

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**Element-Element-Bindungsaktivierungen und  
Carben-Boran-Adduktdarstellungen durch  
vicinale Biscarbenoide**

*Dissertation zur Erlangung*

*des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

**Stephanie Kachel**

Würzburg 2021





**Element-Element-Bindungsaktivierungen  
und  
Carben-Boran-Adduktdarstellungen durch vicinale  
Biscarbenoide**



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Stephanie Kachel**

aus Würzburg

Würzburg 2021



**Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 15. November 2021**

***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:** Prof. Dr. Matthias Lehmann

***Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:* 13. Januar 2022**

***Doktorurkunde ausgehändigt am:* .....**



*Meinen Lieblingmenschen*



„Ein Gelehrter in einem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker, er steht auch vor den Naturvorgängen wie ein Kind vor einer Märchenwelt.“

*Marie Curie*

„Der erste Trunk aus dem Becher der Naturwissenschaften macht atheistisch; aber auf dem Grund des Bechers wartet Gott.“

*Werner Heisenberg*



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden im Zeitraum von April 2017 bis März 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- *Borabicyclo[3.2.0] heptadiene: A Fused Bicyclic Isomer of Borepin*  
Hauke Kelch, Stephanie Kachel, Johannes Wahler, Mehmet Ali Celik, Andreas Stoy, Ivo Krummenacher, Thomas Kramer, Krzysztof Radacki, Holger Braunschweig  
*Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 15387–15391. (Lizenznummer: 5144710857808)
- *Dialumination of unsaturated species with a reactive bis(cyclopentadienyl) dialane*  
Alexander Hofmann, Anna Lamprecht, Oscar F. González-Belman, Rian D. Dewhurst, J. Oscar C. Jiménez-Halla, Stephanie Kachel, Holger Braunschweig  
*Chemical Communications* **2018**, *54*, 1639–1642.
- *Azide-alkyne cycloadditions with an electronically activated alkyne: indole formation via 1-aryl-1,2,3-triazole-derived imino carbenes*  
Stephanie Kachel, Arumugam Jayaraman, Alexander Okorn, Ivo Krummenacher, Regina Drescher, Carina Brunecker, Sonja Fuchs, Merlin Heß, Tom E. Stennett, Holger Braunschweig  
*Chemical Communications* **2021**, *Manuskript akzeptiert.*

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



## Abkürzungsverzeichnis

a	acyclisch
Ad	Adamantyl (Tricyclo[3.3.1.1]decan)
arom.	aromatisch
ASAP	atmospheric solids analysis probe
asym.	asymmetrisch
Äq.	Äquivalent/e
BB	Benzoborol
BdBB	Bromdibenzoborol
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
br	breit
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen
c	cyclisch
CA	Cycloaddition
cAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben
cAAC <sup>Me</sup>	(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5,-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
cAAC <sup>Cy</sup>	(2,6-Diisopropylphenyl)-3-cyclohexyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden
Cat	Catechol (1,2-Dihydroxybenzol)
CCD	charge coupled device
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
COE	Cycloocten
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp <sup>3t</sup>	1,2,4-Tris( <i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl
CuAZAIC	kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
DAA	Diaminoacetylen
DC	Diaminocarben
DCD	<i>Dewar-Chat-Duncanson</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie

Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	2-Dimethylaminopyridin
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan
Dur	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
E	Energie
$E_{pa}$	anodisches Spitzenpotential
$E_{pc}$	kathodisches Spitzenpotential
EI	Elektrophil/e
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii (lat.: und andere)
FBW	<i>Fritsch-Buttenberg-Wiechell</i>
FC/FC <sup>+</sup>	Ferrocen/Ferrocenium
gef.	gefunden
GOF	Goodness of Fit
HG	<i>Hoveyda-Grubbs</i>
HGE	Hauptgruppenelement/e
$h\nu$	photolytische Bedingungen
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	high resolution mass spectrometry
HV	Hochvakuum
IAd	1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden
IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
I <sup>i</sup> Pr	1,3-Bis(isopropyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
L	Neutralligand
LIFDI	liquid injection field desorption ionization
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Multipllett

Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
nbe	Norbornen
NBO	natural bond order
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NICS	nucleus independent chemical shift
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
Pin	Pinakol (2,3-Dimethyl-2,3-butandiol)
Pip	Piperidyl
Py	Pyridin
R	(organischer) Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SIDip	1,3-Bis(2,6-di <i>is</i> opropylphenyl)imidazol
SOMO	singly occupied molecular orbital
t	Triplett
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Ter	2,6-(Diphenylmethyl)-4-( <i>tert</i> -butyl)phenyl
Ter <sup>Mes</sup>	1,3-Di-(2,4,6-Trimethylphenyl)phenyl
Ter <sup>Ph</sup>	<i>m</i> -Terphenyl
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluol
TON	turnover number (katalytische Produktivität)
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar
ÜM	Übergangsmetall/e
WBI	<i>Wiberg</i> Bindungsindex



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Die Substanzklasse der Carbene .....	1
1.2	Carbene – aktueller Stand der Forschung.....	5
1.2.1	Carbene als Liganden an Übergangsmetallen.....	5
1.2.2	Carbene als <i>Lewis</i> -Basen an Hauptgruppenelementen.....	6
1.2.3	Aktivierung kleiner Moleküle.....	10
1.2.4	Acyclische Aminocarbene .....	14
1.3	Acyclische Diaminoacetylene .....	17
1.4	1,3-dipolare Reagenzien .....	26
2	Ergebnisse und Diskussion .....	33
2.1	Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Arylaziden.....	33
2.1.1	Darstellung von 3 <i>H</i> -Indolderivaten .....	33
2.1.2	Darstellung von 1,2,3-Triazolderivaten .....	41
2.1.3	Darstellung neuartiger Stickstoffverbindungen .....	43
2.2	Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Borverbindungen .....	66
2.2.1	Adduktbildung mit halogenierten Borverbindungen .....	66
2.2.2	Reaktivitätsstudien der dargestellten <i>Lewis</i> -Addukte gegenüber Reduktionsmitteln .....	74
2.2.3	Reaktivität des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Borolen.....	78
2.2.4	Darstellung des 1,2-Bis(piperidyl)-2 <i>H</i> -benzoborolium-tetrachloroborats .....	83
2.2.5	Reaktivität von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Borylacetylenen.....	85
2.3	Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber verschiedener Aluminiumorganyle.....	91
2.3.1	Umsetzung mit dem niedervalentem Cp <sup>3t</sup> Al(I) .....	91
2.3.2	Umsetzung mit dem Dialan (Cp <sup>*</sup> AlBr) <sub>2</sub> .....	94
2.3.3	Umsetzung mit dem Cp <sup>3t</sup> -Aluminol .....	97

2.4	Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Übergangsmetallverbindungen.....	101
2.4.1	Umsetzung mit $[W(CO)_6]$ .....	101
2.4.2	Umsetzung mit $[Pt_2(nbe)_2(dmpm)_2]$ .....	107
2.4.3	Umsetzung mit $[RhCl(P^iPr_3)_2]_2$ .....	108
2.4.4	Umsetzung mit Perfluorphenylkupfer .....	110
3	Zusammenfassung.....	115
4	Summary.....	123
5	Experimenteller Teil.....	131
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	131
5.2	Analytik.....	131
5.3	Ausgangsverbindungen .....	133
5.4	Synthese und Charakterisierung .....	134
5.4.1	Umsetzungen mit Arylaziden .....	134
5.4.2	Darstellungen von Boranverbindungen .....	148
5.4.3	Umsetzungen mit Aluminiumorganylen .....	156
5.4.4	Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen.....	157
6	Anhang.....	161
6.1	Verbindungsübersicht .....	161
6.2	Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung .....	165
7	Literaturverzeichnis .....	179

# 1 Einleitung

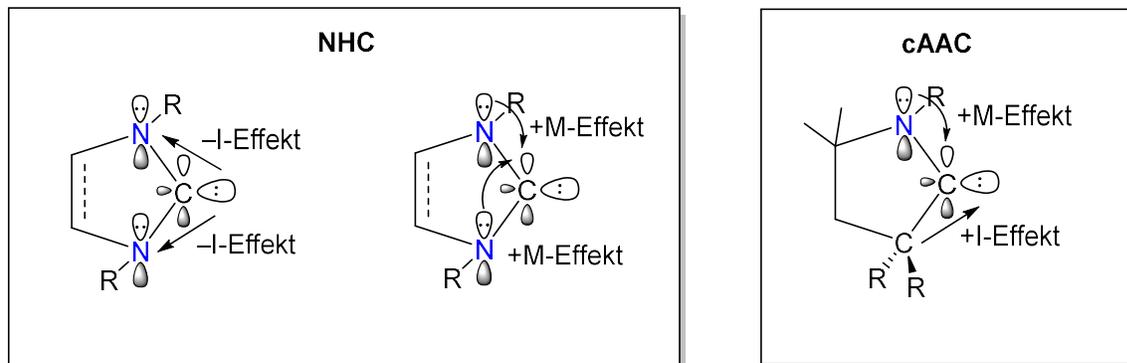
## 1.1 Die Substanzklasse der Carbene

Die Substanzklasse der Carbene zeichnet sich durch ein zentrales Kohlenstoffatom aus, welches nur zwei seiner Valenzelektronen zur Ausbildung von Bindungen zu Nachbaratomen nutzt. Die beiden verbleibenden Valenzelektronen liegen in einem nichtbindenden Zustand vor. Diese Elektronen können spinparallel in zwei unterschiedlichen Molekülorbitalen (Triplettcarben) oder -antiparallel im gleichen Orbital (Singulettcarben) vorliegen (Abbildung 1).<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1:** Veranschaulichung der elektronischen Struktur im Triplett- (links) bzw. Singulettcarben (rechts).

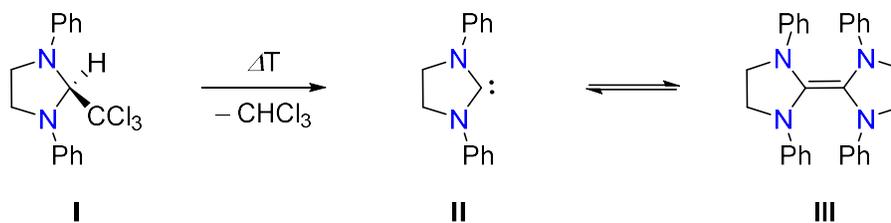
Elektronenziehende Gruppen erhöhen den  $\pi$ -Anteil in Bindungen, wodurch sich der Bindungswinkel verkleinert und der Singulettzustand begünstigt wird, da die Entartung der beiden Triplettorbitale immer mehr aufgehoben wird. Die Stabilität der *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) lässt sich, neben kinetischer Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, hauptsächlich auf die elektronische Stabilisierung durch die beiden Aminsubstituenten am Carbenkohlenstoffatom zurückführen (Abbildung 2). Im Fall der Singulettcarbene kann das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) als  $sp^2$ -hybridisiertes  $\sigma$ -Orbital beschrieben werden. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) weist  $p_{\pi}$ -Orbitalsymmetrie auf. Die beiden Grenzorbitale sind am Carbenkohlenstoffatom lokalisiert. Die elektronische Stabilisierung erfolgt einerseits durch den negativen, induktiven Effekt der benachbarten Stickstoffatome, andererseits durch deren positiven, mesomeren Effekt. Der induktive Effekt, der das  $\sigma$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms beeinflusst, führt zu einer energetischen Stabilisierung des HOMOs. Die mesomere Stabilisierung erfolgt über  $\pi$ -Donation der freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome in das leere  $p_{\pi}$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms (LUMO) und dieses wird somit energetisch angehoben.<sup>[2]</sup>



**Abbildung 2:** Darstellung der elektronischen Stabilisierung des Carbenzentrums in NHCs (links) und cAACs (rechts).<sup>[3]</sup>

Beide elektronischen Effekte tragen zu einer Separierung der Grenzorbitale bei, wodurch der Singulettgrundzustand präferiert wird. Die cyclische Grundstruktur der diskutierten Carbene fixiert zusätzlich die gewinkelte Struktur um das reaktive Carbenzentrum.<sup>[4]</sup> Zwar liefert die Konjugation des  $\pi$ -Systems über das Rückgrat der Imidazoleinheit einen Beitrag zur Stabilisierung des Carbens von etwa  $25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,<sup>[5]</sup> allerdings spielt diese eine untergeordnete Rolle, da auch eine Vielzahl von, im Rückgrat gesättigten, NHCs (z.B. SIMes) bekannt und unter Inertbedingungen stabil sind.<sup>[6]</sup>

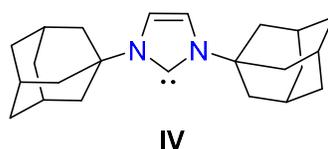
In den frühen 1960ern erfolgte der Durchbruch in der Erforschung der Carbene. *Wanzlick* und Mitarbeiter beschrieben die Darstellung eines stabilen Carbens durch eine thermisch induzierte  $\alpha$ -Eliminierung von Chloroform aus dem Imidazolderivat **I**. Dank der damals gängigen Molgewichtsbestimmung als Nachweismethode konnte *Wanzlick et al.* ein Gleichgewicht zwischen gebildeten Carben **II** und dem Dimer **III** feststellen (Schema 1).<sup>[7]</sup>



**Schema 1:** *Wanzlicks* Vorschlag eines Gleichgewichts zwischen Carben **II** und Dimer **III**.<sup>[7]</sup>

Zu dieser Zeit gelang ihm die Isolierung des Carbens jedoch nicht und weitere Reaktivitätsstudien des Gemisches führten zu Reaktionsprodukten, die ebenfalls direkt aus dem Dimer **III** hätten erhalten werden können. Die Arbeitsgruppen von *Lemal* und *Winberg*

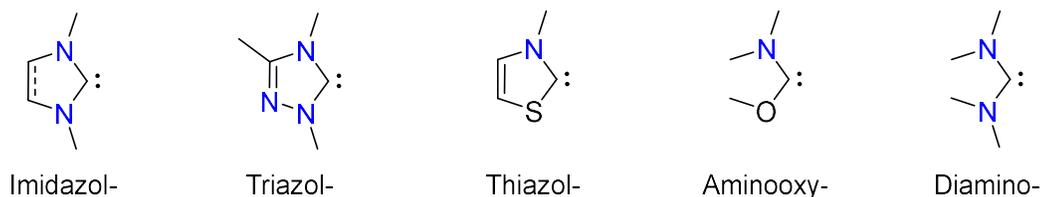
schlossen das durch *Wanzlick* vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen Carben und Dimer aus, indem sie zwei Derivate des Tetraaminoethylens ( $R = \text{Ph}$ ;  $R' = p\text{-Tol}$ ) bei hohen Temperaturen miteinander zur Reaktion brachten. Sie erhielten hierbei jedoch keine gekreuzten, dimeren Produkte.<sup>[8-9]</sup> Im Jahr 1999 konnte die Gruppe um *Denk* den Vorschlag des *Wanzlick*-Gleichgewichts jedoch unterstützen. Aus einer Mischung von je zwei Tetraaminoethylenen ( $R = \text{Me, Et, } i\text{Pr, Ph}$ ;  $R' = \text{Et, } i\text{Pr, Me, } p\text{-Tol}$ ) wurden bei hohen Temperaturen die gewünschten Metatheseprodukte isoliert.<sup>[10]</sup> Letztendlich konnte *Arduengo et al.* das erste, durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte, stabile Carben IAd (**IV**, Ad = Adamantyl) darstellen (Abbildung 3).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 3:** Das erste strukturell charakterisierte, stabile Carben IAd (**IV**).<sup>[11]</sup>

Ausgehend von einem Imidazoliumsalz mit sterisch anspruchsvollen Adamantylsubstituenten an den Aminofunktionen konnte durch Deprotonierung mit Natriumhydrid das korrespondierende Carben IAd (**IV**) erhalten werden. Das Imidazolgrundgerüst von Verbindung **IV** weist einen Winkel von  $102^\circ$  ( $\angle \text{NCN}$ ) um das Carbenzentrum auf. Diese kleinen Valenzwinkel sind charakteristisch für Singulettcarbene.<sup>[12]</sup> Unter inerten Bedingungen ist Verbindung **IV** bis  $240^\circ\text{C}$  stabil und der synthetische Zugang zu Carben **IV** legte den Grundstein für die Darstellung weiterer *N*-heterocyclischer Carbene.<sup>[6, 13-19]</sup> Neben dem Imidazolgrundgerüst lassen sich auch anderweitige Struktur motive, wie z.B. Thiazol- und Oxazolderivate, als Grundgerüst verwenden (Abbildung 4).

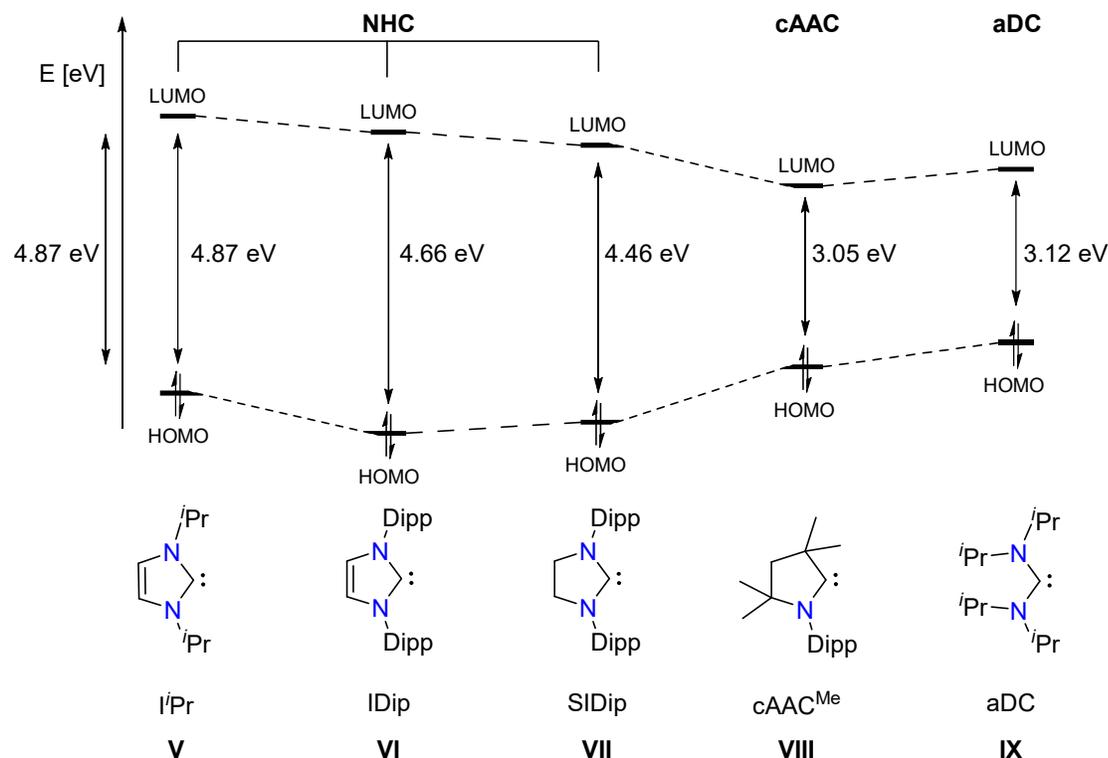
Variationen des Carbenrückgrats



**Abbildung 4:** Übersicht unterschiedlicher Singulettcarbengrundgerüste.

Bei der Verbindungsklasse der cyclischen Alkyl(amino)carbene (cAACs) wird ein elektronegatives,  $\pi$ -donierendes Stickstoffatom durch eine elektropositive Alkylgruppe ersetzt (rechts, Abbildung 2, Seite 2). Die Substitution einer Aminofunktion durch eine Alkylgruppe führt zu einer energetischen Absenkung des LUMOs auf Grund der fehlenden  $\pi$ -Donoreigenschaften. Zusätzlich wird das HOMO durch den positiven induktiven Effekt der  $CR_2$ -Einheit destabilisiert. Die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten von cAACs, gegenüber NHCs, erhöhen sich.<sup>[20-21]</sup>

DFT-Berechnungen zur Bestimmung der energetischen Lage der Grenzorbitale von verschiedenen Carbenen verdeutlichen die Verringerung des HOMO-LUMO-Gaps  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  von NHCs hin zu cAACs (Schema 2).<sup>[21]</sup> Neben den cyclischen Vertretern (NHCs, cAACs) sind auch acyclische Diaminocarbene (aDCs) mit einem kleinen HOMO-LUMO-Gap bekannt.

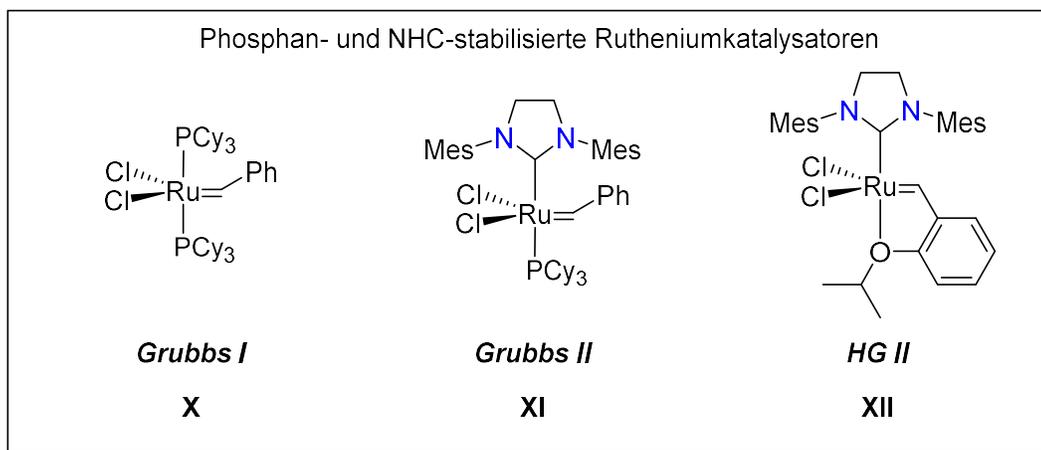


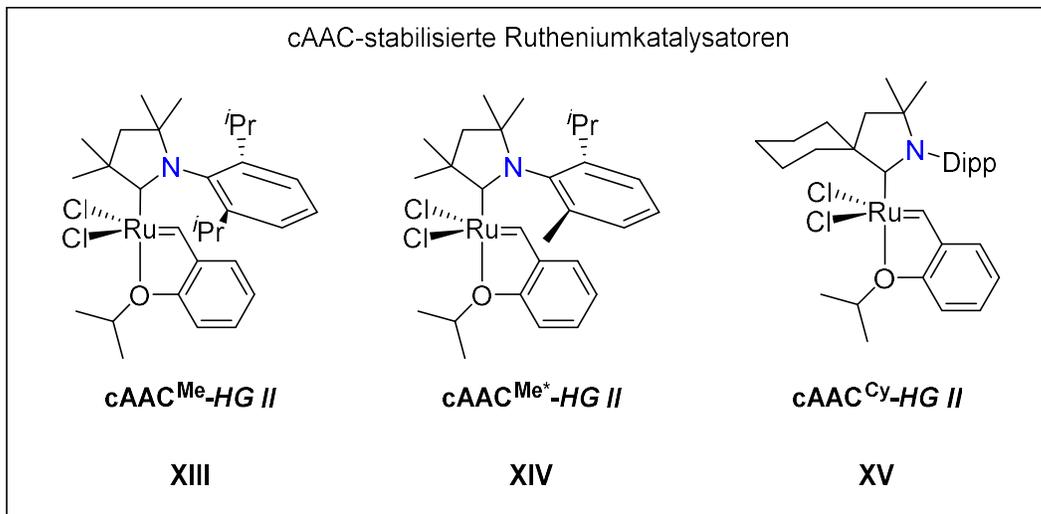
**Schema 2:** Vergleich der energetischen Lage der Grenzorbitale von ausgewählten NHCs (V-VII), cAAC<sup>Me</sup> (VIII) und dem acyclischen Diaminocarben (aDC) ( $iPr_2N$ )<sub>2</sub>C (IX).<sup>[21]</sup>

## 1.2 Carbene – aktueller Stand der Forschung

### 1.2.1 Carbene als Liganden an Übergangsmetallen

Die Olefinmetathese bzw. ihre ständige Verbesserung nehmen eine zentrale Rolle, sowohl in der chemischen Forschung, als auch in der industriellen Anwendung ein. Das Ersetzen der etablierten Phosphanliganden durch NHCs, als Liganden in rutheniumvermittelten Metathesereaktionen, verbesserte die katalytische Wirkung maßgeblich. Im Gegensatz zu dem phosphanstabilisierten Rutheniumkatalysator *Grubbs I* (**X**), sind die NHC-stabilisierten *Grubbs II*- (**XI**) und *Hoveyda-Grubbs II*- (**XII**, *HG II*) Katalysatoren langlebiger, was zu einer höheren katalytischen Produktivität führt (entspr. *turnover numbers* (TON); *Grubbs I*: TON = 28.500; *Grubbs II*: TON = 295.000). Im Jahr 2005 wurde der Einsatz des NHC-stabilisierten Rutheniumkatalysators *Grubbs II* (**XI**) in der Olefinmetathese mit einem Nobelpreis für *Grubbs*, *Chauvin* und *Schrock* ausgezeichnet.<sup>[22-24]</sup> Der Austausch des NHC-Ligandens durch die stärker  $\sigma$ -donierenden cAACs erhöht nochmals die Katalyseaktivität (cAAC<sup>Me\*</sup>-*HG II* (**XIV**): TON = 333.000).<sup>[25]</sup> Neben den klassischen *Grubbs I* bzw. *Grubbs II* und *Hoveyda-Grubbs*- (*HG II*) Katalysatoren (oberer Kasten, Abbildung 5), findet auch eine Auswahl an cAAC-stabilisierten Rutheniumkatalysatoren **XIII-XV** Anwendung in der Olefinmetathese (unterer Kasten, Abbildung 5, Seite 6).<sup>[26-30]</sup>





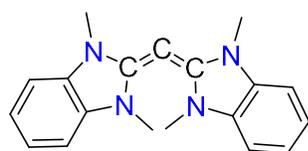
**Abbildung 5:** Rutheniumkatalysatoren **X-XV** für die Olefinmetathese.<sup>[26-30]</sup>

### 1.2.2 Carbene als *Lewis*-Basen an Hauptgruppenelementen

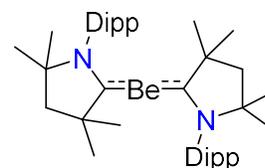
Die Verbindungsklasse der Carbene findet, neben der Koordination an Übergangsmetalle, ebenfalls breite Anwendung in der Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenelementen (HGE).<sup>[31-35]</sup>

Der Arbeitsgruppe um *Bertrand* gelang es 2008, ein Kohlenstoffatom in der Oxidationsstufe 0 in einer Allenkoordination mit  $\angle CCC = 134.8^\circ$  durch NHCs zu stabilisieren (**XVI**, Abbildung 6). Reaktivitätsstudien des Bentallens **XVI** mit  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  konnten den stark donierenden Charakter von Verbindung **XVI** belegen. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen des  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{XVI})]$ -Komplexes zeigen kleinere Wellenzahlen für die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen im Vergleich zu  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexen ( $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{XVI})]$ :  $\tilde{\nu}_{(\text{CO})} = 2014 \text{ cm}^{-1}$ ;  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ :  $\tilde{\nu}_{(\text{CO})} = 2058 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[36]</sup>

2016 konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter erstmals ein s-Block-Metall in der Oxidationsstufe 0 durch die Gegenwart von  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  stabilisieren. Dieser Beryllium(0)-Komplex **XVII** ist das erste Beispiel für einen Donor-Akzeptor-Komplex, bei dem das Metallzentralatom ein Hauptgruppenelement in der Oxidationsstufe 0 ist (**XVII**, Abbildung 6).<sup>[37]</sup>



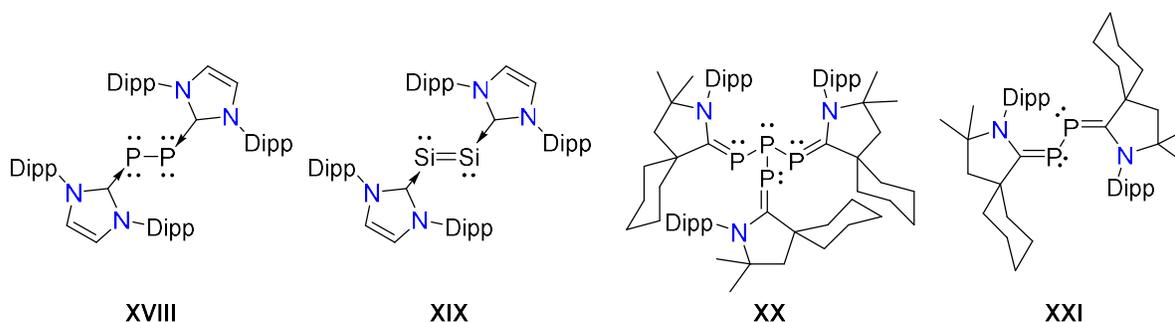
XVI



XVII

**Abbildung 6:** Niedervalente HGE-Verbindungen stabilisiert durch NHCs (Bentallen **XVI**) und cAACs (Beryllium(0)-Komplex **XVII**).<sup>[36-37]</sup>

Neben der Stabilisierung von Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen, lassen sich auch ungewöhnliche Bindungsmodi mit Hilfe der cyclischen Carbene isolieren (Abbildung 7).



XVIII

XIX

XX

XXI

**Abbildung 7:** Stabilisierung von kleinen Molekülen in der Oxidationsstufe 0 mit Hilfe von NHCs (P<sub>2</sub>: **XVIII** und Si<sub>2</sub>: **XIX**) und cAACs (P<sub>4</sub>: **XX** und P<sub>2</sub>: **XXI**).<sup>[38-40]</sup>

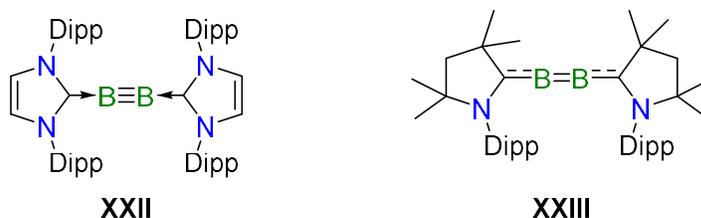
Unter anderem gelang es *Robinson et al.* das Diphosphormolekül, durch Verwendung von NHCs, unter inerten Standardbedingungen zu isolieren (Verbindung **XVIII**).<sup>[41]</sup>

Die Arbeiten der Gruppen um *West* und *Sekiguchi* gewährten den synthetischen Zugang zu Disilenen und Disilinen. Hierbei liegen die Siliciumatome in der Oxidationszahl +2 bzw +1 vor. Die Stabilisierung erfolgt durch sterisch anspruchsvolle Substituenten.<sup>[42-43]</sup> Die Darstellung eines Systems mit Si–Si-Mehrfachbindungen, in dem die Siliciumatome in der Oxidationsstufe 0 vorliegen, gelang jedoch erst unter Verwendung von Carbenen. *Robinson* und Mitarbeiter bedienen sich hierbei des NHCs IDip (**VI**) und konnten durch Reduktion des IDip→SiCl<sub>4</sub> mit der Interkalationsverbindung KC<sub>8</sub> das carbenstabilisierte Disilen **XIX** erhalten. Der Si–Si-Abstand beträgt 2.2294(11) Å und Verbindung **XIX** weist eine transbente Struktur auf ( $\angle\text{CSiSi}$ : 93.37(5)°).<sup>[38]</sup>

Bei der Umsetzung von weißem Phosphor ( $P_4$ ) mit  $cAAC^{cy}$  konnten *Bertrand* und Mitarbeiter zum einen das Trisaddukt **XX** darstellen und zum anderen den  $P_4$ -Tetraeder in  $P_2$ -Einheiten spalten (Verbindung **XXI**).<sup>[39-40]</sup>

Die Stabilisierung einer  $B_2$ -Einheit durch NHCs bzw.  $cAAC$ s konnte die Gruppe um *Braunschweig* erzielen. Das  $IDip_2B_2$  (**XXII**, Abbildung 8) lässt sich durch experimentelle und theoretische Untersuchungen als NHC-stabilisiertes Diborin mit einer  $B\equiv B$ -Dreifachbindung (**XXII**:  $d(B-B) = 1.449(3) \text{ \AA}$ , vgl.  $IDip_2Br_2B_2$ :  $d(B-B) = 1.546 \text{ \AA}$ ) und einer  $C-B$ -Einfachbindung (**XXII**:  $d(C-B) = 1.487(3) \text{ \AA}$ , vgl.  $IDip_2Br_2B_2$ :  $d(C-B) = 1.569 \text{ \AA}$ ) beschreiben. Auch die  $\angle BBC$ -Bindungswinkel mit  $173.0(0)^\circ$  und  $173.3(0)^\circ$  (vgl.  $IDip_2Br_2B_2$ :  $\angle BBC = 128.6^\circ$  und  $132.0^\circ$ ) weisen auf eine annähernd lineare Anordnung der  $CB_2C$ -Einheit hin. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Verbindung **XXII** zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 39 \text{ ppm}$ , die im Gegensatz zu den  $^{11}B$ -NMR-Signalen des Diborans  $IDip_2Br_4B_2$  ( $\delta(^{11}B) = -4.8 \text{ ppm}$ ) und dem Diboren  $IDip_2Br_2B_2$  ( $\delta(^{11}B) = 20 \text{ ppm}$ ), ins tiefe Feld verschoben ist. Dies lässt sich durch die Entschirmung der Boratome und die Verringerung der Koordinationszahl am Borzentrum erklären.<sup>[44]</sup>

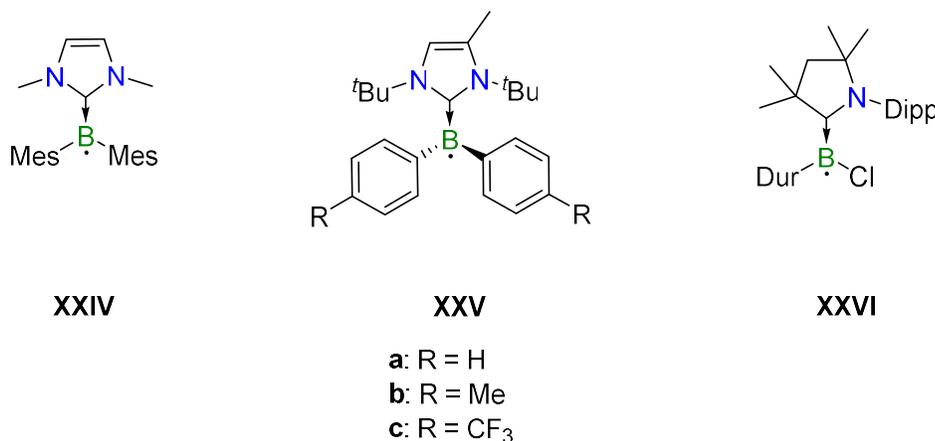
Im Gegensatz dazu sind die Bindungsverhältnisse in der  $cAAC$ -stabilisierten  $B_2$ -Spezies **XXIII** gänzlich unterschiedlich. Die ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des  $cAAC^{Me}$  führt zu einer Delokalisation der Valenzelektronen über die  $CB_2C$ -Einheit. Die Analyse der röntgenkristallographischen Daten von Verbindung **XXIII** zeigt eine lokalisierte  $B=B$ -Doppelbindung mit  $1.489(2) \text{ \AA}$  und  $C\equiv B$ -Bindungen ( $1.459(2) \text{ \AA}$ ) mit partiellen Doppelbindungscharakter auf. Dieses Strukturmotiv entspricht einem cumulenartigen System und das  $cAAC^{Me_2}B_2$  (**XXIII**) weist ebenfalls eine annähernd lineare Anordnung der  $CB_2C$ -Einheit auf ( $\angle BBC$ :  $174.6(1)^\circ$  und  $174.3(1)^\circ$ , Abbildung 8).<sup>[45]</sup>



**Abbildung 8:** Gegenüberstellung des  $IDip_2B_2$  (**XXII**) und des Diboracumulens **XXIII**.<sup>[44-45]</sup>

Neben der Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenelementen, finden NHCs und  $cAAC$ s Anwendung in der Stabilisierung von radikalischen Hauptgruppenelementverbindungen. Die Gruppen um *Lacôte* und *Curran* konnten persistente NHC-stabilisierte

Borylradikale als Intermediate der Wasserstoffabstraktion von NHC-Boranverbindungen erhalten. Diese radikalischen Zwischenstufen wurden mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>[46-54]</sup> 2009 konnte *Gabbaï* ein IMe-stabilisiertes BMe<sub>2</sub>-Radikal (**XXIV**) via ESR-Spektroskopie ( $a(^{11}\text{B}) = 7.90 \text{ G}$ ) charakterisieren (Abbildung 9).<sup>[55]</sup>



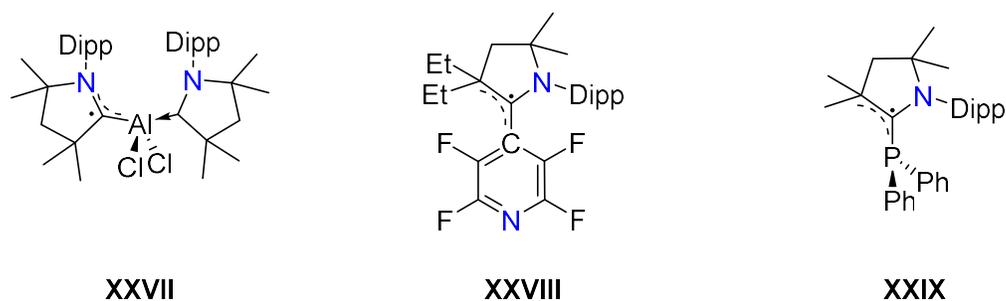
**Abbildung 9:** NHC-stabilisierte Borylradikale **XXIV** und **XXVa-c**, sowie das cAAC-stabilisierte Borylradikal **XXVI**.<sup>[55-57]</sup>

Der erste strukturelle Nachweis eines NHC-stabilisierten Borylradikals gelang *Tamm et al.* im Jahr 2017. Die Struktur im Festkörper der Verbindung **XXVc** zeigt eine orthogonale Anordnung des Carbens zur BAr<sub>2</sub>-Einheit. Im Zuge dessen kann keine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Boryl- und Carbeneinheit ausgebildet werden, wodurch das ungepaarte Valenzelektron am Borzentrum lokalisiert ist. Dies belegen DFT-Berechnungen von Verbindung **XXVc**, da das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO, *singly occupied molecular orbital*) fast ausschließlich an der BAr<sub>2</sub>-Einheit anzufinden ist. Mittels ESR-Spektroskopie der Verbindungen **XXVa-c** konnte eine starke Hyperfeinkopplung mit dem Boratom detektiert werden ( $a(^{11}\text{B}) = 8.0\text{--}8.5 \text{ G}$ ,  $a(^{10}\text{B}) = 2.0\text{--}2.4 \text{ G}$ , ähnliche Größenordnung wie in **XXIV**). Die geringe Hyperfeinkopplung zu den Stickstoffatomen des Carbenliganden kann jedoch vernachlässigt werden. Somit werden die Verbindungen **XXVa-c** zweifelsfrei als NHC-stabilisierte Borylradikale beschrieben (Mitte, Abbildung 9).<sup>[56]</sup>

Auch der Einsatz von cyclischen Alkyl(amino)carbenen führt zu persistenten Hauptgruppen-elementradikalen. 2014 konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter, durch Reduktion von cAAC-Halogenboranaddukten, neutrale, cAAC-stabilisierte Borylradikale darstellen. Die Verbindung **XXVI** wurde ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (rechts, Abbildung 9). Die ClBDur- und cAAC-Einheit liegen coplanar vor. ESR-Experimente und DFT-Berechnungen von Verbindung **XXVI** konnten eine Delokalisation der Spindichte über den Carbenliganden

feststellen ( $a(^{14}\text{N}) = 19 \text{ G}$ ). Dies lässt sich auf die stärkere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der cAACs, gegenüber NHCs, zurückführen.<sup>[67]</sup>

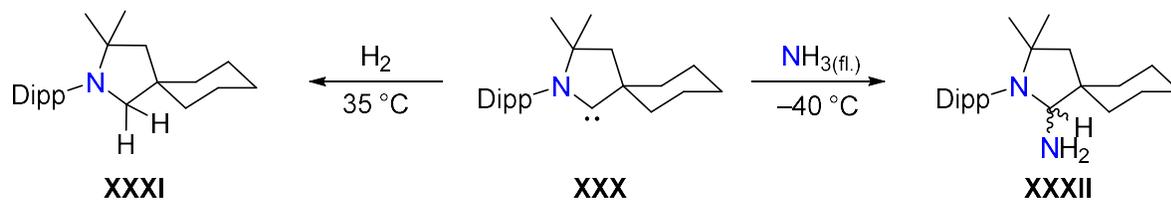
Weitere Hauptgruppenelementradikale wurden in der Gegenwart von cyclischen Alkyl(amino)carbenen stabilisiert. Die Gruppe um *Roesky* konnte 2017 das cAAC-stabilisierte  $\text{AlCl}_2$ -Radikal **XXVII** isolieren ( $a(^{27}\text{Al}) = 12.5 \text{ G}$ ,  $a(2\cdot^{35,37}\text{Cl}) = 1.9 \text{ G}$ ,  $a(2\cdot^{14}\text{N}) = 0.25 \text{ G}$ ).<sup>[58]</sup> Neben Verbindung **XXVII** stellten die Arbeitsgruppen um *Bertrand* und *Alcarazo* cAAC-stabilisierte Elementradikale der vierten (**XXVIII**,  $a(^{14}\text{N}) = 6.0\text{--}12.4 \text{ G}$ ,  $a(^{19}\text{F}) = 10.2\text{--}14.3 \text{ G}$ ) und fünften Hauptgruppe (**XXIX**,  $a(^{31}\text{P}) = 18.0 \text{ G}$ ,  $a(^{14}\text{N}) = 6.12 \text{ G}$ ) dar (Abbildung 10).<sup>[59-60]</sup> In allen Verbindungen konnten quantenchemische Berechnungen zur Dichtefunktionaltheorie eine Delokalisation der Spindichte über die cAAC-Einheit feststellen.



**Abbildung 10:** Auswahl von persistenten HGE-Radikalen der Gruppen 13, 14 und 15.<sup>[58-60]</sup>

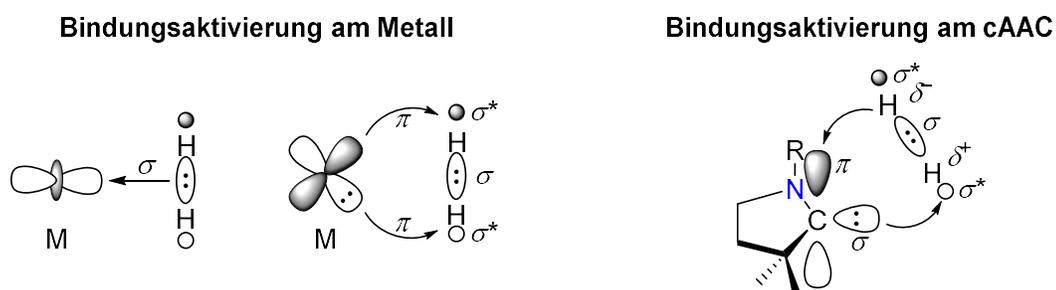
### 1.2.3 Aktivierung kleiner Moleküle

Eine weitere metallomimetische Eigenschaft der Carbene stellt die Aktivierung von Element-Elementbindungen dar. Insbesondere die Aktivierung kleiner Moleküle, wie Diwasserstoff und Ammoniak, kann durch cAACs realisiert werden. Die Gruppe um *Bertrand* konnte erstmals 2007 die Spaltung der Bindung im Diwasserstoffmolekül und der Wasserstoff-Stickstoffbindung im Ammoniak mittels  $\text{cAAC}^{\text{Cy}}$  (**XXX**) durchführen (Schema 3).<sup>[61]</sup>



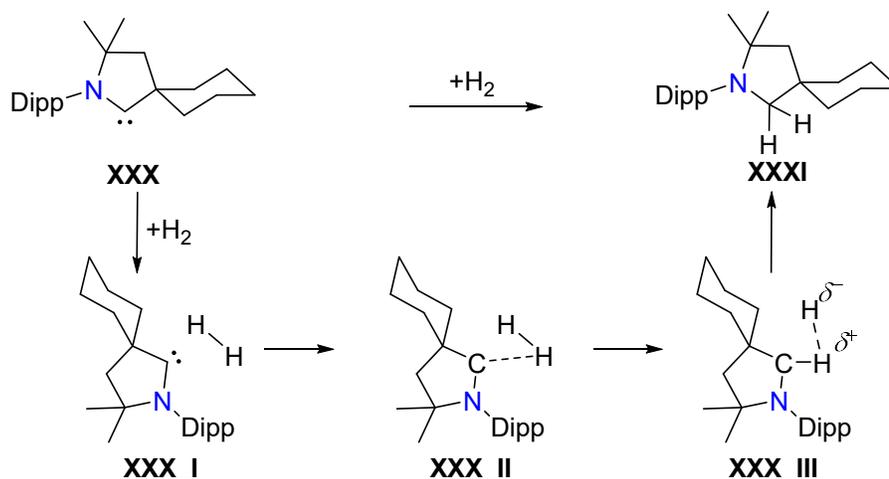
**Schema 3:**  $\text{cAAC}^{\text{Cy}}$  (**XXX**) aktiviert  $\text{H}_2$  unter milden Bedingungen (links, **XXXI**) und spaltet flüssigen Ammoniak unter 0 °C (rechts, **XXXII**).<sup>[61]</sup>

Die Aktivierung der Wasserstoff-Wasserstoffbindung erfolgt über die Schwächung des bindenden  $\sigma$ -Orbitals durch die Population des antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitals des  $\text{H}_2$ -Moleküls. Im Falle der Übergangsmetallvermittelten  $\text{H}_2$ -Aktivierung kann die Reaktion mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* (DCD-Modell) erklärt werden: Das bindende  $\sigma$ -Orbital des Diwasserstoffs wechselwirkt mit einem symmetrieeigneten, vakanten Orbital des Übergangsmetalls und die Wasserstoff-Wasserstoffbindung wird dadurch geschwächt ( $\sigma$ -Hinbindung). Wenn begleitend dazu, die  $\pi$ -Rückbindung des Übergangsmetalls in das antibindende  $\sigma^*$ -Orbital des Diwasserstoffs ausreicht, um die  $\text{H}_2$ -Bindung zu spalten, erfolgt eine homolytische Bindungsspaltung mit der Ausbildung eines Diwasserstoffkomplexes (links, Abbildung 11).<sup>[62]</sup> Neben der homolytischen  $\text{H}_2$ -Bindungsspaltung durch Übergangsmetallkomplexe, existiert ebenfalls die heterolytische  $\text{H}_2$ -Bindungsspaltung, die bei der Aktivierung durch Singulettcarbene beobachtet wird (rechts, Abbildung 11). Die Spaltung des Diwasserstoffs erfolgt hierbei durch eine Ladungstrennung, in Proton ( $\text{H}^+$ ) und Hydrid ( $\text{H}^-$ ).



**Abbildung 11:** Die metall- (links) und carbenvermittelte (rechts)  $\text{H}_2$ -Bindungsaktivierung.

Bei der Bindungsaktivierung des  $\text{H}_2$ -Moleküls an ein Singulettcarben (Schema 4) erfolgt, nach Annäherung der beiden Moleküle (**XXX\_I**), eine Wechselwirkung zwischen dem besetzten  $\sigma$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms und dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital des Diwasserstoffs (**XXX\_II**). Die Population des antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitals hat die Aufweitung der Wasserstoff-Wasserstoffbindung zur Folge. Die Bindung wird geschwächt und es erfolgt eine Ladungstrennung im  $\text{H}_2$ -Molekül unter Ausbildung einer Carbenkohlenstoff-Wasserstoffbindung (**XXX\_III**). Das partiell negativ geladene Wasserstoffatom knüpft über einen Hydridtransfer eine zweite Kohlenstoff-Wasserstoffbindung.<sup>[61]</sup>



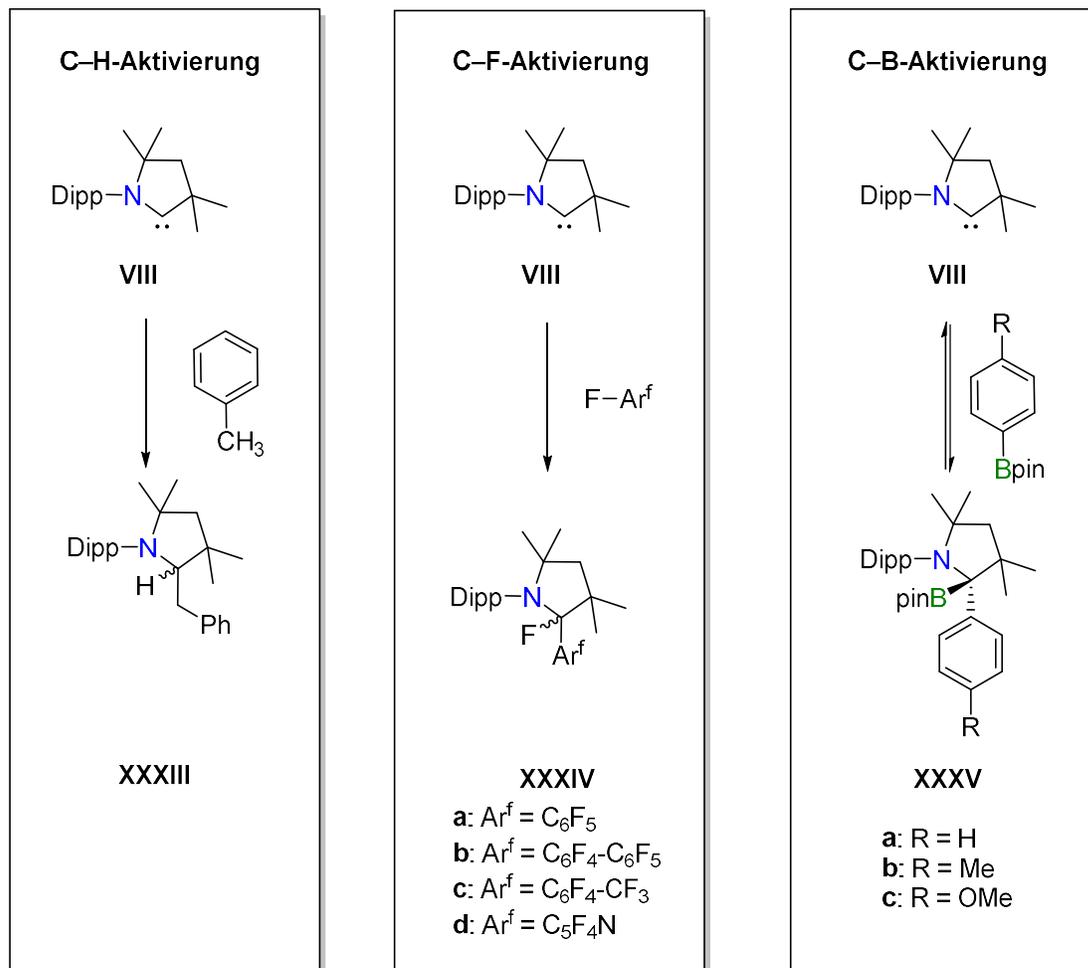
**Schema 4:** Mechanismus der Bindungsspaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls durch cAAC<sup>Cy</sup>.<sup>[61]</sup>

Trotz der vergleichbaren H–H- und N–H-Bindungsdissoziationsenergien (BDE), resultiert die Umsetzung von NH<sub>3</sub> mit Übergangsmetallkomplexen, aufgrund der Elektrophilie des Metalls, in der Regel eher in „Werner-typischen“ Amminkomplexen.<sup>[63-65]</sup> Bei der Umsetzung mit cyclischen Alkyl(amino)carbenen erfolgt jedoch eine Schwächung der N–H-Bindung und die Aktivierung läuft ebenfalls heterolytisch ab.<sup>[61]</sup>

Die zuvor genannten Beispiele sind nicht die einzigen Element-Wasserstoffbindungen, die durch Singulettcarbene gespalten werden können. *Turner et al.* veröffentlichte, neben der intramolekularen (Angriff des Carbenkohlenstoffatoms an das Isopropylproton (Dipp) unter Ausbildung eines Tricyclus), auch intermolekulare C–H-Aktivierungen durch cAAC<sup>Me</sup> (**VIII**). Diese Aktivierung von Verbindung **VIII** kann an einer Vielzahl von sp-, sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenwasserstoffverbindungen beobachtet werden. Exemplarisch wird die Umsetzung von cAAC<sup>Me</sup> in Toluol betrachtet, die zu Verbindung **XXXIII** führt (links, Schema 5).<sup>[66]</sup> Weitere Spaltungsreaktionen von Element-Wasserstoffbindungen wurden durch die Arbeitsgruppe um *Bertrand* 2010 vorgestellt. Die Aktivierung bzw. Spaltung der Si–H-Bindung in Silanen, der B–H-Bindung des Pinakol- bzw. Catecholborans und der P–H-Bindung in Phosphanen konnten durch SIDip und cAAC<sup>Cy</sup> realisiert werden.<sup>[67]</sup>

Neben den Insertionen von SIDip und cAAC<sup>Cy</sup> in Element-Wasserstoffbindungen konnten auch Element-Kohlenstoffbindungen wie C–F und C–B, mittels Singulettcarbenen aktiviert werden ( $BDE_{(C-F)} = 105.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $BDE_{(C-B)} = 84.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die Arbeiten von *Roesky* und Mitarbeitern zeigten, dass es möglich ist, die C–F-Bindung perfluorierter aromatischer Verbindungen durch Silylene zu aktivieren.<sup>[68]</sup> Einige Jahre später gelang es *Turner et al.*

diese Bindungsaktivierungsreaktion auch auf  $cAAC^{Me}$  zu erweitern und die Arbeitsgruppe konnte die Verbindungen **XXXIVa-d** isolieren (mitte, Schema 5).<sup>[66]</sup> Weitere Umsetzungen von  $cAAC^{Me}$  mit Arylboronsäureestern führen zu den Reaktionsprodukten **XXXVa-c**. Die C–B-Bindungsspaltung erfolgt reversibel und demzufolge ist die Anwendung dieser Reaktion in organokatalytischen Arylierungsreaktionen denkbar (rechts, Schema 5).<sup>[69]</sup>

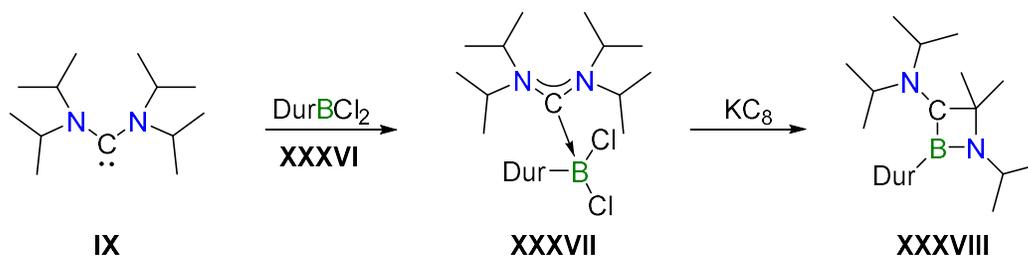


**Schema 5:** Übersicht der Aktivierungsreaktionen durch  $cAAC^{Me}$  (**VIII**).

### 1.2.4 Acyclische Aminocarbene

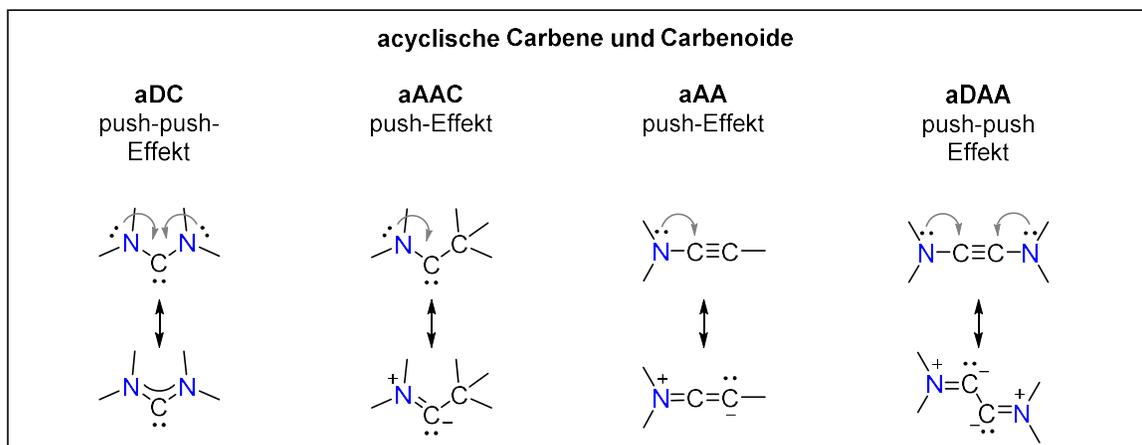
Neben den cyclischen Vertretern, wie NHCs und cAACs, können auch offenkettige Singulettcarbene dargestellt werden. Einige Jahre nach der Veröffentlichung des ersten NHCs IAd (**IV**) durch *Arduengo et al.*,<sup>[11]</sup> gelang es *Alders* und Mitarbeiter das erste acyclische Diaminocarbon (aDC) in Form des  $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{C}$  (**IX**) zu isolieren.<sup>[18]</sup> Die aDCs finden ebenfalls Anwendung als starke  $\sigma$ -donierende Liganden in der Übergangsmetallvermittelten Katalyse ( $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{C}$  (**IX**):  $E_{\text{HOMO}} = -3.56$  eV, vgl.  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ :  $E_{\text{HOMO}} = -4.39$  eV).<sup>[70-78]</sup> Die DFT-berechneten Energielagen der Grenzorbitale und die daraus resultierende Energielücke ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) der ausgewählten heterocyclischen und acyclischen Carbene verdeutlicht die starken  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des aDCs **IX** (Kapitel 1.1, Schema 2, Seite 4).<sup>[79]</sup> Neben der Verwendung in der Katalyse,<sup>[75]</sup> werden aDCs für die Aktivierung von kleinen Molekülen (CO)<sup>[80]</sup> und in Kupplungsreaktionen (Dimerisierung von Nitrilyliden) eingesetzt.<sup>[81]</sup>

*Braunschweig* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Darstellung von neuartigen Spezies, wie Diborenen, Diborinen und Diboracumulenen, durch Reduktionsreaktionen von carbenstabilisierten Boranen ermöglicht wurde.<sup>[44-45]</sup> Weitere Reaktivitätsstudien von *Bertrand et al.* auf dem Gebiet der carbenstabilisierten Borane, zeigten die Darstellung von Borylenen und Borylanionen.<sup>[82-84]</sup> Diese Ergebnisse als Motivation, folgte 2015 die Umsetzung des aDCs  $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{C}$  (**IX**) mit unterschiedlichen Aryldihalogenboranen  $\text{RBX}_2$  (R = Dur, Mes, X = Cl, Br). Die Reaktion des acyclischen Aminocarbens **IX** mit  $\text{DurBCl}_2$  (**XXXVI**) sei exemplarisch dargestellt (Schema 6). Das im ersten Schritt dargestellte aDC-Boranaddukt **XXXVII** kann unter reduktiven Bedingungen zu dem neuartigen, luftstabilen 1,2-Azaboretidin **XXXVIII** umgewandelt werden. Die reduktive Umwandlung erfolgt, laut DFT-Berechnungen, über eine reaktive Borylenspezies. Diese wandelt sich nach einer 1,2-N $^i$ Pr<sub>2</sub>-Migration mit C–H-Aktivierung und anschließendem Ringschluss in das heterocyclische 1,2-Azaboretidin um.<sup>[85]</sup>



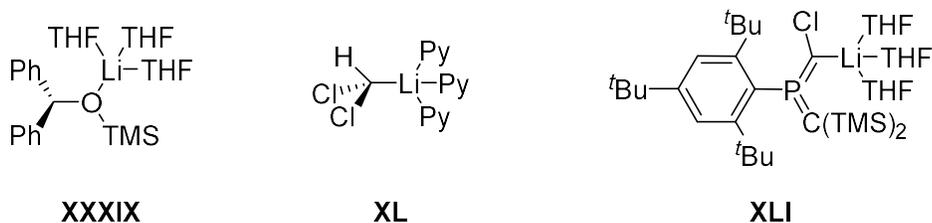
**Schema 6:** Darstellung des aDC-Boranaddukts **XXXVII** und des 1,2-Azaboretidins **XXXVIII**.<sup>[85]</sup>

Die Einführung eines neutralen Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am Carbenkohlenstoffatom der aDCs resultiert in acyclische Alkyl- bzw. Arylaminocarbenen (aAACs). Der push-Effekt ist hierbei nur noch monofunktional vertreten und führt zu einer Verringerung der elektronischen Stabilisierung innerhalb der aAACs (Abbildung 12). Diese sind für mehrere Stunden bis Tage in Lösung bei Raumtemperatur stabil, zersetzen sich jedoch auf längere Zeit durch intramolekulare C–H-Aktivierungsprozesse.<sup>[86-87]</sup>



**Abbildung 12:** Mögliche Resonanzstrukturen der acyclischen Aminocarbenen.<sup>[87]</sup>

Bevor lagerfähige Carbene dargestellt werden konnten, wurden diese *in situ* erzeugt. Den Grundbaustein der Arbeiten auf dem Gebiet der carbenoiden Spezies legten *Closs* und *Moss*.<sup>[88]</sup> Die röntgenkristallographische Charakterisierung von Carbenoiden gelang in den neunziger Jahren der Gruppe um *Boche* in Form des Carbenoids **XXXIX** und dem vinylischen Carbenoid **XL**.<sup>[89-90]</sup> Das zu dieser Zeit thermisch stabilste Methylen-Phosphoranyliden-Carbenoid **XLI** konnte *Niecke et al.* isolieren (Abbildung 13).<sup>[91]</sup>



**Abbildung 13:** Strukturell charakterisierte Carbenoide **XXXIX-XLI**.<sup>[89-91]</sup>

Anwendung finden Lithium-Carbenoide beispielsweise in Bor-Wasserstoffbindungsaktivierungsreaktionen, in Dehydrokupplungsreaktionen von sekundären Phosphinen und in der Funktionalisierung von Alkenen.<sup>[92-100]</sup>

Eine weitere Klasse carbenoider Verbindungen stellen Aminoacetylene bzw. Ynamine mit dem  $R_2N-C\equiv C$ -Strukturmuster dar (aAA, Abbildung 12). Diese Ynamine weisen einen Stickstoffsubstituenten an der Acetyleneinheit auf und können als acyclische Aminoacetylene (aAA) bezeichnet werden. Die aAAs wurden erstmals 1964 von *Viehe* und Mitarbeitern systematisch untersucht.<sup>[101-102]</sup> Ynamine sind Verbindungen nukleophiler Art und die Konjugation des freien Elektronenpaares des benachbarten Stickstoffatoms in die Kohlenstoff-Kohlenstoffdreifachbindung erzeugt die intramolekulare, carbenoide Spezies. Die Reaktivität respektive Stabilität der Ynamine lässt sich durch elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom regulieren. Die Klasse der weniger nukleophilen, elektronenärmeren Ynamine mit Amid-, Imid-,<sup>[103]</sup> Sulfonamid-<sup>[104]</sup> bzw. Hydrazidsubstituenten<sup>[105]</sup> werden als Ynamide bezeichnet.

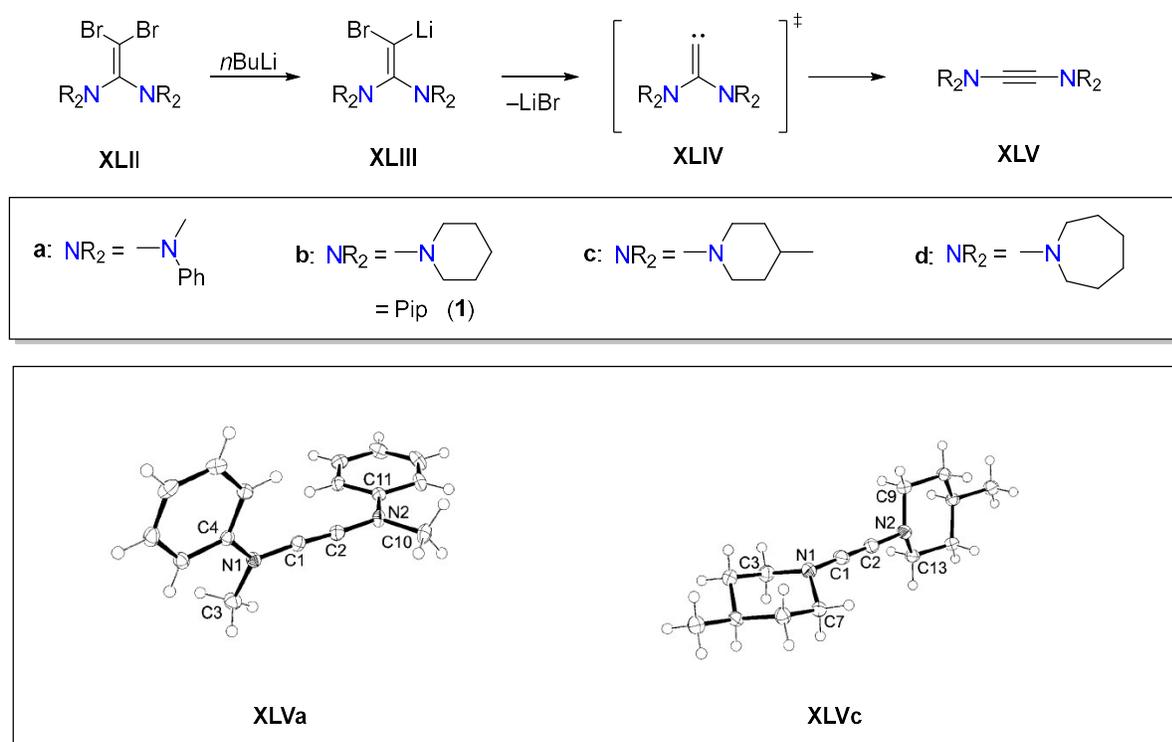
Die vicinale Einführung einer zweiten Aminfunktion an die Kohlenstoff-Kohlenstoffdreifachbindung führt zu den sogenannten acyclischen Diaminoacetylenen (aDAA,  $R_2N-C\equiv C-NR_2$ , Abbildung 12). Die aDAAs verhalten sich analog zu den aAAs und der carbenoide Charakter äußert sich im Wesentlichen durch eine nukleophile Reaktivität, der in diesem Fall jedoch bifunktional vertreten ist.

Die Verbindungsklasse der aDAAs wird im Folgendem, am Beispiel des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**), genauer untersucht.

### 1.3 Acyclische Diaminoacetylene

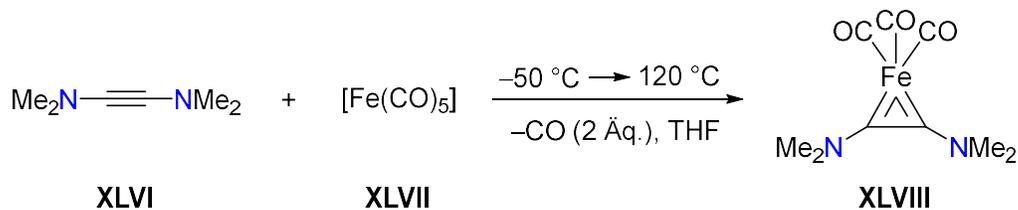
Schon in den frühen 1970ern konnten die Forschungsgruppen um *Viehe* und *Duhamel* erste Vertreter der acyclischen Diaminoacetylene (aDAA) isolieren.<sup>[106-107]</sup> Diese erfuhren jedoch lange Zeit wenig Beachtung, da die Darstellung aufwendig und die erhaltenen Produkte nicht lagerfähig waren. Erst 2010 wurde ein praktikabler, synthetischer Zugang zu den aDAAs entdeckt. *Tamm et al.* entwickelte eine allgemein anwendbare Syntheseroute zu dieser Substanzklasse, wobei die Möglichkeit zur Variation der Substituenten des Amins von zentraler Bedeutung bei der Syntheseplanung war.

Ausgehend von den dibromierten Vinyldiaminen **XLIIa-d** werden durch Umsetzung mit *n*BuLi die Halogenmetallvinylamine **XLIIIa-d** gebildet. Die anschließende Salzeliminierung bildet ein Intermediat, welches in der Lage ist, eine *Fritsch-Buttenberg-Wiechell*-Umlagerung (FBW) einzugehen. Hierbei erfolgt die Bildung der gewünschten Diaminoacetylene **XLVa-d** selektiv und in hohen Ausbeuten, ausgehend von den vinylischen Carbenoiden **XLIVa-d** (Schema 7).<sup>[108-110]</sup> Der Arbeitsgruppe um *Tamm* gelang es erstmals, die acyclischen Diaminoacetylene in Form der Verbindungen **XLVa/c** im Festkörper nachzuweisen. DFT-Berechnungen auf dem *B3LYP/6-31+G\**-Theorieniveau für das hypothetische Diaminoacetylen  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$  zeigen, dass die planare Anordnung ( $D_{\infty h}$ ) der Verbindung um  $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler als das  $C_2$ -symmetrische Konformer ist.<sup>[111]</sup> Die theoretischen Erkenntnisse werden durch die Strukturen von **XLVa/c** im Festkörper bestätigt. Die Substituenten der Aminfunktionen nehmen eine eher gestaffelte Konformation um die Dreifachbindung ein. Der Torsionswinkel um die beiden  $\text{NR}_2$ -Fragmente beträgt  $77.1^\circ$  für Verbindung **XLVa** (vgl. **XLVc**:  $78.5^\circ$ ). Die Torsionswinkel unterscheiden sich nur gering von einer orthogonalen Anordnung. Diese Abweichung ist wohl auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen. Die Diaminoacetylene **XLVa/c** weisen einen erwarteten, linearen Aufbau der zentralen Einheit auf ( $\angle\text{NCC}$  (**XLVa**):  $174.10(9)^\circ/176.28(9)^\circ$ ;  $\angle\text{NCC}$  (**XLVc**):  $177.87(14)^\circ/173.92(14)^\circ$ ).<sup>[112]</sup>



**Schema 7:** Darstellung der Diaminoacetylene **XLVa-d** nach Tamm (oben) und die Kristallstrukturen von **XLVa** und **XLVc** zur Verdeutlichung der orthogonalen Anordnung der  $\text{NC}_3$ -Ebenen zueinander (unten, reprinted (adapted) with permission from M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804. Copyright 2021 John Wiley and Sons, Lizenznummer: 5144700996048).<sup>[112]</sup>

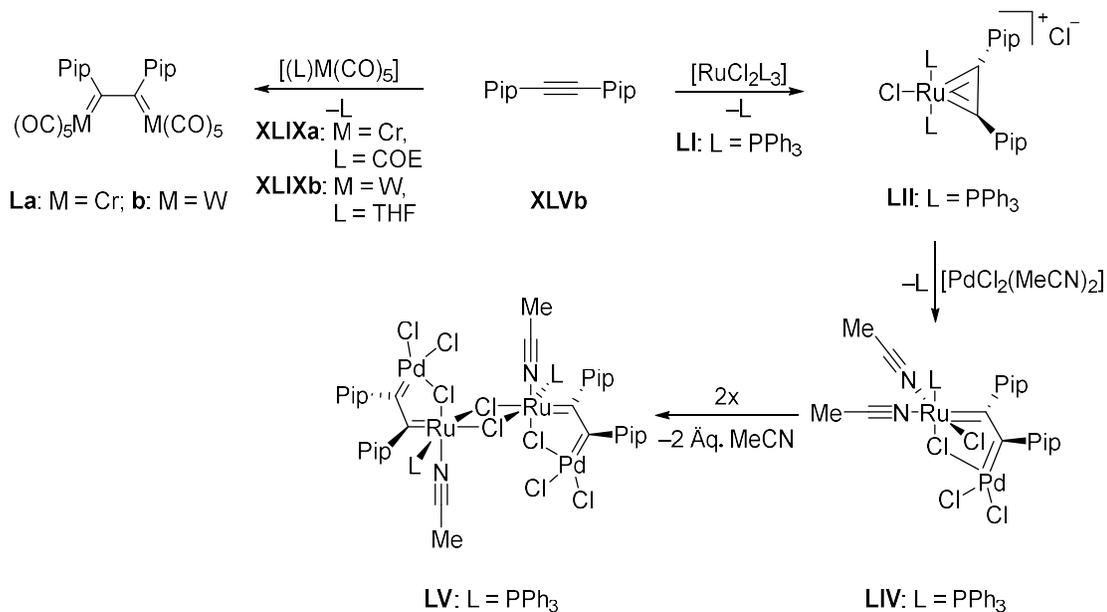
Die Untersuchungen von freien acyclischen Diaminoacetylenen aDAAs in der Komplexchemie erfuhr bislang kein großes Interesse. Erst Anfang der Zweitausender stellte *Filippou et al.* den ersten Metallkomplex eines aDAAs dar. Die Umsetzung von Bis(dimethylamino)acetylen (**XLVI**) mit Eisenpentacarbonyl (**XLVII**) resultiert in der Darstellung des neuartigen Ferrirenkomplexes **XLVIII** (Schema 8).<sup>[113]</sup>



**Schema 8:** Darstellung des  $[(\eta^2\text{-Me}_2\text{NC}=\text{CNMe}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Komplexes (**XLVIII**).<sup>[113]</sup>

In den darauffolgenden Jahren konnte durch Arbeiten der Gruppe um *Tamm* die Reaktivität der Diaminoacetylene, insbesondere des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**XLVb**) gegenüber

Übergangsmetallkomplexen genauer untersucht und neuartige Verbindungen hergestellt werden. Die Umsetzung von Verbindung **XLVb** mit Carbonylkomplexen der Übergangsmetalle Chrom (**XLIXa**) und Wolfram (**XLIXb**) führt zu homobimetallischen Komplexen **La/b** (oben links, Schema 9). Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **La/b** zeigen, dass die ausgebildeten Metall-Kohlenstoffbindungen im erwarteten Bereich von  $M-C_{\text{Carben}}$ -Bindungen liegen (**La**:  $d(\text{Cr}-C_{\text{Carben}}) = 2.167(2)/2.208(2) \text{ \AA}$ , **Lb**:  $d(\text{W}-C_{\text{Carben}}) = 2.167(2)/2.208(2) \text{ \AA}$ ,<sup>[114]</sup> *Fischer*-Komplex  $[(\text{CO})_5\text{CrCNET}_2]_2$ :  $d(\text{Cr}-C_{\text{Carben}}) = 2.190(7) \text{ \AA}$ ).<sup>[115]</sup> Die  $\pi$ -Akzeptorliganden (CO) fördern eine *low-spin* Konfiguration des Metalls, so wie die  $\pi$ -Donorsubstituenten (Pip) am Carbenkohlenstoffatom einen Singulettzustand des Carbenkohlenstoffatoms begünstigen. Beide Faktoren sprechen, neben den  $M-C_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen, für eine Ausbildung von Metallkomplexen **La/b** nach Art der *Fischer*-Carben-Komplexe.



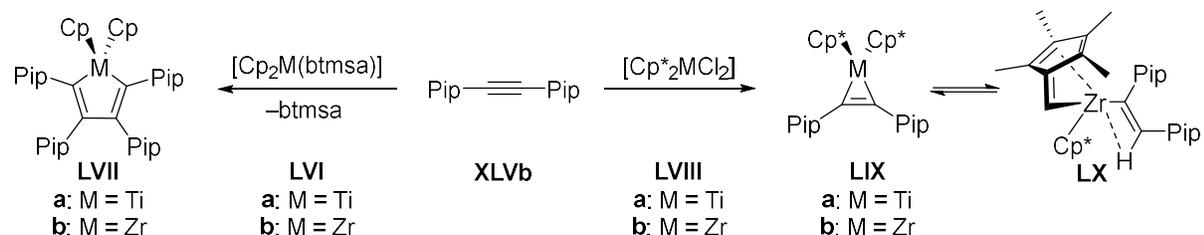
**Schema 9**: Oben links: Bildung der homobimetallischen Diaminodicarbenkomplexe **La/b**. Rechts: Darstellung des monometallischen Diaminoacetylen- **LII** und des heterobimetallischen Diaminodicarbenkomplexes **LIV**.<sup>[114]</sup>

Die Reaktion des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**LI**) erzeugt den cyclischen Rutheniumkomplex **LII**. Das Kation kann als 16-Valenzelektronenkomplex mit Bis(piperidyl)acetylen als Chelatligand angesehen werden. Unter der Annahme, dass der Rutheniumkomplex **LII** als Ausgangsmaterial für die Herstellung von heterobimetallischen Komplexen dienen könnte, wurde Verbindung **LII** mit  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  umgesetzt. Die Reaktion mit 1.5 Äquivalenten des Palladiumkomplexes führt zu dem heterobimetallischen Ruthenium-

palladiumkomplex **LIV**, der sich über eine Dimerisierungsreaktion zu Verbindung **LV** umlagert (rechts, Schema 9).

In beiden Reaktivitätsstudien fungiert das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen als Vierelektronendonorligand. Im Fall der Verbindungen **La/b** als verbrückender Bis(aminocarben)ligand, im Fall des monometallischen Rutheniumalkinokomplexes **LII** als  $2\sigma,2\pi$ -Elektronendonor.<sup>[114]</sup>

In weiteren Reaktionen des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens gegenüber Alkinokomplexen der Gruppe 4, wie z.B.  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{btmsa})]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  (**LVIIa**),  $\text{Zr}$  (**LVIIb**),  $\text{btmsa} = \text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{-acetylen}$ ) konnte die Ausbildung von Metallacyclopentadienen **LVIIa/b** beobachtet werden (links, Schema 10).<sup>[116]</sup> Die Darstellung erfolgt über ein Metallacyclopropen-Intermediat (vgl. **LIX**). Mit einem weiteren Äquivalent des Acetylens kann ein Bis( $\eta^2$ -acetylen)metallocen-Komplex dargestellt werden, der jedoch sofort über eine oxidative Additionsreaktion zu den Metallacyclopentadienen **LVIIa/b** reagiert.

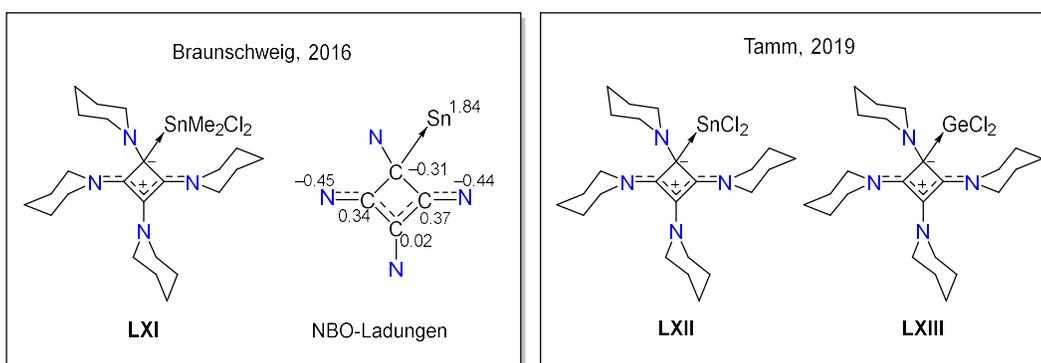


**Schema 10:** Links: Darstellung von Titano- **LVIIa** und Zirkonocyclopentadien **LVIIb**. Rechts: Darstellung von Metallacyclopropen **LIXa/b**. **LIXb** liegt im chemischen Gleichgewicht mit dem Fulvenderivat **LX**.<sup>[116]</sup>

Mit dem sterisch anspruchsvolleren Metallocenen  $[\text{Cp}_2^*\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  (**LVIIIa**),  $\text{Zr}$  (**LVIIIb**)) konnten die Titan- und Zirkoniumcyclopropene **LIXa/b** isoliert werden. Das Zirkoniumcyclopropen **LIXb** liegt im Gleichgewicht mit dem Tetramethylfulvenkomplex **LX** vor (rechts, Schema 10). Die Autoren beschreiben dessen Darstellung über eine intramolekulare C–H-Aktivierung mit anschließender Wasserstoffübertragung auf den Alkenliganden. Dieser Vorgang bildet letztendlich die 1,2-Diaminovinyleinheit des Fulvenkomplexes aus.<sup>[116]</sup>

*Braunschweig et al.* bestätigte 2016 ebenfalls den biscarbenoiden Charakter des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens durch die Darstellung eines zinnstabilisierten Cyclobutadienyls **LXI** (Abbildung 14). Der erste Schritt der Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen und  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  beinhaltet die Koordination eines Carbenkohlenstoffatoms an das Stannan, worauf eine Ladungsseparierung innerhalb der Acetyleneinheit erfolgt. Ein weiteres Äquivalent des Acetylens **XLVb** kann mit diesem wechselwirken und über eine [2+2]-Cycloaddition wird das

viergliedrige Ringsystem ausgebildet. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = -145$  ppm, die im erwarteten Bereich für fünffach koordinierte Zinnverbindungen liegt. Neben den Daten der Röntgenstrukturanalyse von Produkt **LXI**, belegen quantenchemische Berechnungen der elektronischen Situation die dative Bindungssituation zwischen Carbenkohlenstoffatom und Zinnatom, sowie das zwitterionische System ( $d(\text{Sn}-\text{C}_{\text{Carben}}) = 2.236(2)$  Å, NBO-Ladungen:  $\text{C}_{\text{Carben}} = -0.31$ ,  $\text{Sn} = 1.84$ ,  $\text{C}_{\text{NCCC}} = 0.02-0.37$ ). Berechnungen der NICS-Werte (*Nucleus Independent Chemical Shift*) für Verbindung **LXI** weisen auf ein homoaromatisches  $\pi$ -System hin, in dem die zwei Elektronen über die  $\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{N}$ -Kette delokalisiert sind. Das zinngebundene Carbenkohlenstoffatom ist an der Delokalisation nicht beteiligt (NICS(0) =  $-15.7$ , NICS(1) =  $-8.4$ ).<sup>[117]</sup> Die Gruppe um *Tamm* konnte einige Jahre später die Cyclisierung des Acetylens auch auf divalente Verbindungen der Gruppe 14 ausweiten ( $\text{MCl}_2$ ,  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ).<sup>[118]</sup>



**Abbildung 14:** Links: Cyclisierung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit schematischer Darstellung der NBO-Ladungen im zinnstabilisiertem Cyclobutadien **LXI**. Rechts: Die  $\text{SnCl}_2$ - und  $\text{GeCl}_2$ -stabilisierten Cyclobutadienyle **LXII** und **LXIII**.<sup>[117-118]</sup>

Die Anwendung des Diaminoacetylens wurde in der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* auch auf das Gebiet der Elementorganik ausgeweitet. In Schema 11 (Seite 25) sind die bisher bekannten Reaktivitäten des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens gezeigt. Die Reaktionen reichen von der Ausbildung von *Lewis*-Säure-Base-Addukten bis hin zur Aktivierung und Spaltung von Element-Bor-Bindungen.

2016 konnte durch Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit einem Überschuss des *Lewis*-aciden Borans  $\text{PhBCl}_2$  (**LXV**) das erste Beispiel eines doppelten *Lewis*-Säure-Basen-Addukts **LXVI** eines vicinalen Biscarbenoids dargestellt werden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von Produkt **LXVI** zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 3$  ppm, was auf ein vierfach koordiniertes Boratom hinweist. Ebenfalls liegen die Bor-Kohlenstoff-Bindungslängen im

erwarteten Bereich einer dativen Bindungssituation (**LXVI**:  $d(\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}})$ : 1.663(6)/1.659(6) Å, vgl.:  $\text{IME} \rightarrow \text{BCl}_2\text{Mes}$ :  $d(\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}})$ : 1.627(3) Å,<sup>[119]</sup> Kasten in Magenta, Schema 11, S. 25).<sup>[120]</sup>

In der selben Veröffentlichung wurde auch die Umsetzung mit  $\text{BPh}_3$  beschrieben, da durch den weniger ausgeprägten *Lewis*-aciden Charakter des Triphenylborans, eine milde  $\text{B}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bindungsspaltung erhofft wurde. Das zu erwartende *anti*-1,2-Carboborierungsprodukt mit intramolekularem  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Addukt (**LXIX**, *E*-Isomer,  $\delta(^{11}\text{B}) = 9$  ppm) konnte im Festkörper isoliert werden (Kasten in Magenta, Schema 11, S. 25). Hierbei ist zu erwähnen, dass im ersten Schritt ein *syn*-1,2-Carboborierungsprodukt **LXVIII** (*Z*-Isomer) intermediär gebildet wird, welches sich jedoch nur NMR-spektroskopisch nachweisen lässt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des *Z*-Isomers liegt mit  $\delta = 63$  ppm im erwarteten Bereich von dreifach koordinierten Borspezies. Das Intermediat wandelt sich jedoch nach einigen Stunden in Lösung mittels eines *Z/E*-Isomerisierungsprozesses in das stabilere *anti*-1,2-Carboborierungsprodukt, unter Ausbildung eines intramolekularen  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Addukts, um (**LXIX**,  $\delta(^{11}\text{B}) = 9$  ppm,  $d(\text{B}-\text{N})$ : 1.779(2) Å). Der experimentelle Nachweis für die Existenz eines *syn*-1,2-Carboborierungsprodukts **LXVIII** erfolgte durch Umsetzung der Reaktionslösungen mit dem NHC **IME**. In beiden Fällen (*Z*- **LXVIII** und *E*-Isomer **LXIX**) konnte das NHC-stabilisierte Addukt **LXX** isoliert werden.<sup>[120]</sup>

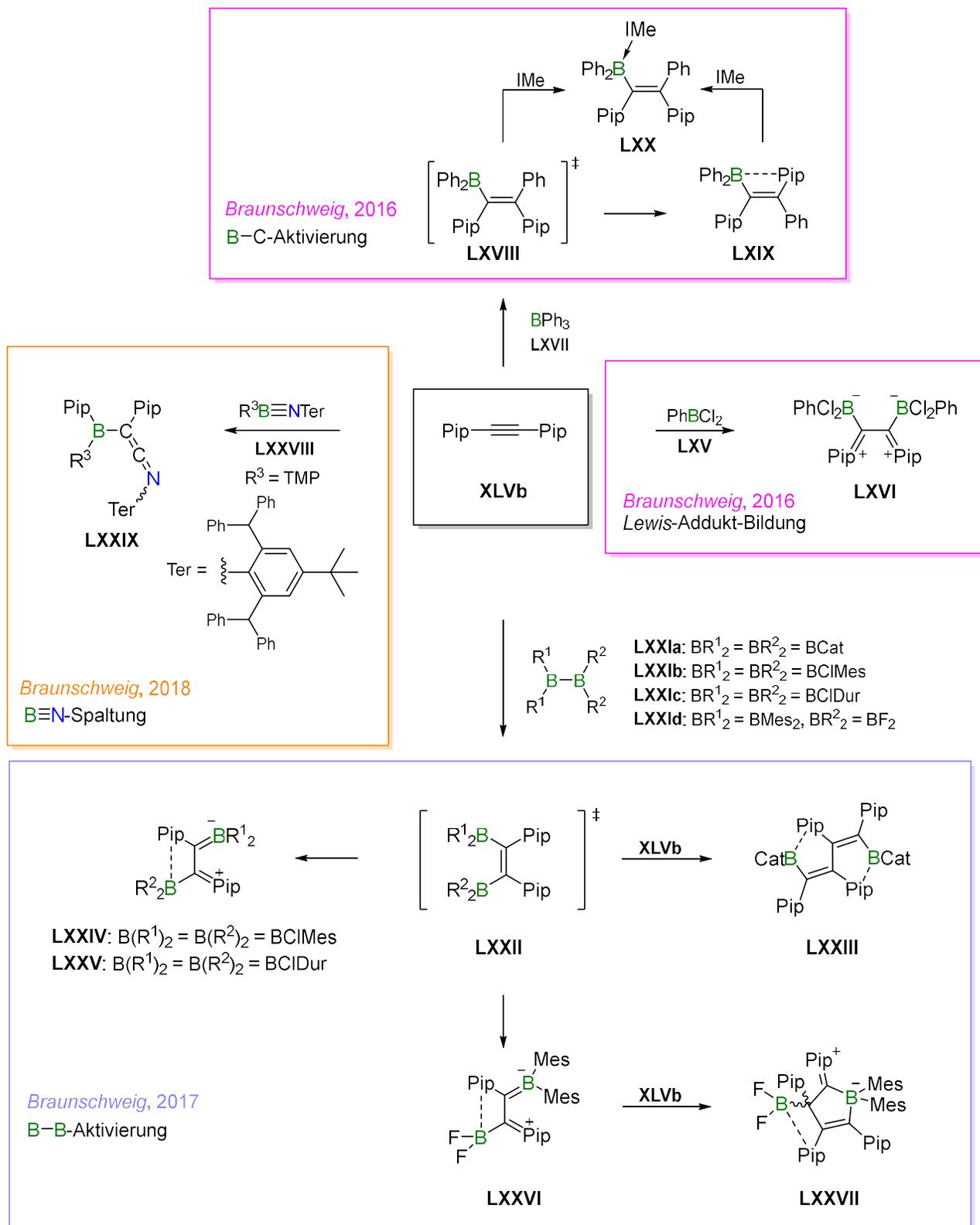
Im darauffolgenden Jahr wurde die Reaktivität des Diaminoacetyls gegenüber halogenfreien und halogenhaltigen Diboran(4)-Verbindungen ( $\text{B}_2\text{Cat}_2$ ,  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2$ ,  $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Dur}_2$ ,  $\text{F}_2\text{B}_2\text{Mes}_2$ ) untersucht. Es erfolgten jeweils unkatalysierte Diborylierungsreaktionen des Acetyls. Die Produkte werden mittels intramolekularer, dativer  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindungen stabilisiert (Kasten in Lila, Schema 11, S. 25).<sup>[121]</sup> Der erste Schritt der Reaktion ist die Ausbildung eines *syn*-1,2-Diborierungsprodukts **LXXII** (*Z*-Isomer), dessen Isolierung aufgrund der geringen Energiebarriere ( $\Delta E$ ) der *Z/E*-Isomerisierung in allen Fällen nicht gelang (**LXXII**:  $\Delta E(\text{B}_2\text{Cat}_2) = 9.9$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta E(\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2) = 2.7$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta E(\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Dur}_2) = 6.4$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta E(\text{F}_2\text{B}_2\text{Mes}_2) = 2.1$  kcal mol<sup>-1</sup>).

Bei der Reaktion des 1,2-Bis(piperidyl)acetyls mit dem symmetrischen, schwach *Lewis*-aciden  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  kann die Verbindung **LXXIII** in schlechten Ausbeuten isoliert werden. Der Bicyclus mit zwei dativen, intramolekularen  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindungen wird über eine Carboborierungsreaktion des *syn*-1,2-Diborierungsprodukts **LXXII** und durch anschließender Ausbildung der intramolekularen Lewispaare erhalten.

Aufgrund der geringen Selektivität der Reaktion mit dem schwach Lewis-aciden Diboran(4)  $B_2Cat_2$  (Darstellung von **LXXIII**), wurden für nachfolgende Reaktivitätsstudien Lewis-acidere Diboran(4)-Verbindungen, wie  $B_2Cl_2Ar_2$  (Ar = Mes (**LXXIb**), Dur (**LXXIc**)) verwendet. Im ersten Schritt folgt, wie zuvor beschrieben, die Ausbildung des Intermediats **LXXII**, welches sofort durch einen *Z/E*-Isomerisierungsprozess in die, energetisch begünstigten, *anti*-1,2-Diborierungsprodukte (*E*-Isomere) **LXXIV** (Ar = Mes;  $\delta(^{11}B) = 8, 49$  ppm) bzw. **LXXV** (Ar = Dur;  $\delta(^{11}B) = 8, 49$  ppm) umgewandelt wird. Die strukturelle Charakterisierung der Produkte belegt die intramolekulare Adduktbildung. Jeweils eine Piperidyleinheit geht eine dative Bindung mit einer Borylgruppe ein (**LXXIV**<sub>Mes</sub>:  $d(B-N)$ : 1.700(3) Å; **LXXV**<sub>Dur</sub>:  $d(B-N)$ : 1.703(2) Å). Die beiden anderen Piperidyl- und  $BR_2$ -Einheiten (R = Mes, Dur) bilden eine BCCN-Ebene. Die C–N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich von C=N-Doppelbindungen (**LXXIV**<sub>Mes</sub>:  $d(C-N)$ : 1.319(3) Å; **LXXV**<sub>Dur</sub>:  $d(C-N)$ : 1.320(2) Å). Die C–C-Bindung in dieser Ebene weist partiellen Mehrfachbindungscharakter auf (**LXXIV**<sub>Mes</sub>:  $d(C-C)$ : 1.41(3) Å; **LXXV**<sub>Dur</sub>:  $d(C-C)$ : 1.40(2) Å). Diese Strukturparameter führen zu einem zwitterionischen Charakter des BCCN-Fragments und dieses kann daher als Alkyldenborat(iminium) bezeichnet werden. Die Beschreibung der Verbindungen **LXXIV** und **LXXV** als Alkyldenborate wird durch Arbeiten von *Gabbai* und Mitarbeitern unterstützt. Die Arbeitsgruppe konnte 2007 ein vergleichbares Alkyldenborat mit ähnlicher B=C-Bindungslänge (**LXXIV**<sub>Mes</sub>:  $d(B=C)$ : 1.483(3) Å; **LXXV**<sub>Dur</sub>:  $d(B=C)$ : 1.492(2) Å, *Gabbai*:  $d(B=C)$ : 1.462(8) Å) und vergleichbarer Resonanz im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum darstellen (**LXXIV**<sub>Mes</sub>:  $\delta(^{11}B) = 8, 49$  ppm, **LXXV**<sub>Dur</sub>:  $\delta(^{11}B) = 8, 49$  ppm, *Gabbai*:  $\delta(^{11}B) = 40$  ppm).<sup>[122]</sup>

Die äquimolare Reaktion mit dem Diboran(4)  $F_2B_2Mes_2$  führt zu dem *anti*-1,2-Diborierungsprodukt **LXXVI** ( $\delta(^{11}B) = 4$  (t,  $^1J_{B,F} = 68$  Hz,  $BF_2^-$ ), 56 ( $BMes_2^-$ ) ppm). Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen kann selektiv ein [3.2.0]-Bicyclus mit einer intramolekularen, dativen N→B-Bindung (**LXXVII**,  $\delta(^{11}B) = 6$  (N→ $BF_2$ ), –5 ( $BMes_2^-$ ) ppm) generiert werden. Die Darstellung erfolgt über eine doppelte Alkininsertion mit einer anschließenden Kohlenstoff-Kohlenstoffkupplungsreaktion. Für Verbindung **LXXVII** kann eine kurze C–N-Bindungslänge von 1.309(2) Å detektiert werden, die im erwarteten Bereich für C=N-Doppelbindungen liegt. Abschließend ist zu erwähnen, dass die Umsetzungen von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit Diboran(4)-Verbindungen in allen Fällen zur Spaltung der jeweiligen Bor–Bor-Bindung führte.<sup>[121]</sup>

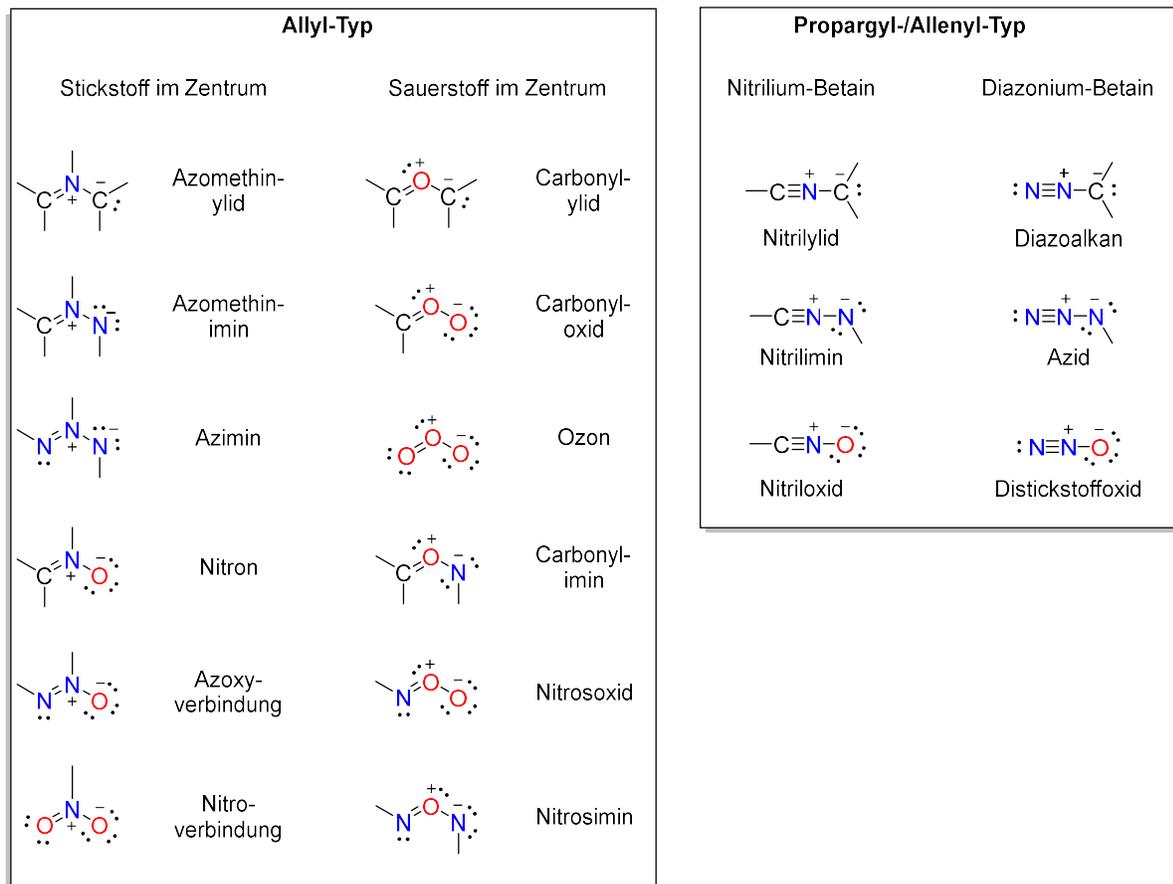
Des Weiteren hat das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen das Vermögen, die starke Bor-Stickstoff-Dreifachbindung ( $170 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) des sterisch anspruchsvollen Iminoborans  $\text{TerN}\equiv\text{B}(\text{TMP})$  ( $\text{Ter} = 2,2\text{-}(\text{Diphenylmethyl})\text{-4-}(\text{tert-butylphenyl})$ ,  $\text{TMP} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidin}$ ) zu spalten. Bei dieser Umsetzung erfolgt die Ausbildung eines keteniminähnlichen Produkts **LXXIX** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 34 \text{ ppm}$ ,  $d(\text{C}=\text{C}): 1.342(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}=\text{N}): 1.218(2) \text{ \AA}$ , Kasten in Orange, Schema 11, S. 25). Die DFT-Berechnungen zum Mechanismus der Bildung von Verbindung **LXXIX** beschreiben den ersten Schritt als Angriff des Carbenkohlenstoffatoms an das Boratom des Iminoborans. Dies führt zu einer Ausbildung einer  $\text{C}_\alpha\text{-B}$ -Bindung. Im zweiten Schritt erfolgt die  $\text{C}_\beta\text{-N}$ -Bindungsknüpfung mit anschließender Spaltung der  $\text{N-B}$ -Bindung des Iminoborans. Im finalen Reaktionsschritt migriert der benachbarte Piperidylsubstituent an das Boratom. Das Produkt **LXXIX** ist das Ergebnis der Insertion eines  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Pip-Fragments in die  $\text{N}\equiv\text{B}$ -Dreifachbindung des Iminoborans.<sup>[123]</sup>



**Schema 11:** Überblick der Element-Bor-Bindungsaktivierungsreaktionen durch 1,2-Bis(piperidyl)-acetylen.<sup>[120-121, 123]</sup>

## 1.4 1,3-dipolare Reagenzien

Die Geschichte der 1,3-dipolaren Verbindungen hat seinen Ursprung 1883, als *Curtis* die erste Verbindung dieser Art in Form des Diazoessigesters darstellte.<sup>[124-125]</sup> Fünf Jahre später realisierte *Buchner* die erste 1,3-dipolare Cycloaddition, in dem er Diazoessigester mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern umsetzte.<sup>[126]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurden weitere 1,3-Dipole, wie z.B. Nitronen und Nitriloxide hauptsächlich von den Arbeitsgruppen um *Beckmann*, *Werner* und *Buss* entdeckt.<sup>[127-129]</sup> Im Jahr 1928 veröffentlichte *Diels* und *Alder* ihre Studien zur Umsetzung von Dienen (1,3-Dipole) und Dienophilen (Dipolarophilen). Hierbei werden sechsgliedrige Ringsysteme durch [4+2]-Cycloadditionen gebildet.<sup>[130]</sup> 1,3-Dipole bestehen hauptsächlich aus den Elementen der zweiten Periode der Hauptgruppen IV, V und VI (Abbildung 15).<sup>[131]</sup>

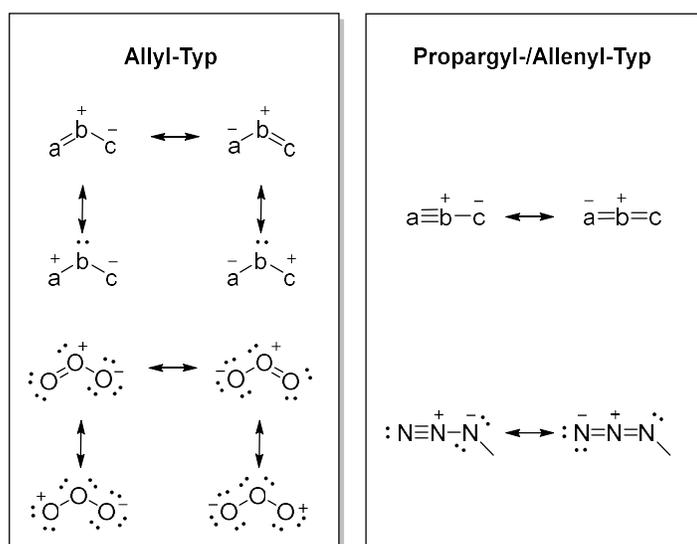


**Abbildung 15:** Klassifizierung der wichtigsten 1,3-Dipole. (Reprinted (adapted) with permission from K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863. Copyright 2021 American Chemical Society).<sup>[131]</sup>

Grundsätzlich können 1,3-Dipole als mesomeriestabilisierte *a-b-c* Systeme beschrieben und in zwei Kategorien eingeteilt werden: Der Allyl-Typ und der Propargyl-/Allenyl-Typ.<sup>[132-133]</sup>

Der Allyl-Typ definiert sich über die gewinkelte Struktur und den zwei freien Elektronenpaaren in drei  $p_z$ -Orbitalen. Die Resonanzstrukturen des Allyl-Typs können über die Oktettdarstellung am zentralen b-Atom, oder über die Sextettdarstellung der Atome a bzw. c aufgezeigt werden. Das Zentralatom b kann Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff sein.

Der Propargyl-/Allenyl-Typ besitzt, neben den drei  $p_z$ -Orbitalen ein weiteres  $\pi$ -Orbital, welches orthogonal zu diesen steht, aber nicht direkt bei der Ausbildung der Resonanzstrukturen und den Reaktionen involviert ist. Hier ist nur die Oktettdarstellung am zentralen b-Atom möglich. Dieser Typ hat einen linearen Aufbau und Stickstoff ist als Zentralatom definiert (Schema 12).<sup>[131]</sup>

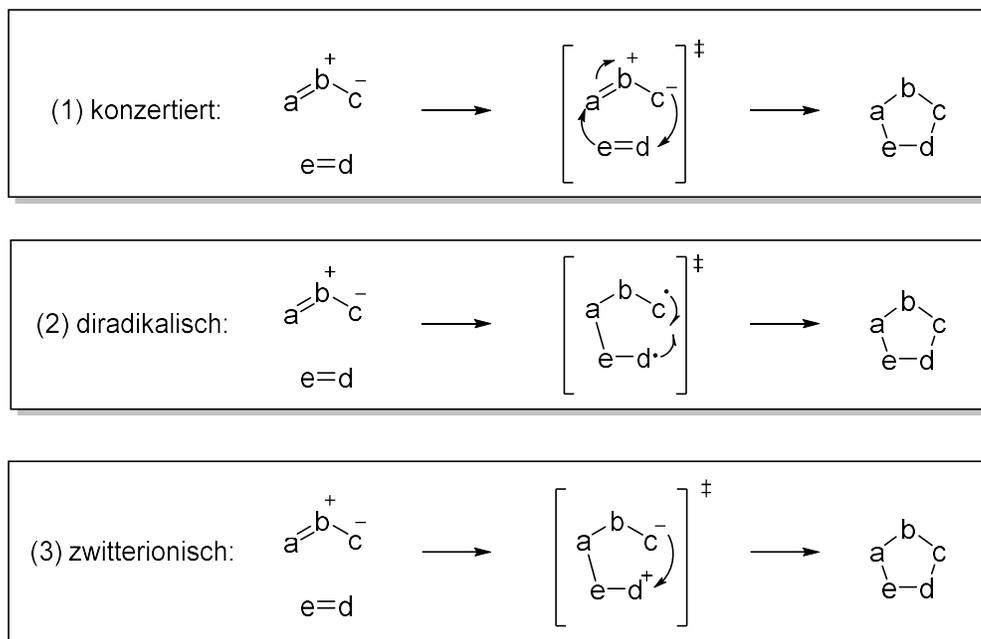


**Schema 12:** Darstellung der allgemeinen mesomeren Grenzstrukturen der verschiedenen Typen von 1,3-Dipolen.<sup>[131]</sup>

Basierend auf Vorarbeiten von *Smith*,<sup>[134]</sup> stellte *Huisgen* 1963 die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem 1,3-Dipol (Dien) und einem Alken (Dipolarophil bzw. Dienophil) vor.<sup>[135]</sup>

1,3-Dipole werden durch ihren elektrophilen und nukleophilen Charakter definiert. Die Addition eines 1,3-Dipols an ein Mehrfachbindungssystem führt zu einer Vielzahl von fünfgliedrigen Heterocyclen.<sup>[136-138]</sup> Der mechanistische Ablauf, der von *Huisgen* etablierten Cycloadditionsreaktion, war Gegenstand vieler Diskussionen. *Huisgen* selbst argumentierte für einen konzertierten Mechanismus entsprechend der *Diels-Alder-Reaktion* ( $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition, (1), Schema 13).<sup>[139]</sup> Als Gegenvorschlag publizierte die Gruppe um *Firestone*

einen diradikalischen Mechanismus, vermittelt durch ein singulett-diradikalisches Intermediat ((2), Schema 13).<sup>[140]</sup> Im Zuge dessen wurde ebenfalls eine Bildung über ein zwitterionisches Intermediat vorgeschlagen ((3), Schema 13).<sup>[141]</sup> Studien an 1,3-dipolaren Cycloadditionen, die Lösungsmittelleffekte,<sup>[142]</sup> Analysen der Nebenprodukte,<sup>[140]</sup> stereochemische Informationen der Produkte und DFT-Berechnungen einschlossen, führten zu dem Ergebnis, dass der konzertierte Mechanismus nach *Huisgen* für die meisten 1,3-dipolaren Cycloadditionen am zutreffendsten sei.<sup>[143]</sup>



**Schema 13:** Mögliche Mechanismen der 1,3-dipolaren Cycloaddition.<sup>[139-141]</sup>

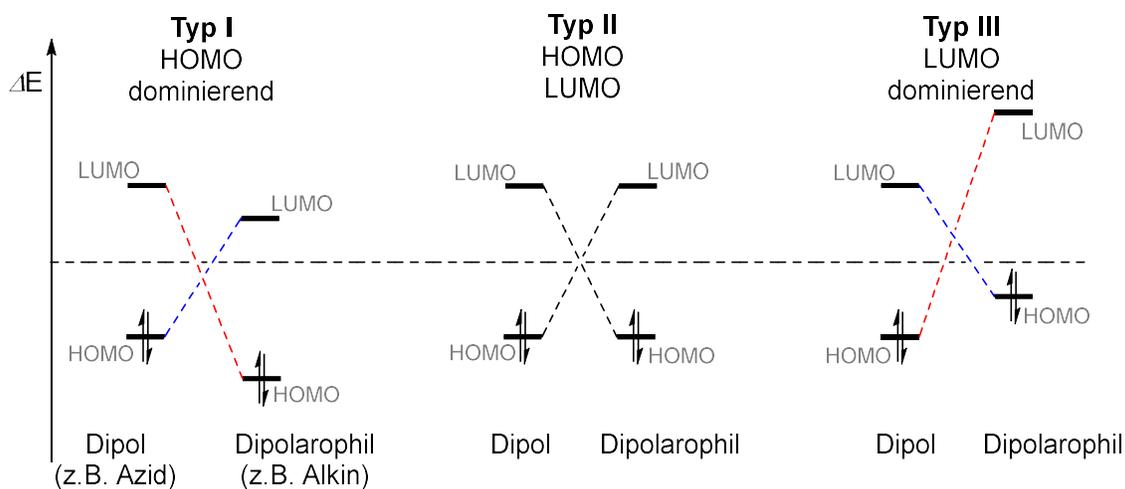
Der Begriff der Clickreaktion wurde 2001 von *Sharpless, Kolb* und *Finn* eingeführt und beschreibt die Darstellung von Molekülen, analog zu Naturprozessen (z.B. Proteinsynthese), indem kleinere Einheiten mit Heteroatomverbindungen zusammengefügt werden. Clickreaktionen sind modular, besitzen eine breite Anwendung und hohe Ausbeuten, erzeugen unbedenkliche Nebenprodukte und sind stereospezifisch.<sup>[144]</sup> Insbesondere die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid (dipolares Reagenz/Dien) und einem Alkin (Dipolarophil/Dienophil) kann als exemplarische Clickreaktion betrachtet werden. Diese Cycloadditionsreaktionen zwischen einem Dipol (Dien) und einem Dipolarophil (Dienophil) klassifizierte *Sustmann* und Mitarbeiter durch den Vorschlag von drei verschiedenen Reaktionstypen. Abhängig von den relativen, energetischen Lagen der Grenzorbitale des 1,3-Dipols (Diens) und des Dipolarophils (Dienophils) dominieren unterschiedliche

Grenzorbitalwechselwirkungen in den Cycloadditionsreaktionen (Abbildung 16).<sup>[145-146]</sup>

Im Fall des Typ I dominiert die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}$  und dem  $\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$  und korrespondiert mit der normalen *Diels-Alder*-Reaktion, die eine [4+2]-Cycloaddition zwischen nukleophilen Dipolen und elektrophilen Dipolarophilen beschreibt.

Beim Typ II der Cycloaddition sind die Grenzorbitalwechselwirkungen, aufgrund der gleichen energetischen Lage der HOMOs und LUMOs des Dipols und Dipolarophils zueinander, gleichermaßen ausgeprägt. Die 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion folgt normalerweise den Regeln des Typs II.

Liegt das HOMO des Dipolarophils energetisch höher, als das HOMO des Dipols, dominiert die Wechselwirkung zwischen  $\text{LUMO}_{\text{Dipol}}$  und  $\text{HOMO}_{\text{Dipolarophil}}$  (Typ III). Der Typ III korrespondiert mit der inversen *Diels-Alder*-Reaktion. Eine Azid-Alkin-Cycloaddition nach Typ III findet man vorzugsweise für elektronenreiche, nukleophile Dipolarophile (wie beispielsweise dem 1,2-Bis(piperidyl)acetylen).<sup>[147]</sup>

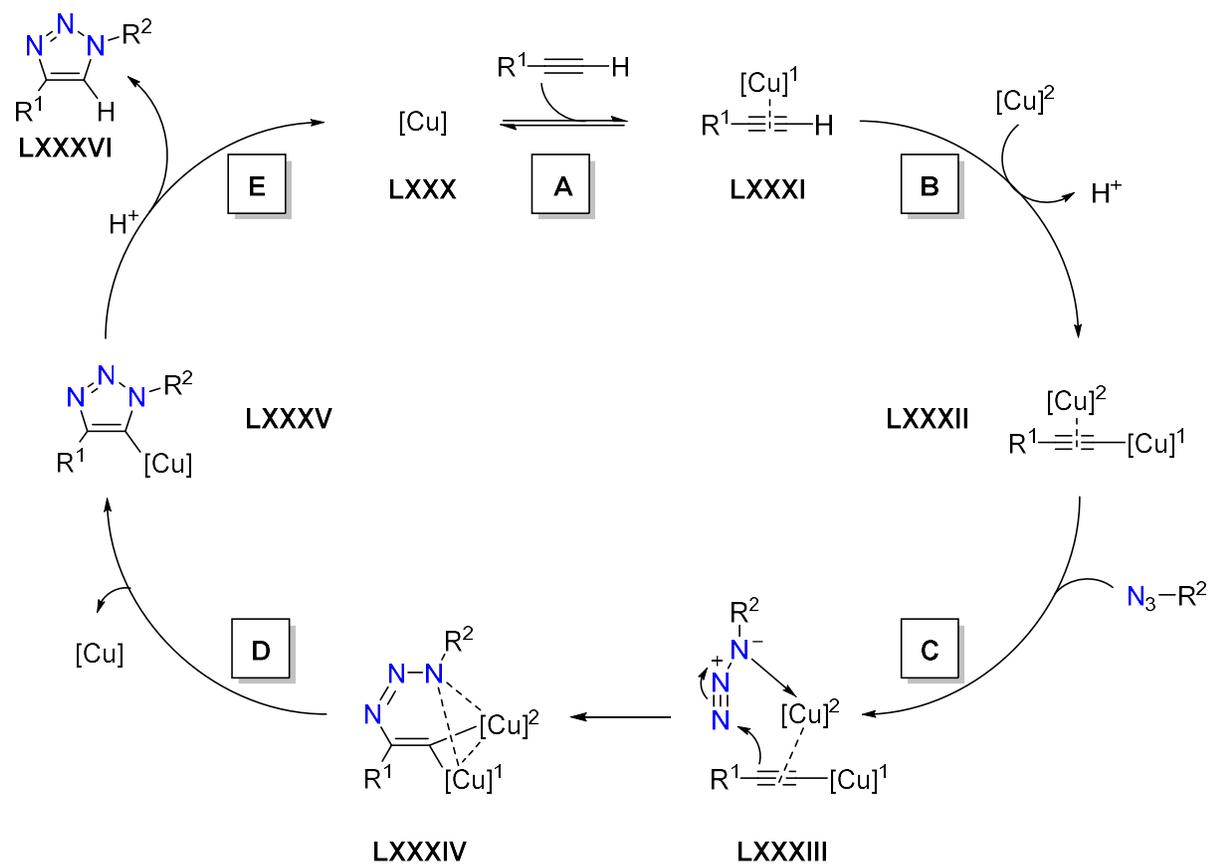


**Abbildung 16:** Vorgeschlagene Grenzorbitalwechselwirkungen der 1,3-dipolaren Cycloaddition. Die dominante Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO ist in blau markiert. (Reprinted (adapted) with permission from T. Deb, J. Tu, R. M. Franzini, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 6850. Copyright 2021 American Chemical Society).<sup>[147]</sup>

Die Cycloadditionsreaktion ermöglicht den synthetischen Zugang zu einer Vielzahl von fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen.<sup>[148]</sup> Bei der Verwendung von Aziden und unsymmetrischen Alkinen entstehen in 1,4- und 1,5-Position zweifach substituierte 1,2,3-Triazole als Reaktionsprodukte. Die fehlende Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition trieb die Forschungstätigkeiten zur Lösung dieses Nachteils an. Die Arbeitsgruppen um *Sharpless* und *Meldal* entdeckten, dass die Regioselektivität und die Ausbeuten durch die Verwendung von

Cu(I)-Katalysatoren bei den Cycloadditionen zwischen Aziden und Alkinen beträchtlich stiegen. Die Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuA<sub>z</sub>A<sub>l</sub>CA) findet seit jeher breite Anwendung in der organischen Synthese.<sup>[149-152]</sup>

Schema 14 zeigt den postulierten Mechanismus der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition zur Darstellung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen:

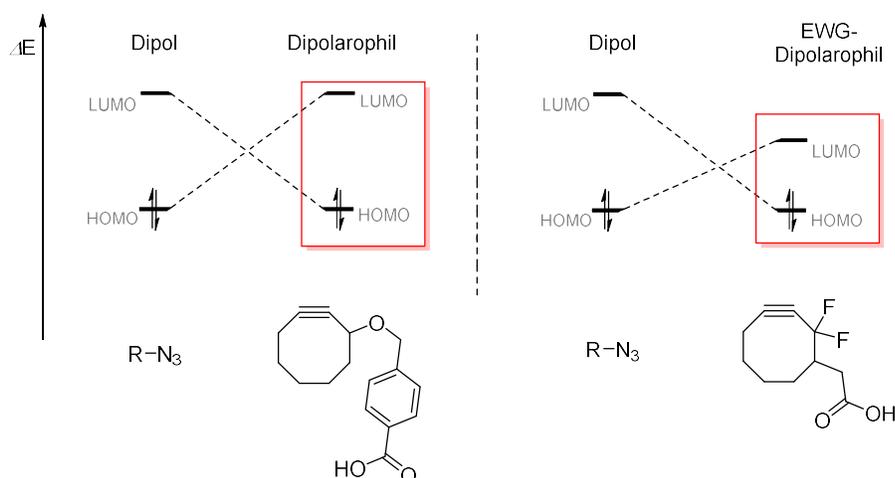


**Schema 14:** Der postulierte Mechanismus der kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition.<sup>[153]</sup>

Im ersten Schritt **(A)** erfolgt die Darstellung eines  $\pi$ -Komplexes **LXXXI** durch Koordination eines Alkins an ein [Cu]-Fragment **LXXX**. Die *side-on*-Koordination eines zweiten  $[Cu]^2$ , nach Deprotonierung des Alkins, führt zu einer Migration des  $\pi$ -gebundenen  $[Cu]^1$  an die vicinale Position der Alkineinheit. Diese oxidative Addition führt zur Ausbildung eines *end-on/side-on* koordinierten Cu(I)-Acetylidkomplexes **LXXXII** **(B)**. Die Einführung eines Azids resultiert in einer Wechselwirkung des *side-on* gebundenen Kupferatoms  $[Cu]^2$  mit dem  $\alpha$ -Stickstoffatom des Azids und der Kupfer(acetylid)(azid)komplex **LXXXIII** wird gebildet **(C)**. Nach dem Angriff des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms des Acetylids an das  $\gamma$ -Stickstoffatom bildet sich die erste kovalente C–N-Bindung und der Übergangszustand **LXXXIV** wird generiert. Nach Dissoziation,

einhergehender reduktiver Eliminierung des [Cu]-Fragments und Ausbildung der zweiten kovalenten C–N-Bindung, entsteht das Triazol-Kupfer-Derivat **LXXXV (D)**. Im finalen Schritt **(E)** erfolgt die Dissoziation des 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazols **LXXXVI** über Protolyse und der Kupferkatalysator **LXXX** wird regeneriert.<sup>[153]</sup>

Die 1,5-disubstituierten Triazole werden durch rutheniumkatalysierte Clickreaktionen gebildet werden. Im Gegensatz zur  $\text{CuA}_z\text{A}_i\text{CA}$  können hierbei sowohl terminale als auch interne Alkine die Rolle des Reaktanden einnehmen. Die verbesserte Substrattoleranz hinsichtlich der Alkine ermöglicht die Darstellung von vollsubstituierten Triazolen.<sup>[154]</sup> Die  $\text{A}_z\text{A}_i\text{CA}$  und deren Reaktionsprodukte sind für medizinische Anwendungen, z.B. als Inhibitoren der HIV-1-Protease,<sup>[155]</sup> hoch relevant, jedoch sind die *in vivo* Anwendungen aufgrund der Toxizität der verwendeten Metalle, vor allem der Kupferionen, stark begrenzt. Die Übergangsmetallfreie Clickreaktion zwischen Aziden und Alkinen läuft, im Gegensatz zu der katalysierten Clickreaktion, meist regioselektiv und sehr langsam ab. Die Arbeitsgruppen um *Bertozzi*, *Lutz* und *Steffen* konnten durch Verwendung von Derivaten des Cyclooctins, die eine hohe Ringspannung besitzen, eine erhöhte Reaktivität in Cycloadditionsreaktionen beobachten (Ringspannung Cyclooctin:  $18 \text{ kcal mol}^{-1}$ , vgl. Cyclohexan:  $0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Cyclohexen:  $-0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Elektronenziehende Substituenten an der Dreifachbindung des Octins senken das LUMO des Dipolarophils herab und es findet eine bessere  $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}\text{-LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ -Wechselwirkung statt. Somit wird die Aktivierungsbarriere der Clickreaktion herabgesetzt (Abbildung 17).<sup>[156-158]</sup>



**Abbildung 17:** Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen einem Azid und einem Cyclooctinderivat im Fall der 1,3-dipolaren Cycloaddition.

In den letzten Jahren wurden durch Forschungsarbeiten von *Cornelissen* und *Boons* insbesondere Oxanorbornadiene und Dibenzocyclooctine als Ausgangsstoffe für Biokonjugationsreaktionen verwendet, die über kupferfreie Azid-Alkin-Cycloadditionsreaktionen zu stabilen Biomolekülderivaten führen.<sup>[159-160]</sup>

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Arylaziden

Azide wurden 1864 in Form von Phenylazid durch *Grieß* entdeckt und sie stellen einen wichtigen Vertreter 1,3-dipolarer Verbindungen dar.<sup>[161]</sup> Ungeachtet des explosiven Charakters kleiner organischer Azide, werden sie als Vorstufe zur Darstellung reaktiver Spezies, wie z.B. Nitrene und Nitreniumionen und für stickstoffhaltige Heterocyclen, wie Azirine, Triazole, Triazoline und Triazene verwendet. Organische Azide nehmen eine wichtige Position an der Schnittstelle zwischen Chemie (Naturstoffsynthesen, *Aza-Wittig*-Reaktion), Biologie (Photoaffinitätsmarkierungen) und der Medizin (Azidothymidin in Retrovir) ein.<sup>[151]</sup>

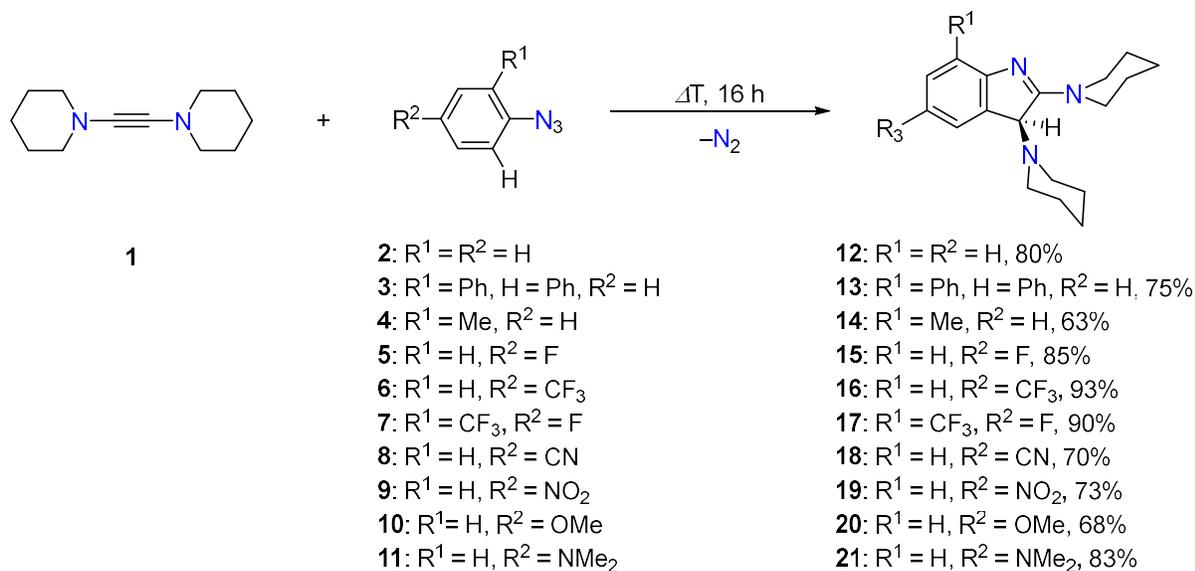
#### 2.1.1 Darstellung von 3*H*-Indolderivaten

Indole sind anellierte, bicyclische *N*-Heterocyclen mit einem konjugiertem 10 $\pi$ -System, deren NH-Gruppe zur Tautomerie befähigt ist (1*H*-Indol vs. 3*H*-Indol). Obwohl die Substanzklasse der Indole aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften (Verwendung in Farbstoffen) und der biologischen Aktivität (Bestandteil in Alkaloiden, Tryptophan) wichtige Vertreter der anellierten *N*-Heterocyclen sind, existieren nur wenige Festkörperstrukturen der einfachen Indolderivate. Des Weiteren lässt sich kein unmittelbarer Vergleich der Molekülparameter von substituierten Indolen ziehen, da neben den unterschiedlichen Substitutionsmustern, auch die Bindungslängen und -winkel von sterischen und elektronischen Wechselwirkungen abhängig sind.<sup>[162]</sup>

Die äquimolare Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit einer Reihe von *ortho*- und *para*-substituierten Arylaziden **2-10** in Benzol bei 80 °C resultiert in der Darstellung der Indolderivate **12-20** (Schema 15).

Bei der Reaktion des Acetylen **1** mit 4-Dimethylaminophenylazid (**11**) wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet und die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht um einen vollständigen Umsatz zu dem 3*H*-Indol **21** zu erzielen.

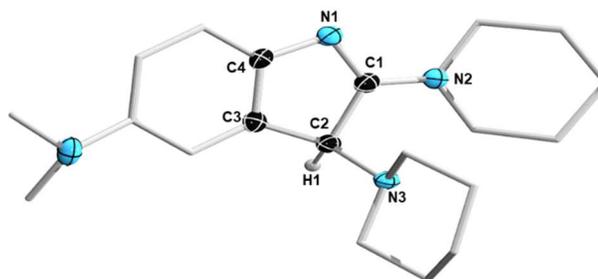
In allen Fällen konnten die 3*H*-Indole **12-21**, nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* und Waschen mit Pentan, in guten Ausbeuten (63-93%) erhalten werden. Da die strukturellen und NMR-spektroskopischen Eigenschaften der 3*H*-Indolderivate **12-21** sich sehr ähneln, wird im Folgenden nur Verbindung **21** diskutiert.



**Schema 15:** Darstellung der 3*H*-Indolderivate **12-21** durch Reaktion von Acetylen **1** mit den Arylaziden **2-11**.

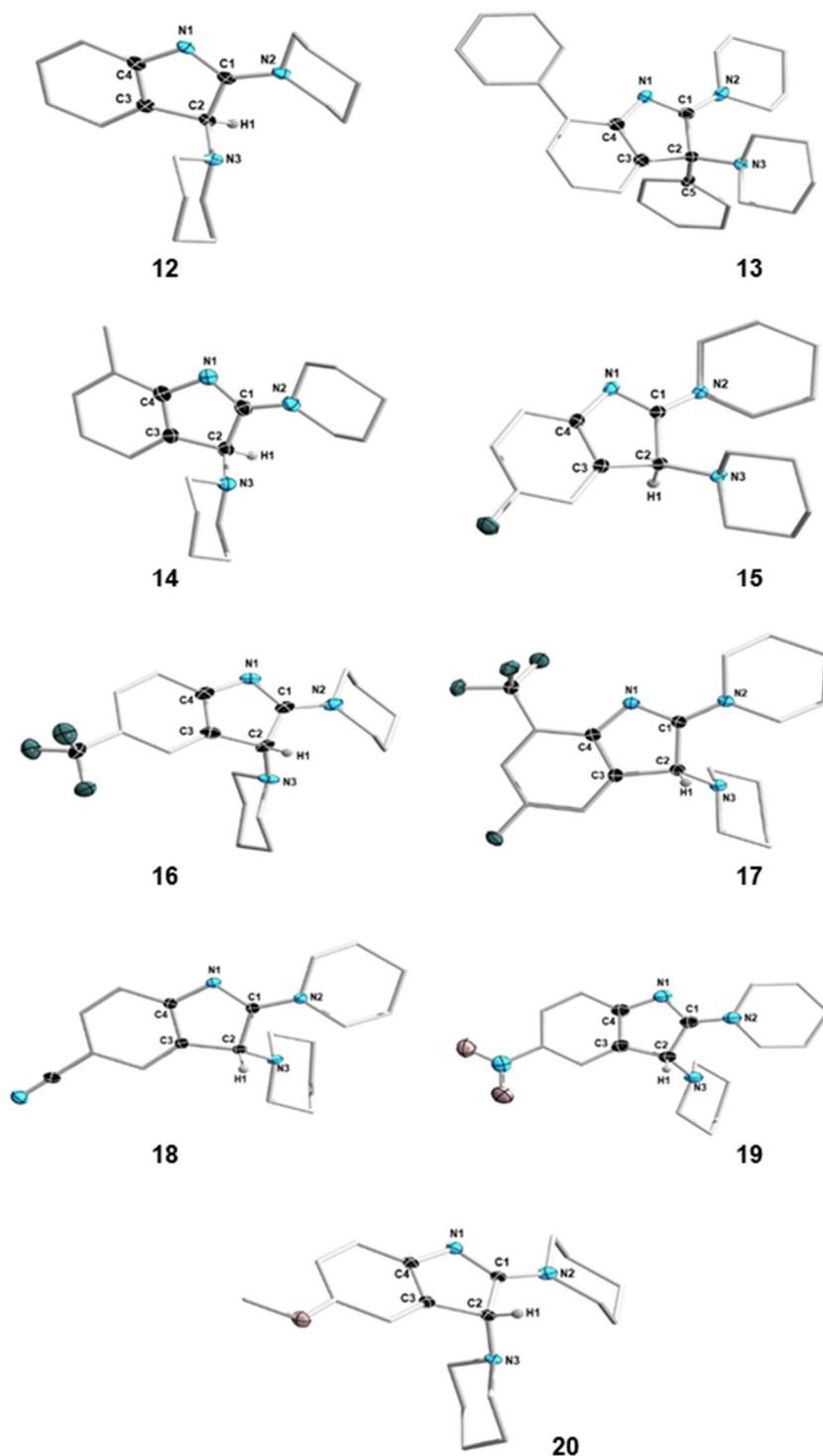
Im Protonenspektrum von Produkt **21** können die CH<sub>2</sub>-Einheiten der Piperidylsubstituenten als vier Multiplettsignale im erwarteten Verschiebungsbereich von 1.30–3.79 ppm detektiert werden. Die Methylgruppen des *para*-ständigen NMe<sub>2</sub>-Substituenten werden bei einer Verschiebung von  $\delta = 2.68$  (6H) ppm nachgewiesen. Die 3*H*-Indolform von Produkt **21** kann durch das charakteristische Singulettsignal bei einer Resonanz von  $\delta = 4.19$  ppm belegt werden. Die aromatischen Protonen können im erwarteten Verschiebungsbereich als drei Multiplettsignale bei  $\delta = 6.67$ – $6.70$  (1H),  $6.98$ – $7.00$  (1H) und  $7.44$ – $7.49$  (1H) ppm beobachtet werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden für die CH<sub>2</sub>-Einheiten der Piperidylsubstituenten fünf Signale bei  $\delta = 24.7$ ,  $24.9$ ,  $27.0$ ,  $47.3$  und  $50.1$  ppm detektiert. Die Methylgruppen des NMe<sub>2</sub>-Substituenten sind bei einer Verschiebung von  $\delta = 42.2$  ppm zu beobachten. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für die CH-Gruppe an 3-Position kann bei  $\delta = 71.7$  ppm detektiert werden. Die aromatischen CH-Einheiten zeigen drei Signale bei  $\delta = 112.2$ ,  $114.6$  und  $117.2$  ppm, wohingegen das quartäre Kohlenstoffatom an 9-Position bei einer Verschiebung von  $\delta = 133.0$  ppm detektiert werden kann. Das Signal bei  $\delta = 150$  ppm entspricht dem Kohlenstoffatom an 8-Position des Indolrings und die Resonanz bei  $\delta = 169$  ppm wird dem N=C-Kohlenstoffatom zugeordnet. Durch die Nachbarschaft zu dem Stickstoffatom erfahren beide Kohlenstoffatome eine Entschirmung und die Resonanzen werden ins tiefe Feld verschoben. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten

Benzollösung der Verbindung **21** bei Raumtemperatur erhalten werden, die die tautomere *3H*-Indolform ebenfalls im Festkörper bestätigt (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **21** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Die Wasserstoffsubstituenten wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1.310(3), C1–C2 1.535(4), C2–C3 1.516(4), C3–C4 1.403(4), C4–N1 1.420(3), C1–N2 1.353(4), C2–N3 1.479(3); N1–C1–C2 115.1(2), C1–C2–C3 99.2(2), C2–C3–C4 106.7(2), C3–C4–N1 113.1(2), C4–N1–C1 105.6(2).

Die *3H*-Indolderivate **12-21** kristallisieren als (*R/S*)-Racemate. Die N1–C1-Bindungslänge mit 1.310(3) Å liegt im erwarteten Bereich einer Iminbindung ( $d(\text{N}=\text{C}_{\text{Imidazol}}) = 1.313 \text{ Å}$ ).<sup>[163]</sup> Die C1–C2-Bindung entspricht einer klassischen Kohlenstoff-Kohlenstoffeinfachbindung ( $d(\text{C1–C2}) = 1.535(4) \text{ Å}$  vgl.:  $d(\text{C–C}) = 1.54 \text{ Å}$ ). Die beiden Stickstoff-Kohlenstoffbindungen C1–N2 und C2–N3 besitzen signifikant unterschiedliche Bindungslängen. Im Gegensatz zu der C2–N3-Bindung mit 1.479(3) Å, die Einfachbindungscharakter aufweist, besitzt die C1–N2-Bindung einen partiellen Mehrfachbindungscharakter ( $d(\text{C1–N2}) = 1.353(4) \text{ Å}$ ). Diese Verringerung der C1–N2-Bindung ist auf den Grad der Konjugation des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an der 2-Position in das Indolgrundgerüst zurückzuführen. Die Summe der Innenwinkel des fünfgliedrigen Indolgrundgerüsts beträgt für Produkt **21**  $\sum_{\text{Fünfring}} = 539.7^\circ$  und liegt somit im Rahmen der Standardabweichung im Bereich eines planaren Fünfrings ( $\sum = 540^\circ$ ). Die strukturellen Parameter der anderen Indolderivate **12-20** unterscheiden sich kaum von den zuvor besprochenen. Somit ist anzunehmen, dass die Bindungssituation innerhalb des anellierten Fünfrings des Indols kaum von den *ortho*- und *para*-Arylsubstituenten beeinflusst wird. In Abbildung 19 sind die weiteren Molekülstrukturen (**12-20**) und in Tabelle 1 und Tabelle 2 die ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der synthetisierten *3H*-Indole **12-21** dargestellt.



**Abbildung 19:** Molekülstrukturen von **12-20** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Die Wasserstoffsubstituenten wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 verdeutlicht.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen von **12-21** im Vergleich.

Bindungslängen [Å]	N1–C1	C1–C2	C1–N2	C2–N3
<b>12</b>	1.304(3)	1.541(3)	1.346(2)	1.476(3)
<b>13</b>	1.3061(15)	1.5603(15)	1.3492(15)	1.555(5)
<b>14</b>	1.310(3)	1.535(3)	1.357(3)	1.473(3)
<b>15</b>	1.312(2)	1.541(2)	1.343(2)	1.468(2)
<b>16</b>	1.314(4)	1.540(4)	1.340(4)	1.472(4)
<b>17</b>	1.3152(15)	1.5415(14)	1.3391(5)	1.4637(14)
<b>18</b>	1.328(2)	1.550(3)	1.335(2)	1.476(4)
<b>19</b>	1.3185(15)	1.5393(15)	1.3332(16)	1.4639(15)
<b>20</b>	1.3033(18)	1.5431(17)	1.3472(18)	1.4734(17)
<b>21</b>	1.310(3)	1.535(4)	1.353(4)	1.479(3)

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungswinkel von **12-21** im Vergleich.

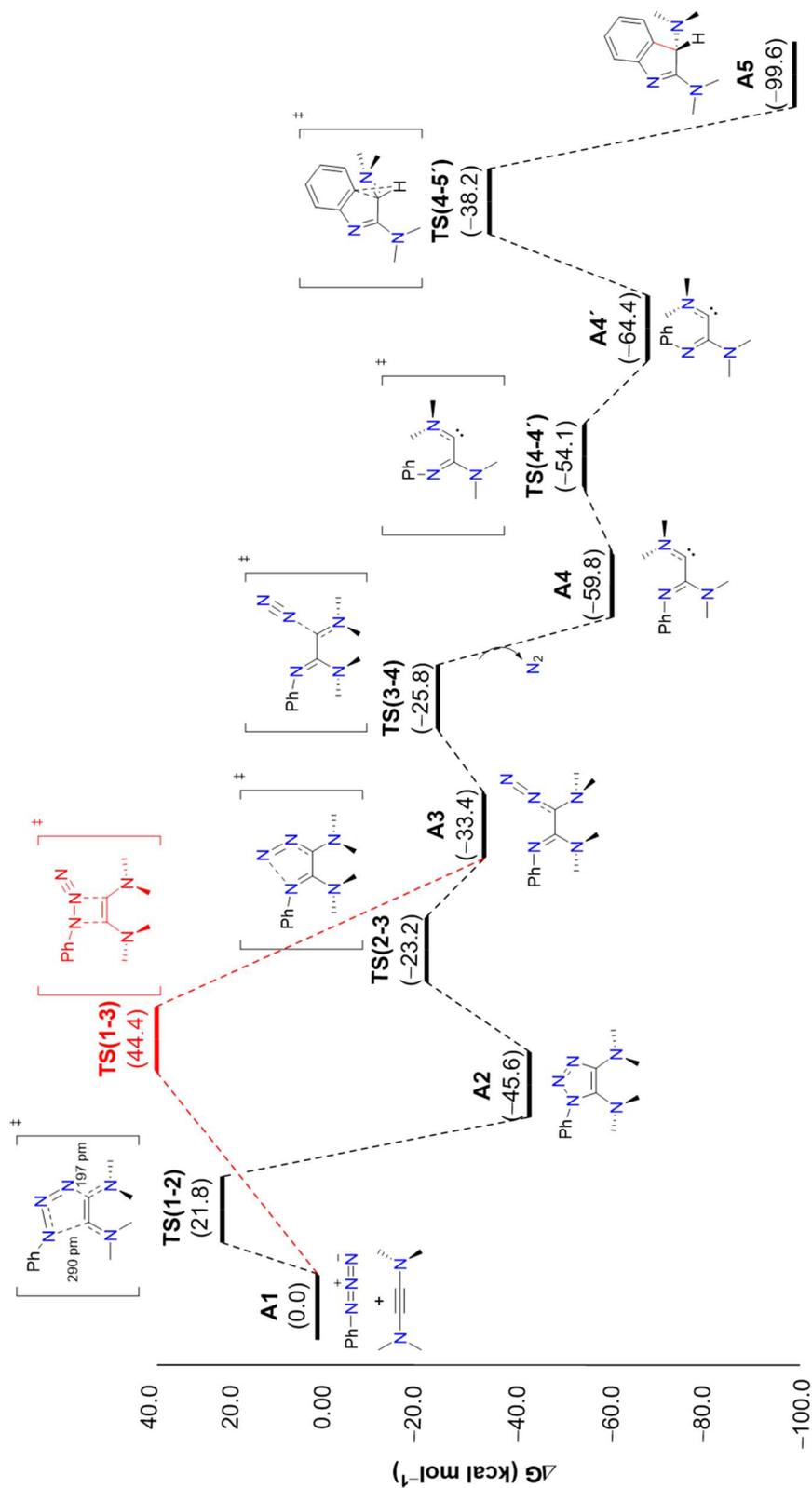
Bindungswinkel [°]	N1-C1-C2	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-N1	C4-N1-C1	$\sum_{\text{Fünfring}}$
<b>12</b>	115.09(16)	98.62(15)	107.04(17)	112.83(17)	106.29(16)	539.9
<b>13</b>	114.40(10)	97.97(9)	107.78(10)	112.36(10)	107.47(9)	540
<b>14</b>	115.08(19)	98.98(18)	107.16(19)	112.9(2)	105.87(19)	540
<b>15</b>	114.55(16)	99.00(15)	107.04(16)	113.11(16)	106.25(15)	540
<b>16</b>	114.9(3)	98.6(3)	107.3(3)	113.3(3)	105.9(3)	540
<b>17</b>	114.81(9)	99.04(8)	106.38(9)	113.73(10)	105.92(9)	539.9
<b>18</b>	114.48(15)	98.87(14)	106.90(13)	113.45(12)	106.18(14)	539.9
<b>19</b>	114.63(10)	98.97(9)	106.97(10)	113.15(10)	106.15(10)	539.9
<b>20</b>	115.04(11)	98.78(10)	106.94(11)	113.04(11)	106.17(11)	540
<b>21</b>	115.1(2)	99.2(2)	106.7(2)	113.1(2)	105.6(2)	539.7

Um Details über den Mechanismus der Indolbildung zu gewinnen, wurden von *Dr. Arumugam Jayaraman* DFT-Berechnungen auf dem *B3LYP-D3/6-311g++\*\*/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31+g\*\**-Theorieniveau durchgeführt. Repräsentativ für die 3*H*-Indoldarstellungen wurde die Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)acetylen und Phenylazid als quantenchemisches Modellsystem betrachtet (Abbildung 20).

Die Reaktion startet mit einer asymmetrischen Annäherung des Phenylazids an das Bis(dimethylamino)acetylen (**TS(1-2)**, Übergangszustand der 1,3-dipolaren Cycloaddition). Dies spiegelt sich in den unterschiedlichen Carbenkohlenstoff-Stickstoffbindungsängen wider. Die Bindungslänge C–N<sub>γ</sub> mit einem Abstand von 1.97 Å ist signifikant kürzer als die C–N<sub>α</sub>-Bindung mit einer Länge von 2.90 Å. Aus **TS(1-2)** bildet sich das erste Intermediat **A2** in Form eines 1,2,3-Triazols.

Die anschließende schrittweise N<sub>2</sub>-Eliminierung führt über die Übergangszustände **TS(2-3)** und **TS(3-4)** zu dem Carben **A4**. Das Indol **A5** kann durch eine intramolekulare C<sub>Carben</sub>–H<sub>Aryl</sub>-Aktivierung (**TS(4'-5)**) erhalten werden. Die Reaktion ist thermodynamisch betrachtet ein stark exergoner Prozess mit einer freien Reaktionsenthalpie von  $\Delta G = -99.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Der finale Reaktionsschritt, die intramolekulare C<sub>Carben</sub>–H<sub>Aryl</sub>-Aktivierung durch das Carbenkohlenstoffatom von **A4'**, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt über **TS(4'-5)** mit einer Aktivierungsbarriere von  $\Delta G^\ddagger = 26.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Diese Barriere kann durch die gewählten Reaktionsbedingungen (80 °C bzw. 100 °C, 16 h) bewältigt werden. Standardmäßige 1,3-Cycloadditionen zwischen einem Azid und einem elektronenarmen Alkin weisen die 1,2,3-Triazole als Endprodukte auf. Unter Verwendung des elektronenreichen 1,2-Bis(piperidyl)acetylen führt der leichte Verlust des N<sub>2</sub>-Moleküls zu der Bildung des Carbenoids **A4** und resultiert in der Ausbildung der Indolderivate **12-21**.

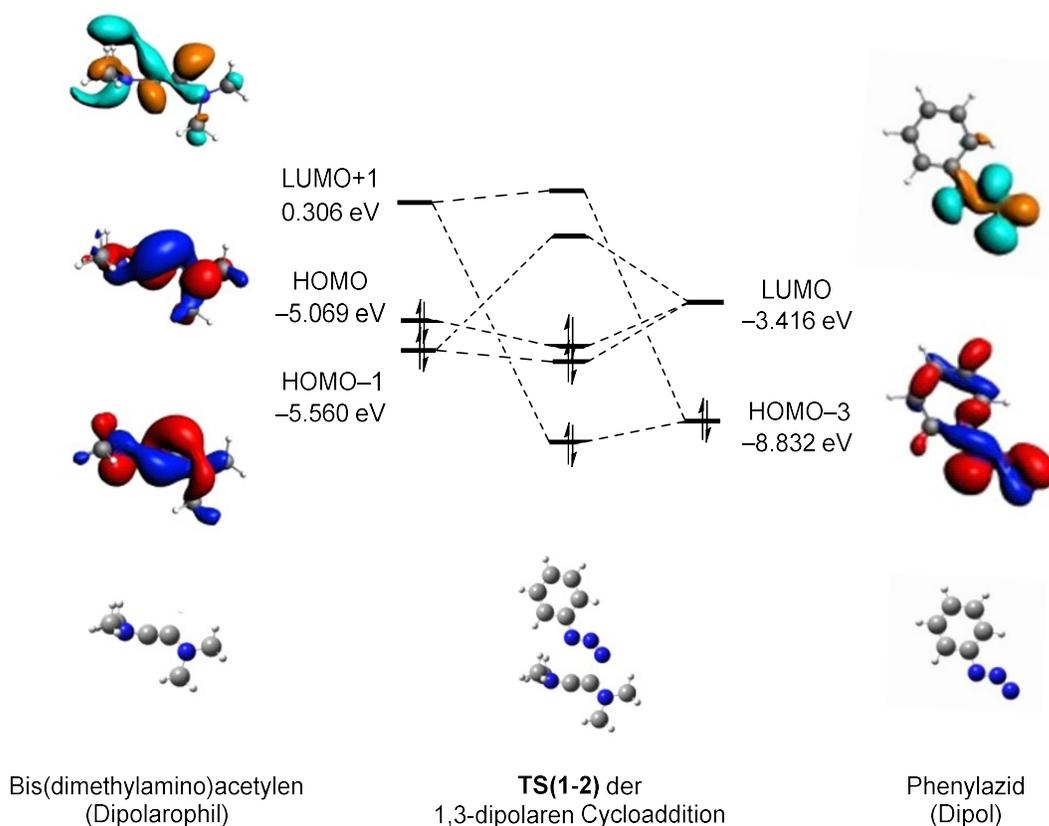
Ebenfalls wäre der Reaktionsablauf über eine 1,2-Addition mit **TS(1-3)** als Übergangszustand und unter einer direkten Ausbildung von **A3** als Intermediat denkbar (roter Pfad, Abbildung 20). Die freie Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 44.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  kann mit den gewählten Reaktionsbedingungen jedoch nicht bewältigt werden.



**Abbildung 20:** Berechnetes Reaktionsprofil für die Darstellung des Indolderivats **A5** aus der Reaktion von Bis(dimethylamino)acetylen mit Phenylazid. Die Gibbs-Energien sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid (Dipol) und einem Alkin (Dipolarophil) kann in drei Typen von Grenzorbitalwechselwirkungen eingeteilt werden (siehe Kapitel 1.4, Abbildung 16, Seite 29). Neben Typ I, bei dem die dominante Grenzorbitalwechselwirkung zwischen  $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}\text{-LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$  abläuft, existieren der Typ II (1,3-dipolare Cycloaddition) und der Typ III mit der dominanten Grenzorbitalwechselwirkung zwischen  $\text{LUMO}_{\text{Dipol}}\text{-HOMO}_{\text{Dipolarophil}}$  (inverse Cycloadditionsreaktion).<sup>[131]</sup>

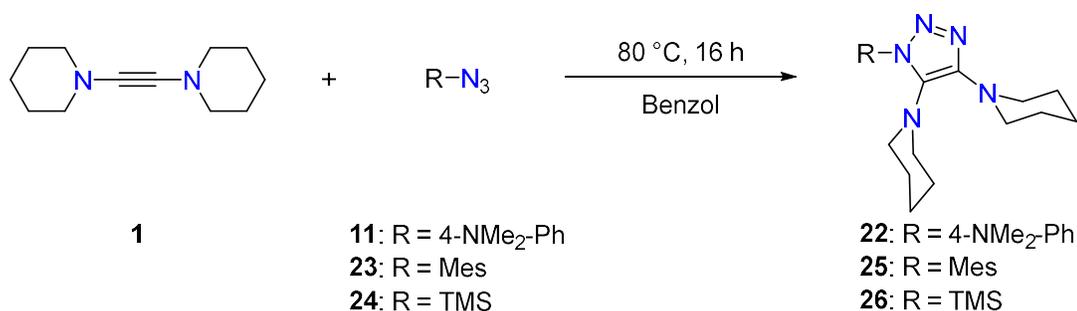
Wird **TS(1-2)** anhand der Grenzorbitalwechselwirkungen des Bis(dimethylamino)acetylen mit Phenylazid genauer betrachtet, kann festgestellt werden, dass es sich um eine inverse 1,3-dipolare Cycloaddition handelt. Der Ladungstransfer erfolgt aus dem HOMO und  $\text{HOMO}-1$  des Bis(dimethylamino)acetylen (Dipolarophil). Das HOMO des Dipolarophils (Acetylen) wechselwirkt mit dem LUMO des Dipols (Phenylazid). Diese HOMO-LUMO-Wechselwirkung hat einen Energiegewinn von  $-45.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  zur Folge. Die zweitstärkste Wechselwirkung zwischen den Molekülen findet zwischen dem  $\text{HOMO}-3$  und dem  $\text{LUMO}+1$  statt. Die Grenzorbitalwechselwirkungen sind in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21:** Darstellung der Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen dem Bis(dimethylamino)-acetylen und Phenylazid im **TS(1-2)**.

## 2.1.2 Darstellung von 1,2,3-Triazololderivaten

Der experimentelle Beweis, dass die Azid-Bis(piperidyl)acetylen-Cycloaddition über den oben erwähnten Reaktionsmechanismus abläuft, erfolgt in der Isolierung des Intermediats **A2** in Form des Triazols **22**. Die äquimolare Umsetzung des Acetylens **1** mit 4-Dimethylamino-phenylazid (**11**) bei 80 °C in Benzol für sechzehn Stunden liefert das 1,4,5-trisubstituierte 1,2,3-Triazol **22**, welches nach Aufarbeitung, in Form eines beigen Feststoffes in guten Ausbeuten erhalten werden kann (70%, Schema 16). Die selektive Bildung von Verbindung **22** läuft ebenfalls bei 60 °C ab, allerdings auf Kosten einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen.



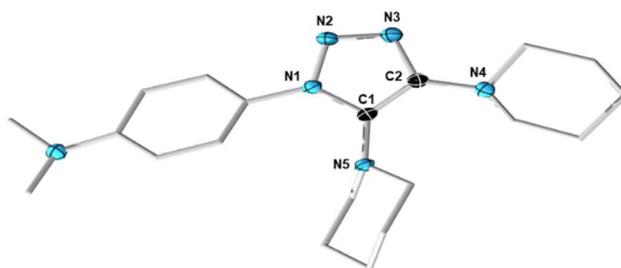
**Schema 16:** Darstellung der 1,2,3-Triazole **22**, **25-26** durch Reaktion von Alkin **1** mit den Aziden **11**, **23-24**.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Produkt **22** bestätigen die vorgeschlagene 1,2,3-Triazolstruktur. Die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten an 2,6-Position zeigen zwei separate Signale bei  $\delta = 2.95$  (4H) und  $\delta = 3.32$  (4H) ppm, die auf eine Aufspaltung in axiale und äquatoriale Wasserstoffatome der Piperidylsubstituenten zurückzuführen sind. Das Auftreten von nur zwei Signalsätzen der CH<sub>2</sub>-Gruppen an 2,6-Position der Piperidylfragmente weist somit auf eine Rotationshinderung der Piperidylsubstituenten hin, die auf eine Konjugation der nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome in das  $\pi$ -System des Triazolgrundgerüsts zurückzuführen ist. Die aromatischen Protonen zeigen zwei Dublettensignale bei  $\delta = 6.44$  (2H) und  $7.62$  (2H) ppm mit einer Kopplung von  $^3J_{\text{H,H}} = 9.22$  Hz. Es konnte nur ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei  $\delta = 135.8$  ppm für die zwei quartären Kohlenstoffatome des Triazolfünfrings detektiert werden. Die quartären Kohlenstoffatome des Arylsubstituenten werden bei 148.2 ppm (C<sub>ipso</sub>-Aryl) und 150.3 ppm (C<sub>para</sub>-Aryl) beobachtet.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der äquimolaren Umsetzungen von Acetylen **1** mit Mesitylazid (**23**) (16 h, 80 °C) bzw. Trimethylsilylazid (**24**) (14 d, 80 °C) ergaben ähnliche

Ergebnisse, wie zuvor besprochen. Ebenso kann jeweils nur ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für die quartären Kohlenstoffatome des  $\text{N}_3\text{C}_2$ -Fünfrings detektiert werden (**25**:  $\delta = 146.9$  ppm; **26**:  $\delta = 158.5$  ppm). In beiden Fällen konnten jedoch keine geeigneten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Eine Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von Verbindung **22** bei  $-30$  °C lieferte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Diese bestätigen die postulierte 1,2,3-Triazolstruktur im Festkörper (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–N2 1.3585(15), N2–N3 1.3209(16), N3–C2 1.3604(17), C1–C2 1.3840(18), N1–C1 1.3727(16), C1–N5 1.3935(16), C2–N4 1.4067(17); C1–N1–N2 110.67(10), N1–N2–N3 107.27(10), N2–N3–C2 109.13(11), N3–C2–C1 109.07(11), C2–C1–N1 103.84(11).

Die Daten, die aus der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **22** erhalten wurden, zeigen einen planaren 1,2,3-Triazolring (Innenwinkelsumme  $\sum_{\text{Triazol}} = 539.98^\circ$ ). Die exocyclischen C1–N5- und C2–N4-Bindungslängen sind erwartungsgemäß verkürzt mit 1.3935(16) Å bzw. 1.4067(17) Å, was auf die Elektronendelokalisation zwischen Triazol und Piperidylsubstituenten bzw. den Mehrfachbindungscharakter der exocyclischen C–N<sub>Pip</sub>-Bindungen zurückzuführen ist und die gehinderte Rotation der Piperidylsubstituenten verdeutlicht. Jedoch ist die Bindungssituation im Triazolring überraschenderweise durch die Donation der freien Elektronenpaare der Stickstoffsubstituenten nur gering beeinflusst. Die N1–N2- und N2–N3-Bindungslängen weichen kaum von den erwarteten Bindungslängen in Triazolderivaten mit Phenyl- bzw. Wasserstoffsubstituenten ab (vgl. Tabelle 3).<sup>[164-165]</sup>

**Tabelle 3:** Vergleich der Bindungslängen von substituierten 1,2,3-Triazolen

Bindungslängen [Å]	N1–N2	N2–N3
<b>22</b>	1.3585(15)	1.3209(16)
1 <i>H</i> -4-Phenyl-1,2,3-Triazol	1.315(3)	1.321(3)
1 <i>H</i> -4-Nitrosyl-1,2,3-Triazol	1.345(2)	1.300(2)

Die Isolierung der Zwischenstufe **A2** in Form des Triazols **22** ist wahrscheinlich auf die elektronischen Eigenschaften des verwendeten Azids **11** zurückzuführen. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung mit anschließender Dissoziation des N<sub>2</sub>-Moleküls aus dem Triazol **A2** wird durch die *para*-ständigen Arylsubstituenten ausschlaggebend beeinflusst, wohingegen die Geschwindigkeit der Cycloaddition kaum beeinflusst wird. Das Profil der freien Energie für die Ringöffnung ist im Fall des 4-Dimethylaminophenylazids, im Gegensatz zu der Umsetzung mit Phenylazid, um nur 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> gestiegen (DFT-Berechnungen auf dem *B3LYP-D3/6-311g++\*\*/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31+g\*\**-Theorieniveau durchgeführt von *Dr. Arumugam Jayaraman*). Dies führt zur Annahme, dass die Ausbildung von Triazolderivaten für die anderen Arylazide beobachtet werden kann, wenn die Umsetzungen bei Temperaturen unter 80 °C durchgeführt werden.<sup>[166]</sup>

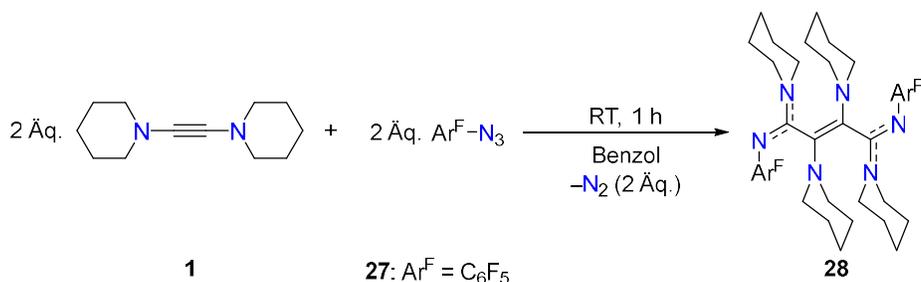
### 2.1.3 Darstellung neuartiger Stickstoffverbindungen

Nicht nur die Substituenteneffekte am Azid spielen eine Rolle bei der Entscheidung, welches Produkt gebildet wird, sondern auch das Substitutionsmuster. Ist zum Beispiel die *ortho*-Position des Arylrestes an der Azidoeinheit gesperrt, kann keine intramolekulare C–H-Aktivierung zur Bildung eines Indolderivats erfolgen. Dies bereitet einen Weg zu gänzlich anderen Produkten, die im Folgenden diskutiert werden.

#### 2.1.3.1 Darstellung eines Kohlenstoffkupplungsprodukts **28**

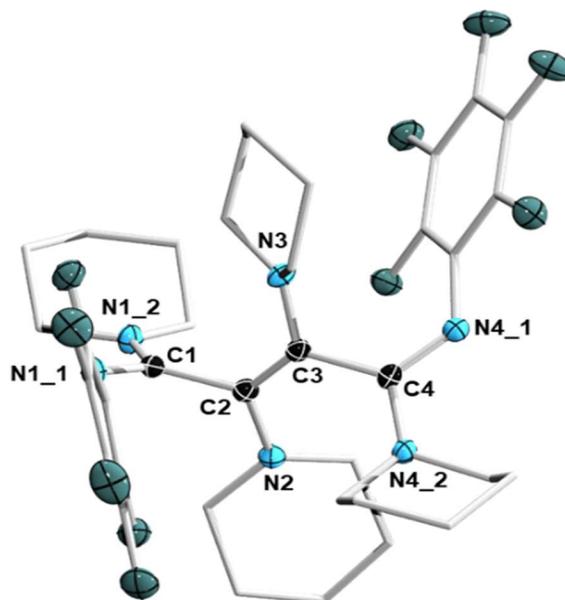
Die Verwendung des Azidoperfluorbenzols (**27**), welches in allen Positionen des Arylsubstituenten elektronenziehende Fluoratome aufweist, führt zu einem neuartigen Reaktionsprodukt. Bei der äquimolaren Umsetzung von Acetylen **1** mit Azidoperfluorbenzol (**27**) kann eine sofortige Gelbfärbung der Reaktionslösung, sowie eine Gasentwicklung

beobachtet werden. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird, nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile, Verbindung **28** in Form blassgelber Kristalle erhalten (Schema 17).



**Schema 17:** Darstellung der Verbindung **28** durch die äquimolare Reaktion von Acetylen **1** mit dem Azidoperfluorbenzol (**27**).

Aufgrund der Isolierung von Verbindung **28** durch Kristallisation konnte dieses <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das Vorliegen von sechs Signalsätzen im Protonenspektrum für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten untermauert das symmetrische Strukturmotiv mit chemisch äquivalenten Kernen ( $\delta = 1.08\text{--}1.42$  (m, 24H), 2.53–2.65 (m, 4H), 2.96–3.06 (m, 4H), 3.06–3.21 (m, 2H), 3.21–3.34 (m, 4H) und 3.73–3.90 (m, 2H) ppm). Ebenso zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nur drei Signale für die zehn Fluoratome bei Verschiebungen von  $\delta = -150$  (4F),  $-166$  (4F) und  $-169$  (2F) ppm auf. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung bei  $-30$  °C erhalten. Diese belegen eindeutig die postulierte Struktur von Verbindung **28** (Abbildung 23).

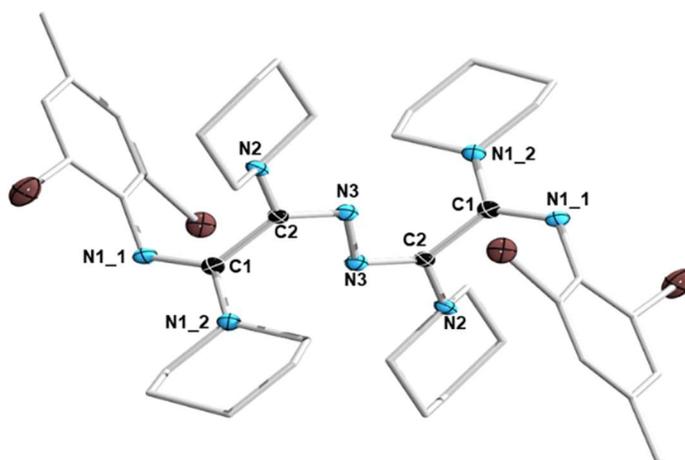


**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **28** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–N1\_1 1.298(2), C1–N1\_2 1.355(2), C1–C2 1.515(3), C2–C3 1.360(3), C3–C4 1.512(3), C4–N4\_1 1.300(2), C4–N4\_2 1.357(2), C2–N2 1.413(2), C3–N3 1.408(2); C1–C2–N2 111.49(16), C1–C2–C3 122.20(17), N2–C2–C3 125.52(17), C2–C3–N3 123.99(17), C2–C3–C4 121.03(17), N3–C3–C4 114.98(16).

Die Kohlenstoff-Iminstickstoffbindungen C1–N1\_1 und C4–N4\_1 liegen mit 1.298(2) Å und 1.300(2) Å im erwarteten Bereich von C=N-Doppelbindungen. Damit erhält Verbindung **28** einen bisiminartigen Strukturaufbau. Die Kohlenstoff-Stickstoffbindungen zu den Piperidylsubstituenten besitzen partiellen Doppelbindungscharakter, der für die Bindungen zu den terminalen Piperidylsubstituenten ausgeprägter ist als zu den internen Stickstoffsubstituenten ( $d(\text{C1–N1}_2) = 1.355(2) \text{ Å}$ ,  $d(\text{C4–N4}_2) = 1.357(2) \text{ Å}$ ) ( $d(\text{C2–N2}) = 1.41(2) \text{ Å}$ ,  $d(\text{C3–N3}) = 1.408(2) \text{ Å}$ ). Die Kohlenstoff-Kohlenstoffabstände der C<sub>4</sub>-Einheit sind alternierend. Die C1–C2- und C3–C4-Bindungslängen liegen mit 1.515(3) Å und 1.512(3) Å im Bereich von Einfachbindungen. Im Gegensatz dazu, besitzt der interne Kohlenstoff-Kohlenstoffabstand Doppelbindungscharakter ( $d(\text{C2–C3}) = 1.360(3) \text{ Å}$ ). Die lokalisierte Doppelbindung manifestiert sich, neben der Bindungslängenbetrachtung, auch durch die Winkelsummen. Die jeweiligen Winkelsummen um  $\Sigma\text{C2}$  bzw.  $\Sigma\text{C3}$  betragen 362.21° bzw. 360°. Dies lässt auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der beiden Kohlenstoffatome schließen. Der Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 mit 176.01° belegt die annähernde coplanare Anordnung der C<sub>4</sub>-Kette. Die terminalen Stickstoffsubstituenten dagegen weichen jedoch beidermaßen von



Arylsubstituenten bei  $\delta = 19.7$  und  $19.9$  ppm. Die Signale für die Piperidyleinheiten liegen im erwarteten Bereich von  $\delta = 23\text{--}27$  ppm für die 3,4,5-Position, und zwischen  $\delta = 50\text{--}60$  ppm für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen an 2,6-Position. Diese Verschiebung ins tiefere Feld resultiert aus der Entschirmung der Kohlenstoffatome aufgrund der benachbarten Stickstoffatome. Ebenso finden sich vier Signale für die aromatischen Arylkohlenstoffatome bei  $\delta = 128, 131, 132$  und  $133$  ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{N}_2\text{C}_2\text{N}_2$ -Einheit können bei  $\delta = 165.9$  ppm und  $167.4$  ppm detektiert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse wurden geeignete Einkristalle von Verbindung **30** durch Einengen einer gesättigten Toluollösung bei  $-30$  °C erhalten (Abbildung 24). Die Struktur im Festkörper zeigt die Bildung des *E,E*-Isomers mit einem Inversionszentrum auf der N3–N3-Bindung.

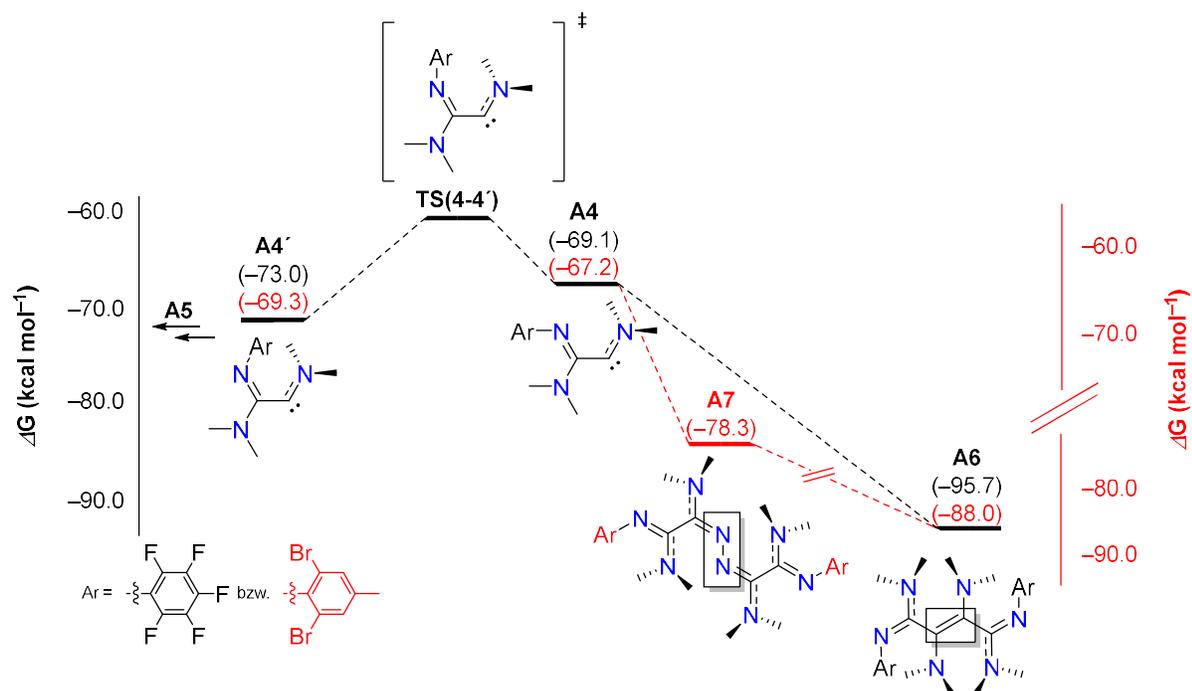


**Abbildung 24:** Molekülstruktur von **30** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–N1\_1 1.287(4), C1–N1\_2 1.355(4), C1–C2 1.519(4), C2–N2 1.387(3), C2–N3 1.293(3), N3–N3 1.406(4); N1\_1–C1–N1\_2 120.2(3), N1\_1–C1–C2 122.2(2), N1\_2–C1–C2 117.6(2), C1–C2–N2 116.0(2), C1–C2–N3 124.6(2), N2–C2–N3 119.1(2), C2–N3–N3 112.1(3).

Die C1–N1\_1- und C2–N3-Bindungslängen liegen mit  $1.287(4)$  Å und  $1.293(3)$  Å im Bereich von Doppelbindungen. Das Azin **30** erfährt somit einen *tetra*-iminartigen Aufbau. Die ausgebildeten Kohlenstoff-Stickstoffabstände zu den Piperidylsubstituenten weisen einen partiellen Doppelbindungscharakter auf ( $d(\text{C1–N1}_2) = 1.355(4)$  Å,  $d(\text{C2–N2}) = 1.387(3)$  Å). Die C1–C2-Bindungslänge liegt mit  $1.519(4)$  Å im erwarteten Bereich einer Einfachbindung. Ebenso kann die N3–N3-Bindungslänge als Einfachbindung beschrieben werden ( $d(\text{N3–N3}) = 1.406(4)$  Å). Die Winkelsummen um C1 und C2 betragen jeweils  $360^\circ$ , was auf eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der beiden Kohlenstoffatome C1 und C2 hindeutet. Diese

Hybridisierung führt zu einer annähernd orthogonalen Anordnung der N<sub>2</sub>-Einheit zu den Kohlenstoffatomen C2 ( $\angle\text{C2-N3-N3} = 112.1(3)^\circ$ ). Der Torsionswinkel N2-C2-N3-N3 mit  $176.6^\circ$  weist auf eine coplanare Anordnung der internen N<sub>Pip</sub>-C-N<sub>2</sub>-C-N<sub>Pip</sub>-Kette hin. Der Torsionswinkel N1\_1-C1-C2-N3 mit  $104.5^\circ$  und  $102.8^\circ$  für N1\_2-C1-C2-N3 zeigen, dass die N-Ar<sup>Br</sup>-Einheit, sowie der terminale Piperidylsubstituent annähernd orthogonal zu der C<sub>2</sub>-Einheit stehen. Diese geringe Abweichung von einer perfekten orthogonalen Symmetrie ( $90^\circ$ ) ist auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen.

Verbindung **28** und Verbindung **30** erfahren einen ähnlichen Strukturaufbau, unterscheiden sich jedoch durch die interne N<sub>2</sub>-Gruppe. Um Details über den Mechanismus und Unterschiede in der Ausbildung von Verbindung **28** (**A6**) und **30** (**A7**) zu erhalten, wurden DFT-Berechnungen von *Dr. Arumugam Jayaraman* auf dem *B3LYP-D3/6-311g++\*/SMD-(Benzol)//B3LYP-D3/6-31+g\*\**-Theorieniveau unter Verwendung des Bis(dimethylamino)-acetylens durchgeführt (Abbildung 25). Der Pfad in schwarz steht exemplarisch für die Umsetzung mit Azidoperfluorbenzol (**27**) und der Pfad in rot für die Reaktion mit dem 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol (**29**).



**Abbildung 25:** Berechnetes Reaktionsprofil für die Darstellung von **A6** und **A7**. Die Gibbs-Energien sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.

Der Mechanismus der Bildung von Verbindung **28** (**A6**) und **30** (**A7**) folgt in den ersten Reaktionsschritten dem gleichen Muster wie bei der Darstellung der 3*H*-Indolderivate (**A5**, Kapitel 2.1.1, Abbildung 20, Seite 39). Der exergone Isomerisierungsprozess von **A4** über den Übergangszustand (**TS(4-4')**) in die stabilere Zwischenstufe **A4'** ( $\Delta G = 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist hier ebenfalls denkbar. Die *ortho*-ständigen Substituenten verhindern hierbei jedoch die intramolekulare C<sub>Aryl</sub>-H/C-Aktivierung und es können keine Indole (**A5**) ausgebildet werden (linke Seite, Abbildung 25).

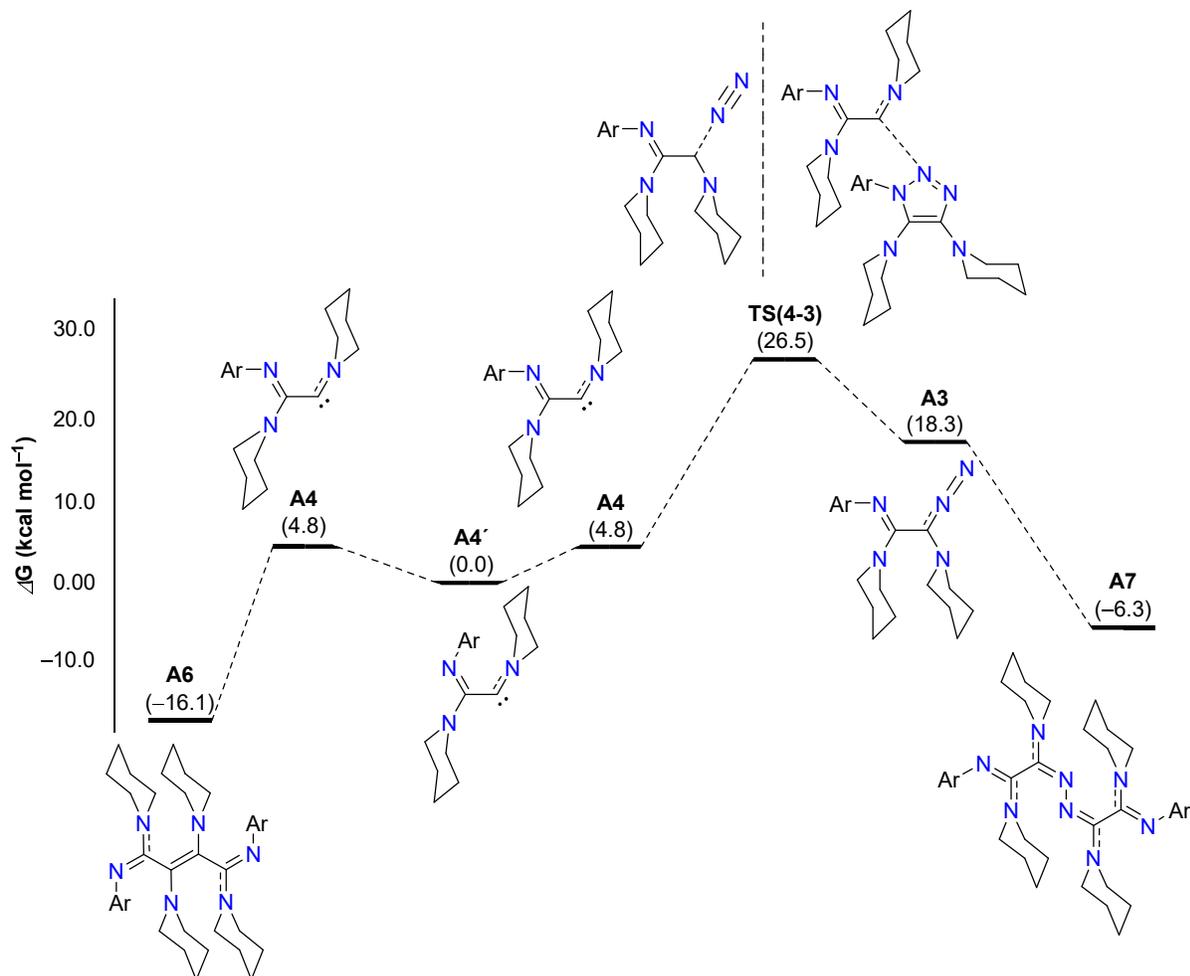
Die Betrachtung der Reaktion mit Azidoperfluorbenzol startet somit bei der Zwischenstufe **A4**. Das, durch N<sub>2</sub>-Eliminierung, *in-situ* gebildete, carbenoide Zentrum in **A4** kann mit sich selbst eine Dimerisierungsreaktion eingehen (vgl. *Wanzlick*-Gleichgewicht). Die Reaktion endet in dem energetisch, stabilen Dimerisierungsprodukt **A6** ( $\Delta G = -95.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). **A6** bzw. Verbindung **28** kann als Carbendimer (Biscarben) und Resultat einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion angesehen werden (schwarzer Pfad, Abbildung 25).

Die Reaktion mit dem 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol verläuft ebenfalls über die Zwischenstufe **A4** ( $\Delta G = -67.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Da die *ortho*-Substituenten einen Dimerisierungsprozess aufgrund ihrer Größe verhindern, resultiert die Reaktion in **A7** (Verbindung **30**), wobei ein N<sub>2</sub>-Fragment von zwei **A4**-Intermediaten fixiert wurde. Dieses N<sub>2</sub>-Molekül könnte aus der N<sub>2</sub>-Eliminierung kommen, die zwangsläufig bei der Darstellung von **A4** abläuft. Wahrscheinlicher ist jedoch die Koordination eines carbenoiden **A4**-Intermediats an das *beta*-Stickstoffatom der Triazol-Zwischenstufe **A2** mit darauffolgender Nitrenabspaltung. Das Produkt **A7** ( $\Delta G = -78.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist um  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler als die dimere Verbindung **A6** ( $\Delta G = -88.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die DFT-Berechnungen des Reaktionsprofils für die Darstellung von Verbindung **30** zeigen auch hier die Möglichkeit, das Dimerisierungsprodukt zu erhalten. Jedoch schlugen jegliche experimentellen Versuche, das Dimer **A6** auch für die Umsetzung mit 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol zu generieren, fehl (roter Pfad, Abbildung 25).

Ein tieferer Einblick in die Darstellung der Verbindungen **28** (Dimer) und **30** (Azin) liefert die detaillierte Betrachtung des Reaktionsprofils ab der Zwischenstufe **A4'** ( $\Delta G = 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die Gibbs-Energien sind für die Umsetzung des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol berechnet worden (Abbildung 26)

Auf der linken Seite ist der Dimerisierungsprozess zu Produkt **A6** (Dimer **28**) aufgezeigt. Ausgehend von dem energetisch, stabileren Zwischenprodukt **A4'** folgt, über ein Isomerisierungsprozess, die Ausbildung des Isomers **A4**, welches über eine exergone Dimerisierung (Energiebarriere  $\Delta G^\ddagger = -20.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) das Produkt **A6** ausbildet. Das

gebildete Dimer ist für diese Reaktion das energetisch stabilste Produkt ( $\Delta G = -16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und die Dimerisierung kann unter den gewählten Reaktionsbedingungen jedoch als ein reversibler Prozess angesehen werden.



**Abbildung 26:** Vergleich des berechneten Reaktionsprofils für die Darstellung von **A6** und **A7**. Die Gibbs-Energien sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben (Ar = 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol).

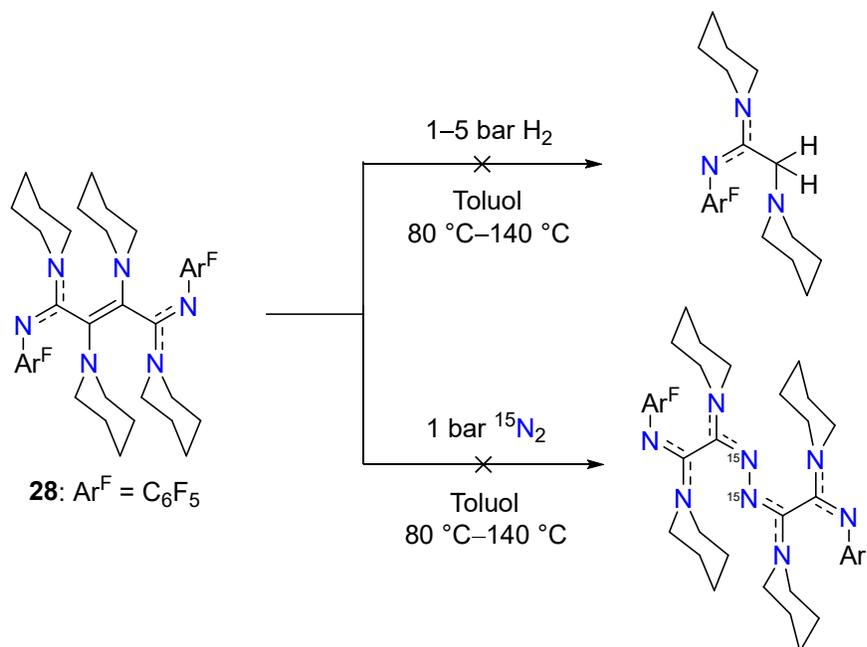
Die Betrachtung der rechten Seite zeigt die Bildung des Azins **A7**. Der erste Schritt erfolgt ebenfalls über eine Isomerisierung von **A4'** hin zu **A4**. Das carbenoide Zentrum von **A4** kann mit einem  $\text{N}_2$ -Fragment wechselwirken. Diese Wechselwirkung verläuft über den Übergangszustand **TS(4-3)** und resultiert im Intermediat **A3**. Die Entstehung von **TS(4-3)** ist bis dato jedoch noch nicht aufgeklärt. In **A3** ist die neue Carbenkohlenstoff-Stickstoffbindung geknüpft und die Bildung von **A7** erfolgt nun durch einen Angriff eines zweiten **A4** an das endständige Stickstoffatom in **A3**. Die Darstellung von **A7** ist aufgrund der Energiebarriere

von  $\Delta G^\ddagger = -32.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter den verwendeten Reaktionsbedingungen jedoch irreversibel.

### Reaktivitätsstudien des Dimers **28** gegenüber Gasen

Die, zuvor genannten, Beobachtungen, erwecken den Eindruck, dass das Dimer **28** in einer Art „Wanzlick-Gleichgewicht“ zwischen Dimer und carbenoide Spezies vorliegen könnte. Hierzu wurden einige Versuche, insbesondere mit Gasen bei hohen Drücken und Temperaturen, durchgeführt, um das Dimer **28** aufzuspalten und neuartige Bindungsmodi und Carbenverbindungen darzustellen (Schema 19).

Die Umsetzungen von **28** mit 1–5 bar  $\text{H}_2$  führten auch bei einer Variation der Reaktionstemperatur ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zu keiner Reaktion. Im Protonenspektrum der Reaktionslösung kann ein Singulettsignal bei  $\delta = 4.47 \text{ ppm}$  für das gelöste Diwasserstoffmolekül detektiert werden. Die Signale des Edukts **28** können auch bei höheren Temperaturen, sowohl im  $^1\text{H}$ - wie auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, unverändert nachgewiesen werden.



**Schema 19:** Reaktivitätsstudien von Dimer **28** gegenüber Diwasserstoff und isotopenmarkiertem Distickstoff.

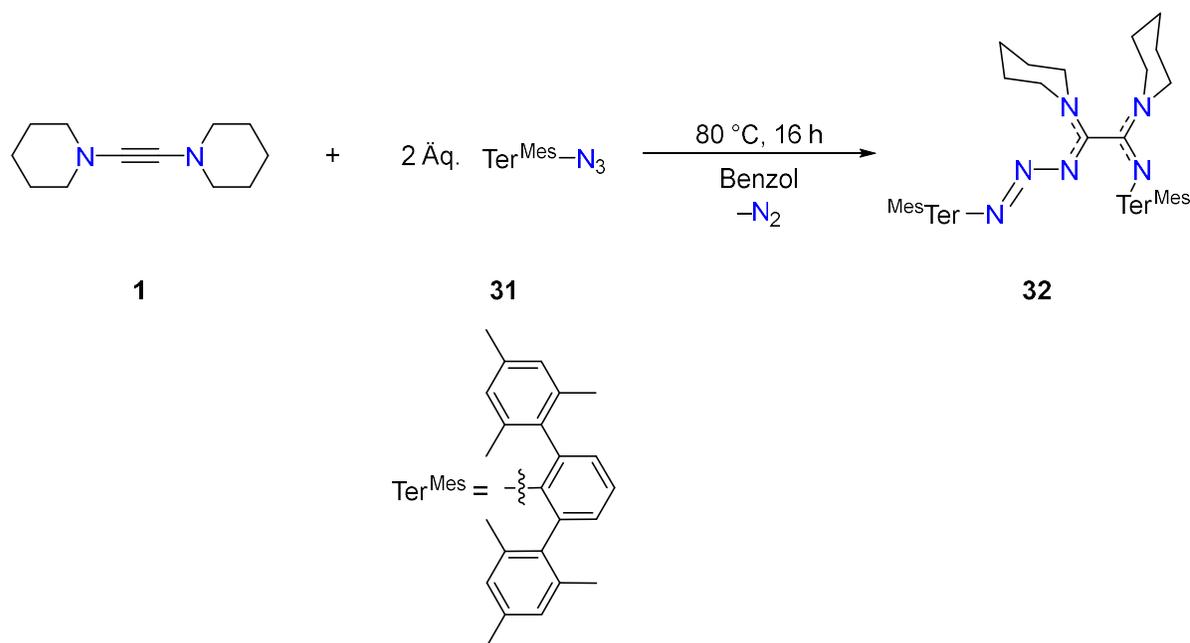
Da der Dimerisierungsprozess für die Darstellung von Verbindung **28** eine reversible Reaktion unter den verwendeten Reaktionsbedingungen darstellt ( $\Delta G^\ddagger = -20.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), wurde Verbindung **28** in Benzol gelöst und in einem *J.-Young*-NMR-Rohr mit 1 bar isotopen-

markierten  $^{15}\text{N}_2$  umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis auf  $140\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, jedoch konnte auch nach mehreren Tagen bei erhöhter Temperatur keine Umsetzung zu dem Azinderivat (vgl. Verbindung **30**) festgestellt werden. Eine weitere Möglichkeit das Azinderivat der Verbindung **28** darzustellen, wurde durch die aufeinanderfolgende Zugabe der Startmaterialien bei tiefen Temperaturen in Toluol verwirklicht. In einem *J.-Young*-NMR-Rohr wurde eine Toluollösung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit flüssigem Stickstoff eingefroren ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Direkt im Anschluss wurde zu der gefrorenen Lösung eine Toluollösung des Azidoperfluorbenzols (**27**) gegeben und ein Atmosphärentausch mit isotopenmarkiertem  $^{15}\text{N}_2$  durchgeführt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung bis auf  $140\text{ }^\circ\text{C}$  für mehrere Tage erhitzt. Jedoch konnte auch in diesem Fall keine Umsetzung beobachtet werden. NMR-spektroskopisch wurde nur das Startmaterial ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) und  $^{15}\text{N}_2$  ( $\delta(^{15}\text{N}_2) = -70.8\text{ ppm}$ ) detektiert. Die DFT-Berechnung für das NMR-Signal auf dem *MST(6-311g++\*\*)solv(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)*-Basissatz des zu erwartenden Azinderivats zeigt ein Signal bei  $\delta(^{15}\text{N}) = 110\text{ ppm}$  für das interne  $\text{N}_2$ -Fragment, welches bis jetzt noch nicht beobachtet werden konnte.

Der fehlende Erfolg der Studien untermauert jedoch eher einen Angriff eines carbenoiden Kohlenstoffatom an das  $\beta$ -Stickstoffatom des 1,2,3-Triazolderivats, welches zwangsläufig bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen Alkin und Azid als Zwischenprodukt ausgebildet wird. Die Reaktivitätsstudien der Verbindungen **28** und **30** insbesondere gegenüber dem isotopenmarkiertem Distickstoffmolekül  $^{15}\text{N}_2$  sind jedoch weiter Bestandteil der aktuellen Forschung.

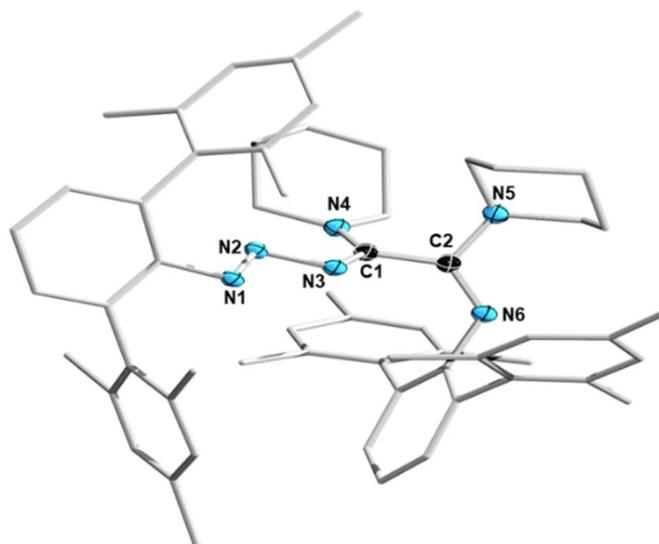
### 2.1.3.3 Darstellung von Triazenen

Das Verhindern der *ortho*-C-H-Aktivierung durch die Funktionalisierung mit Halogensubstituenten führte zu den Verbindungen **28** (Dimer) und **30** (Azin). Eine weitere Möglichkeit die Bindungsaktivierung zu umgehen, wurde durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Terphenylsubstituenten am Azid (*m*-Termesitylazid, **31**) realisiert. Bei der äquimolaren Umsetzung von Verbindung **1** mit *m*-Termesitylazid (**31**) bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in Benzol konnte eine starke Gasentwicklung, sowie ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung zu Rotorange, beobachtet werden. Mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung wurde jedoch ein unvollständiger Umsatz von Verbindung **1** festgestellt. Die Zugabe eines zweiten Äquivalents des *m*-Termesitylazids führte, nach Aufarbeitung, zu Verbindung **32** (Schema 20).



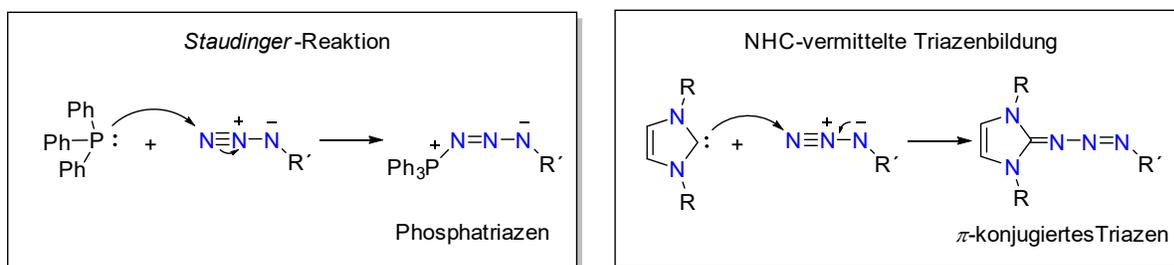
**Schema 20:** Darstellung des Triazens **32**.

Die Protonensignale der CH<sub>3</sub>- und der CH<sub>2</sub>-Gruppen liegen im erwarteten Bereich zwischen  $\delta = 0.92\text{--}3.00$  ppm. Die aromatischen CH-Gruppen können im Resonanzbereich bei  $\delta = 6.70\text{--}7.10$  ppm detektiert werden. Die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Auswertung führt zu eindeutigen Resonanzen bei  $\delta = 144$  ppm (*C*<sub>ipso</sub>-N) und 146 ppm (*C*<sub>ipso</sub>-N<sub>3</sub>) für die quartären Kohlenstoffatome der Azidfragmente. Die Signale bei  $\delta = 153$  und 167 ppm können den quartären Kohlenstoffatomen der N<sub>2</sub>C-CN<sub>2</sub>-Einheit zugeordnet werden. <sup>13</sup>C-NMR-Signale in diesem Resonanzbereich konnten schon für Carbenkohlenstoffatome der  $\pi$ -konjugierten Triazene von *Bielawski* und Mitarbeitern beobachtet werden (vgl.:  $\delta(^{13}\text{C}) = 152.1$  ppm).<sup>[171]</sup> Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Einengen einer gesättigten Toluollösung von Produkt **32** bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Qualität der erhaltenen Daten lässt keine Diskussion der strukturellen Parameter zu. Jedoch wurde die Konnektivität im Festkörper für Verbindung **32** zweifelsfrei bestätigt (Abbildung 27).



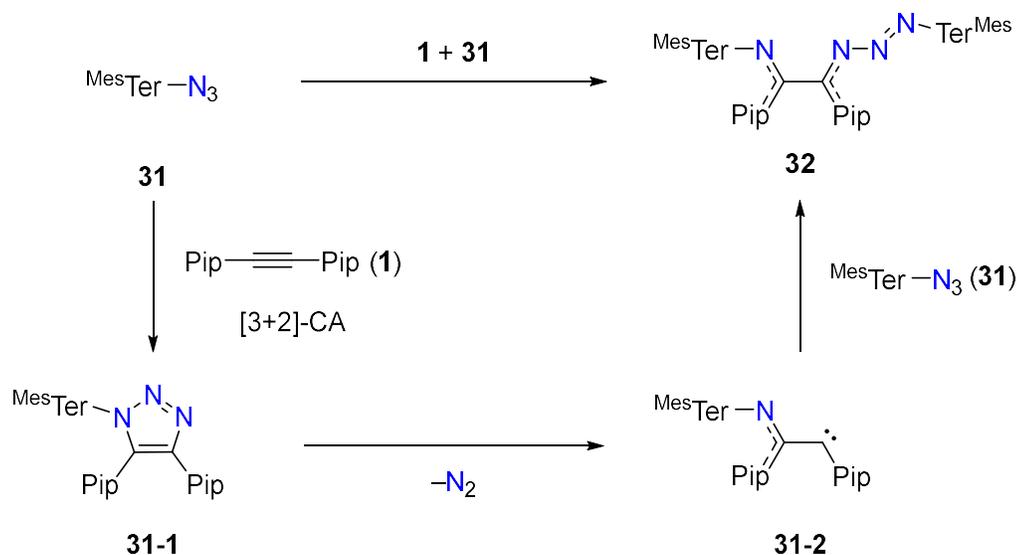
**Abbildung 27:** Molekülstruktur von **32** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylsubstituenten nicht dargestellt. Aufgrund mangelnder Qualität der Messdaten ist keine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln sinnvoll.

Die Substanzklasse der Triazene, insbesondere der  $\pi$ -konjugierten Triazene, sind Gegenstand einer fünfzigjährigen Forschungsgeschichte. Die Synthese der  $\pi$ -konjugierten Triazene erfolgt über die Umsetzung von NHCs mit einem organischen Azid. Zum Vergleich dazu kann bei einer klassischen *Staudinger*-Reaktion (Umsetzung von Triphenylphosphan mit einem Azid) das Phosphatriazen als Zwischenprodukt angesehen werden (Schema 21).<sup>[171-173]</sup> Im Fall der *Staudinger*-Reaktion wird durch darauffolgende  $N_2$ -Dissoziation ein Phosphazen gebildet. Dieses wandelt sich mit Hilfe einer wässrigen Aufarbeitung zu einem primären Amin um.



**Schema 21:** *Staudinger*-Reaktion im Vergleich zur NHC-vermittelten Triazenbildung.

Anhand dieser NHC-vermittelten Syntheseroute von *Bielawski* und Mitarbeitern kann ein Mechanismus zur Darstellung von Verbindung **32** postuliert werden (Schema 22).



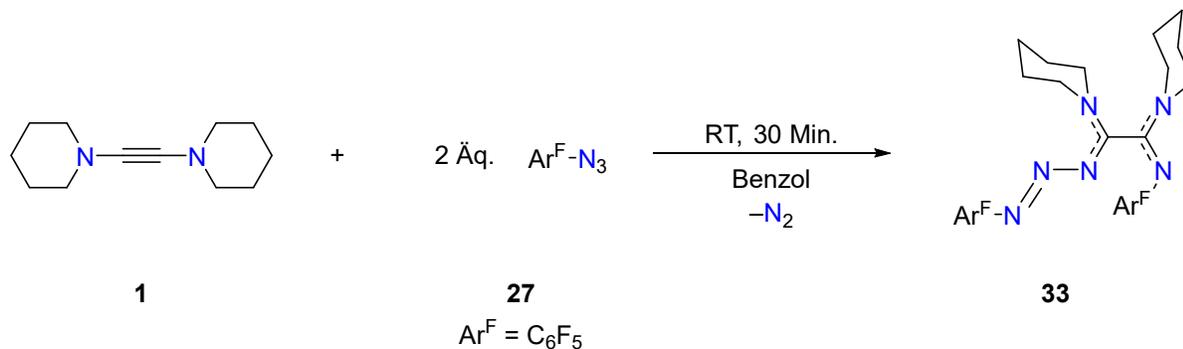
**Schema 22:** Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung des Triazens **32**.

Die ersten Reaktionsschritte sind analog zu der 3*H*-Indoldarstellung in Kapitel 2.1.1 (Darstellung des Triazols, Abbildung 20, Seite 39). Über eine [3+2]-Cycloaddition des Azids an das Alkin ist das Triazol **31-1** als Zwischenstufe denkbar, welches über eine  $\text{N}_2$ -Eliminierung das Carbenoid **31-2** ausbildet. Das intermediär gebildete Carbenoid kann mit einem zweiten Äquivalent Azid **31** zu dem  $\pi$ -konjugierten Triazene **32** reagieren. Die C–H-Aktivierung durch sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten (Mesityl) wird unterbunden und der carbenoide Angriff erfolgt an das  $\gamma$ -Stickstoffatom des zweiten Azidfragments.

Vergleichbare Arbeiten, durchgeführt von *Simon Dotzauer*, zeigten, dass die Darstellung der  $\pi$ -konjugierten Triazene für Azide mit elektronenziehenden, sowie elektronendonierenden Substituenten am Arylfragment ( $\text{RN}_3$ ,  $\text{R} = p\text{-CN-C}_6\text{F}_4$ ,  $o,o\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-NO}_2$ ,  $o,o\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ) schon bei Raumtemperatur innerhalb von dreißig Minuten abläuft.<sup>[174]</sup> Im Kapitel 2.1.2 (S. 43) wurde die Triebkraft der Cycloaddition zwischen Azid und Alkin (Triazoldarstellung), sowie die Ringöffnung mit anschließender Dissoziation des  $\text{N}_2$ -Moleküls (Bildung des Carbenoids) besprochen. Die elektronischen Eigenschaften der verwendeten Azide führen entweder zu einer Stabilisierung (elektronendonierende Substituenten) oder einer Destabilisierung (elektronenziehende Substituenten) des carbenoiden Fragments. Dies führt zu einer Verringerung bzw. Beschleunigung der Folgereaktion des Carbenoids (Dimerisierung,  $\text{N}_2$ -Fixierung,  $\text{N}_3$ -Angriff). Somit kann für die Umsetzung von Verbindung **1** mit zwei Äquivalenten *m*-Termesitylazid (**31**) die erhöhte Reaktionstemperatur (80 °C) und -dauer (16 h) erklärt werden. Der  $\text{Ter}^{\text{Mes}}$ -Substituent übt eher einen stabilisierenden, kinetischen

Einfluss aus und die Dissoziationsgeschwindigkeit, wie auch die Folgereaktion, wird verlangsamt.

Im Vergleich dazu, kann die Reaktion von Acetylen **1** mit zwei Äquivalenten Azidoperfluorbenzol (**27**) betrachtet werden, die bei Raumtemperatur unter starker Gasentwicklung direkt zu dem  $\pi$ -konjugierten Triazen **33** führt. Das Produkt **33** kann als amorpher, gelber Feststoff in guten Ausbeuten isoliert werden (65%, Schema 23).

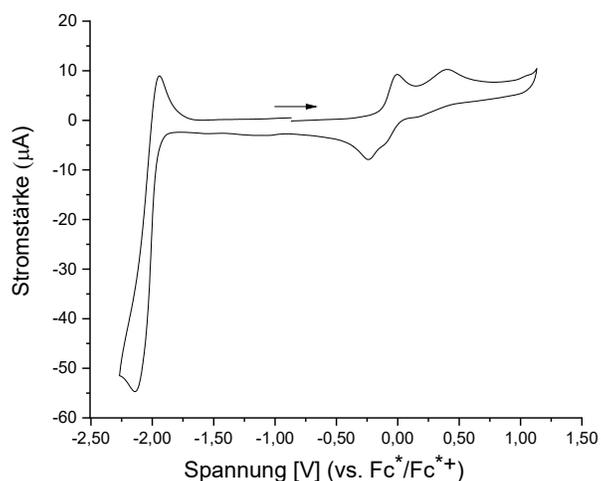


**Schema 23:** Darstellung des Triazens **33**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Triazen **33** können acht Multiplettsignale für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Piperidyleinheiten beobachtet werden, was auf eine Konjugation der freien Elektronenpaare der Stickstoffsubstituenten in die  $\text{C}_2$ -Einheit hindeutet ( $\delta = 1.04\text{--}1.17$  (4H),  $1.19\text{--}1.47$  (8H),  $2.77\text{--}2.86$  (1H),  $2.98\text{--}3.10$  (3H),  $3.25\text{--}3.35$  (1H),  $3.50\text{--}3.61$  (1H),  $3.84\text{--}3.92$  (1H), und  $3.92\text{--}3.99$  (1H) ppm). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können für die Piperidylgruppen zehn Signale bei Verschiebungen von  $\delta = 23.7, 24.4, 24.9, 25.3, 26.3, 26.6, 43.7, 45.8, 48.6$  und  $49.2$  ppm beobachtet werden. Die CF-Einheiten werden als fünf Signale im aromatischen Verschiebungsbereich detektiert ( $\delta = 136.6, 138.2, 139.7, 140.8$  und  $141.6$  ppm). Die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_2$ -Einheit zeigen zwei Signale auf, die aufgrund der benachbarten Stickstoffsubstituenten eine Entschirmung erfahren und somit ins tiefe Feld verschoben werden ( $\delta = 155.4$  und  $166.4$  ppm). Das  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt fünf Signalsätze für die zehn Fluoratome der  $\text{NC}_6\text{F}_5$ - und  $\text{N}_3\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten ( $\delta = -165.1$  (3F),  $-163.8$  (2F),  $-157.7$  (1F),  $-151.3$  (2F) und  $-150.8$  (2F) ppm). Neben der hochaufgelösten Massenspektroskopie von Triazen **33**, wobei das durch  $\text{N}_2$ -Eliminierung entstandene Nitrenfragment beobachtet werden konnte, wurde von Produkt **33** auch eine Verbrennungsanalyse angefertigt, die die postulierte Summenformel bestätigte (ber.: C: 49.49, H: 3.46, N: 14.43; gef.: C: 50.22, H: 3.60, N: 14.21). Trotz alledem scheiterten bisher

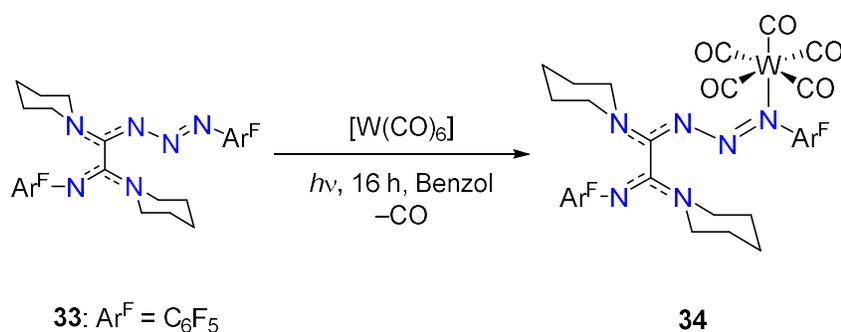
jegliche Versuche geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **33** zu erhalten.

Neben der NMR-spektroskopischen Untersuchung, wurde Verbindung **33** auch auf dessen Redoxverhalten analysiert (Abbildung 28). Die donierenden Stickstoffsubstituenten an der C<sub>2</sub>-Einheit erhöhen die Elektronendichte der Kohlenstoffkette. Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei irreversible Oxidationsprozesse bei  $E_{pa1} = +0.02$  V und  $E_{pa2} = +0.41$  V (vs. Fc<sup>\*</sup>/Fc<sup>2+</sup>), somit scheint eine Oxidation von Verbindung **33** mit Oxidationsmitteln, die ein Potential von größer als +0.02 V aufweisen, möglich zu sein. Ebenfalls konnten zwei irreversible Reduktionsprozesse bei  $E_{pc1} = -0.25$  V und  $E_{pc2} = -2.15$  V (vs. Fc<sup>\*</sup>/Fc<sup>2+</sup>) beobachtet werden. Die experimentellen Untersuchungen zum Redoxverhalten der Verbindung **33** stehen noch aus.



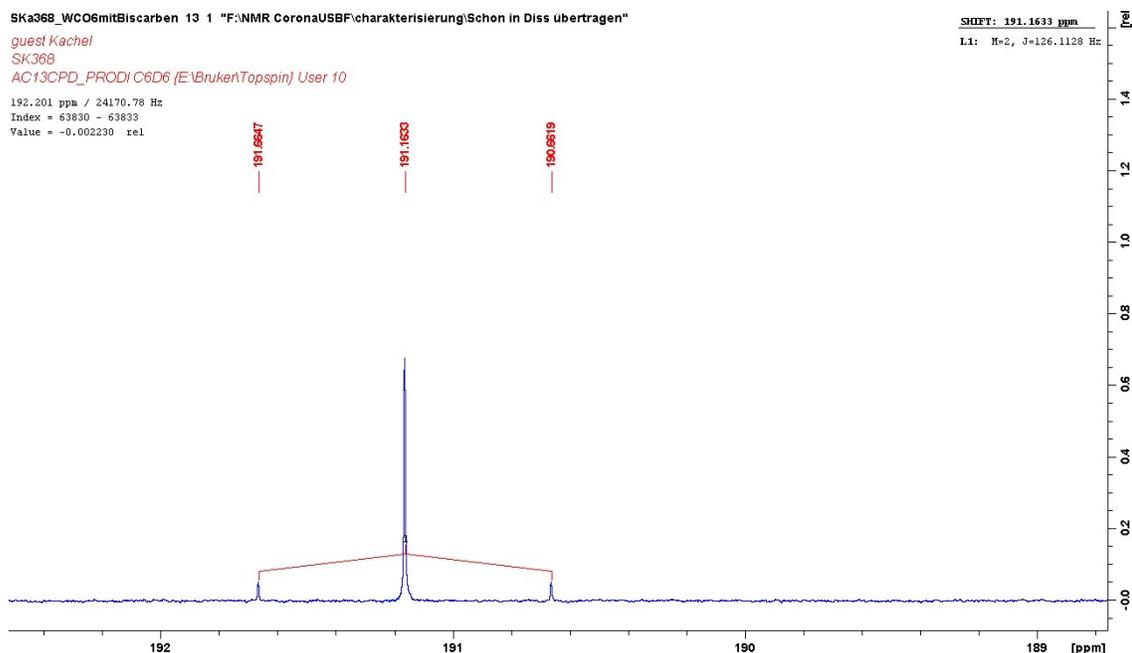
**Abbildung 28:** Cyclovoltammogramm von Triazen **33** gemessen in DCM/0.1 M [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] bei 23 °C und einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV s<sup>-1</sup>.

Da insbesondere Carbonylkomplexe unter UV-Licht zur Ligandensubstitution neigen und dadurch eine Stabilisierung und struktureller Nachweis des Triazens **33** möglich wäre, wurde Verbindung **33** mit einem Äquivalent [W(CO)<sub>6</sub>] in Benzol unter photochemischen Bedingungen (210–600 nm) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung färbte sich über die Dauer der Reaktion dunkelrot und es konnte eine Bildung eines roten Feststoffes beobachtet werden (37%, Schema 24).



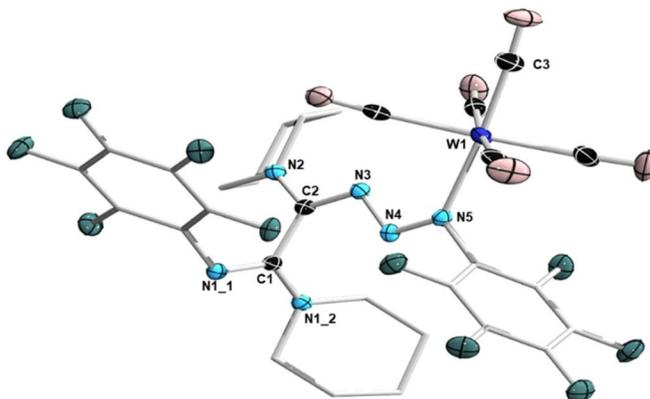
**Schema 24:** Umsetzung des Triazens **33** mit  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  unter photolytischer Behandlung zu Komplex **34**.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Komplex **34** zeigt vier Signalsätze für die zehn Fluoratome der  $\text{NC}_6\text{F}_5$ - und  $\text{N}_3\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten ( $\delta = -164.3$  (3F),  $-163.6$  (2F),  $-154.8$  (2F) und  $-151.7$  (3F) ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **34** kann das charakteristische Aufspaltungsmuster für die rotationsgehinderten Piperidylsubstituenten in Form von neun Multiplettsignalen beobachtet werden ( $\delta = 0.99$ – $1.07$  (2H),  $1.08$ – $1.15$  (6H),  $1.16$ – $1.25$  (4H),  $2.70$ – $2.80$  (2H),  $2.80$ – $2.90$  (2H),  $3.23$ – $3.26$  (1H),  $3.32$ – $3.41$  (1H),  $3.43$ – $3.51$  (1H),  $4.26$ – $4.28$  (1H) ppm). Die dazugehörigen zehn  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Piperidyleinheiten liegen im erwarteten Verschiebungsbereich ( $\delta = 23.3$ ,  $24.1$ ,  $24.8$ ,  $25.6$ ,  $26.3$ ,  $26.6$ ,  $44.1$ ,  $47.9$ ,  $48.9$  und  $50.9$  ppm). Diese Beobachtungen belegen die starre Konformation der Piperidylsubstituenten mit unterscheidbaren axialen und äquatorialen Protonen. Für die CF-Einheiten werden vier Signale beobachtet. Die Resonanzen bei  $\delta = 153$  und  $165$  ppm können den quartären Kohlenstoffatomen der  $\text{C}_2$ -Einheit zugeordnet werden. Für die fünf Carbonylkohlenstoffatome werden drei Signale bei  $\delta = 191$ ,  $199$  und  $205$  ppm detektiert. Das Signal bei  $\delta = 191$  ppm weist  $^{183}\text{W}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}) = 126.1$  Hz auf (Abbildung 29). Die Signale liegen im erwarteten Bereich für Wolframpentacarbonylkomplexe.<sup>[167]</sup>



**Abbildung 29:** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **34**. Die Resonanzen bei  $\delta = 191.7$  und  $190.6$  ppm entsprechen den Satelliten des NMR-aktiven  $^{183}\text{W}$ -Kerns.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von Verbindung **34** bei Raumtemperatur erhalten werden und belegen die postulierte Triazenstruktur von Verbindung **33** (Abbildung 30).

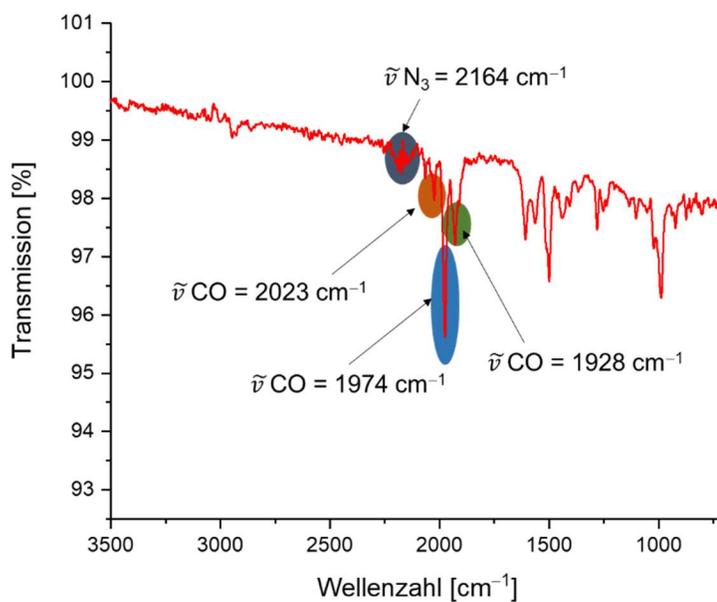


**Abbildung 30:** Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–N1\_1 1.296(3), C1–N1\_2 1.342(3), C1–C2 1.518(3), C2–N2 1.319(3), C2–N3 1.343(3), N3–N4 1.340(2), N4–N5 1.289(2), N5–W1 2.2237(8), W1–C3 1.975(3); N1\_1–C1–N1\_2 121.57(18), N1\_1–C1–C2 121.35(18), N1\_2–C1–C2 117.06(17), N2–C2–N3 118.72(18), N2–C2–C1 118.50(17), N3–C2–C1 122.57(18).

Die Bindungslänge C1–C2 mit 1.518(3) Å entspricht einer klassischen Einfachbindung (vgl. Alkan:  $d(\text{C}–\text{C}) = 1.54 \text{ Å}$ ). Die Stickstoff-Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Stickstoff-bindungslängen besitzen partiellen Doppelbindungscharakter und untermauern die Konjugation über die N2–C2–N3–N4–N5-Kette. Die Konjugation führt zu einer eher schwachen und somit aufgeweiteten Stickstoff-Wolframbindung mit  $d(\text{N5}–\text{W1}) = 2.2237(8) \text{ Å}$ . Die axiale W1–C3-Bindung mit 1.975(3) Å ist, im Gegensatz zu den äquatorialen W–C-Bindungen der quadratischen, bipyramidalen Umgebung um das Wolframzentrum, verkürzt. Somit kann von einem Einfluss des Triazenligandens ausgegangen werden, der die *trans*-ständige Carbonylgruppe in ihrer Koordination und Bindungsordnung beeinflusst und mit der  $\pi$ -Rückbindung des Wolframatoms konkurriert. Die äquatorialen Carbonylgruppen sind dahingehend kaum beeinflusst und die W–C-Bindungen liegen mit 2.027(3)–2.06(3) Å im erwarteten Bereich für oktaedrische Wolframcarbonylkomplexe (vgl.:  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ :  $d(\text{W}–\text{C}) = 2.051 \text{ Å}$ ).<sup>[168]</sup> Die Winkelsummen um C1 und C2 entsprechen im Rahmen der Standardabweichung der exakten Winkelsumme von 360°, was auf Mehrfachbindungscharakter schließen lässt ( $\sum \text{C1} = 359.98^\circ$ ,  $\sum \text{C2} = 359.79^\circ$ ). Die Torsionswinkel von Komplex **34** stellen eine annähernd planare Anordnung der N<sub>3</sub>-Kette fest, sodass die Konjugation über diese realisierbar wird (W1–N5–N4–N3: 6.0°, N5–N4–N3–C2: 178.96°).

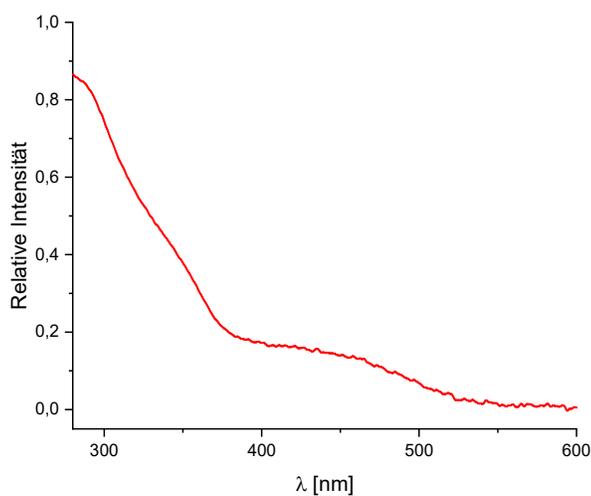
Da die spektroskopische Betrachtung der Carbonylgruppen in Übergangsmetallkomplexen Aufschluss auf die Bindungssituation (Bindungsordnung, *trans*-Einflüsse der Liganden) gibt, wurde das wolframstabilisierte Triazen **34** IR-spektroskopisch untersucht, um die Eigenschaften des Triazenligandens genauer zu untersuchen (Abbildung 31). Das Infrarotspektrum zeigt für die asymmetrische Streckschwingung der N<sub>3</sub>-Einheit eine Bande bei 2164 cm<sup>-1</sup>. Für das freie CO wird im allgemeinen eine Streckschwingung bei 2143 cm<sup>-1</sup> beobachtet (vgl.  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ :  $\tilde{\nu} \text{ CO} = 1977 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[169]</sup> Auf Basis der Gruppentheorie kann für das  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment eine lokale C<sub>4v</sub>-Symmetrie bestimmt werden. Somit ist anzunehmen, dass drei IR-aktive Banden als 2A<sub>1</sub>- und E-Rassen für die Carbonylgruppen zu erwarten sind.<sup>[169]</sup> Die Streckschwingungen der Carbonylliganden von Verbindung **34** können bei 2021 cm<sup>-1</sup>, 1974 cm<sup>-1</sup> und 1928 cm<sup>-1</sup> detektiert werden. Die Verkleinerung der Wellenzahl der CO-Liganden deutet auf eine starke Metall–CO-Wechselwirkung hin. Das Triazen ist folglich ein schwacher  $\pi$ -Akzeptor (vgl. RCN: (CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>:  $\tilde{\nu} \text{ CO} = 1915$  und 1783 cm<sup>-1</sup>, (CO)<sub>5</sub>W(NHCH<sub>3</sub>–NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 2062, 1960, 1916 und 1887 cm<sup>-1</sup> (Anzahl der Absorptionen deutet auf eine stark gestörte C<sub>4v</sub>-Symmetrie des W(CO)<sub>5</sub>-Fragments hin).<sup>[170]</sup> Die Metall–C-Bindungen werden gestärkt, die C–O-Bindungen hingegen geschwächt (kleinere Wellenzahl).

Die jeweiligen Banden liegen im erwarteten Bereich für CO-Streckschwingungen von Wolframcarbonylkomplexen mit Stickstoffliganden.<sup>[170]</sup>



**Abbildung 31:** Infrarotspektrum von Verbindung **34** in Benzol.

Aufgrund der Farbigkeit von Verbindung **34** wurde ein Absorptionsspektrum in Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 32). Es kann ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 449 \text{ nm}$  detektiert werden, was der rot-orangen Farbe in Lösung zugeordnet werden kann. Eine schwache Schulter wird bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 334 \text{ nm}$  beobachtet.

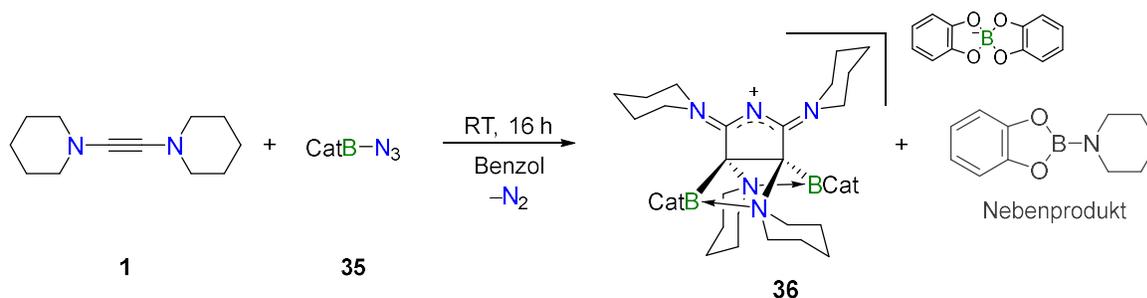


**Abbildung 32:** Absorptionsspektrum von Verbindung **34** in Dichlormethan.

2.1.3.4 Darstellung des Pyrrolidiniumsalzes **36**

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Borylaziden (CatBN<sub>3</sub>, PinBN<sub>3</sub>) mit Cyclooctin wurde von *Bettinger* und Mitarbeitern ausgiebig untersucht. Die Cycloadditionsreaktion läuft aufgrund der hohen Ringspannung des verwendeten Acetylen (18 kcal mol<sup>-1</sup>) bei Raumtemperatur und ohne Katalysator ab und führt zu Triazolderivaten.<sup>[175]</sup>

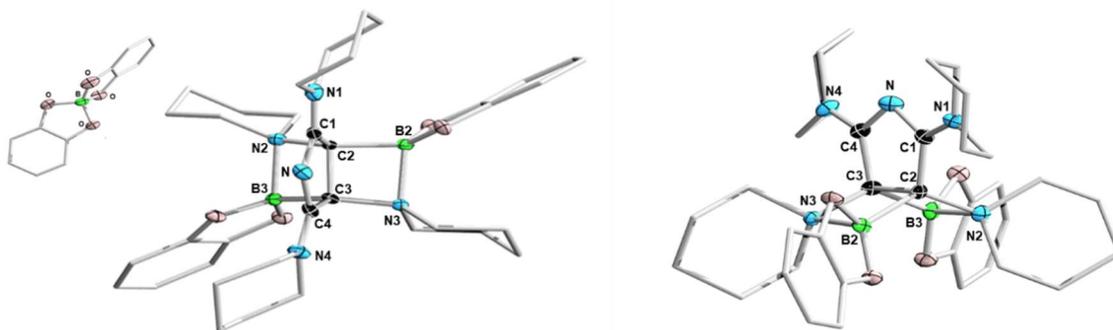
Die Reaktivität von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) gegenüber Aziden führte zu bekannten Stickstoffverbindungen (Indolen, Triazolen, Azin **30** und Triazenen), wie auch neuartigen Verbindungen (Dimer **28**). Die äquimolare Umsetzung von Acetylen **1** mit Catecholborylazid CatBN<sub>3</sub> (**35**) resultiert in der Ausbildung eines neuartigen Pyrrolidiniumsalzes **36** (Schema 25). Bei der Reaktion konnte eine sofortige Färbung der Reaktionslösung zu dunkelrot und eine starke Gasentwicklung beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde mit Pentan versetzt und die überstehende Lösung von dem entstandenen Öl abgetrennt. Nach Trocknen und Waschen mit Pentan wurde die Verbindung **36** als roter Feststoff erhalten (19%).



**Schema 25:** Darstellung des Pyrrolidiniumsalzes **36**.

Die <sup>11</sup>B-NMR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen einen vollständigen Umsatz des Borylazids **35** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm,  $\delta(^1\text{H}) = 6.71, 6.82$  ppm) zugunsten zwei neuer, hochfeldverschobener Resonanzen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta = 15.4$  und 10.0 ppm. Die Verschiebung zu kleineren Frequenzen deutet auf die Ausbildung von zwei nicht-äquivalenten, vierfach koordinierten Borspezies hin. Das hochfeldverschobene <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 10.0$  ppm weist auf eine höhere Elektronendichte am Borzentrum hin und kann dem Biscatecholboratanion BCat<sub>2</sub><sup>-</sup> zugeordnet werden. Das Protonenspektrum von Verbindung **36** zeigt vier verschiedene Signalsätze für die aromatischen Protonen, die dem symmetrischen Anion BCat<sub>2</sub><sup>-</sup> ( $\delta = 6.7\text{--}6.78$  (4H), 6.97–6.95 (4H) ppm) und der kationischen Spezies zugeordnet werden können ( $\delta = 6.79\text{--}6.81$  (4H), 6.89–6.93 (4H) ppm). Die Signal-

sätze für die Piperidyleinheiten liegen im erwarteten Bereich für aliphatische CH<sub>2</sub>-Gruppen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können nur zwei Signale für die quartären Kohlenstoffatome im Fünfring detektiert werden ( $\delta = 161.5$  und  $169.4$  ppm), was auf einen C<sub>2</sub>-symmetrischen Aufbau des Kations hindeutet. Die quartären Kohlenstoffatome an 3,4-Position des Pyrrolidiniumrings werden bei  $\delta = 161.5$  ppm detektiert. Das zweite Signal bei  $\delta = 169.4$  ppm deutet auf die beiden quartären Kohlenstoffatome an 2,5-Position hin, da durch die Nachbarschaft zu einem partiell positiv geladenen Stickstoffatom eine Abschirmung der Kohlenstoffatome erfolgt und die Resonanz in das tiefe Feld verschoben wird. Des Weiteren ließ sich das Aminoboran Piperidylcatecholboran NMR-spektroskopisch als Nebenprodukt nachweisen. Die gemessenen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein (CatBNPip:  $\delta(^{11}\text{B}) = 25.4$  ppm).<sup>[176]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen, die durch Eindampfen von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von Verbindung **36** erhalten werden konnten, bestätigte die vorgeschlagene Struktur im Festkörper (Abbildung 33).

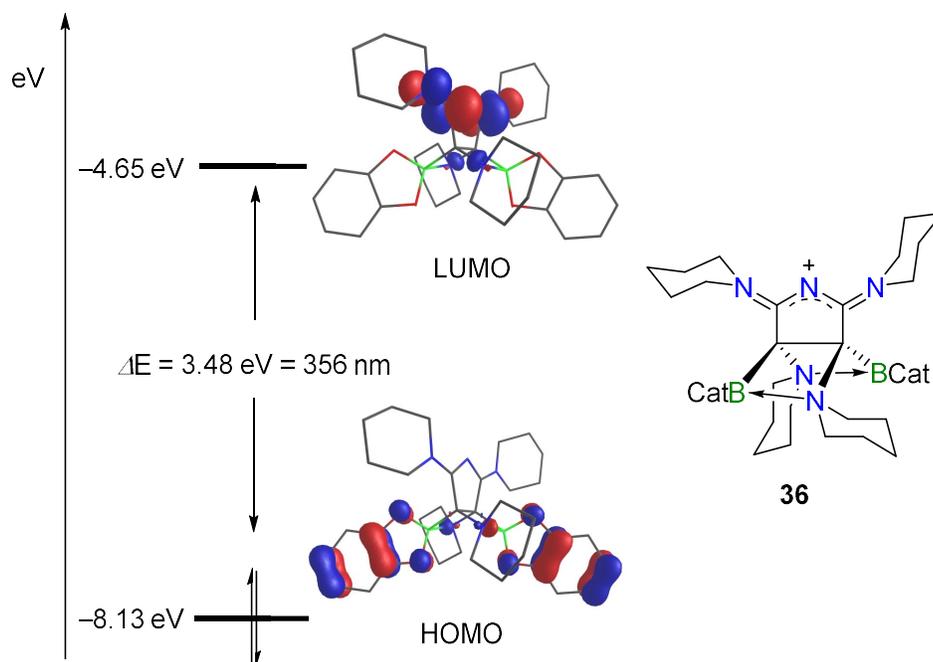


**Abbildung 33:** Molekülstruktur von **3635** im Festkörper (links). Seitenansicht des Kations (rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe, das Gegenanion und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N–C1 1.352(5), N–C4 1.344(5), C1–C2 1.511(5), C2–C3 1.524(3), C3–C4 1.509(5), C1–N1 1.303(4), C4–N4 1.321(5), C2–N2 1.539(5), C3–N3 1.535(5), C2–B2 1.658(5), C3–B3 1.650(5), N2–B3 1.732(5), N3–B2 1.711(5); C1–N–C4 107.8(2), N–C1–C2 113.1(3), C1–C2–C3 102.8(3), C2–C3–C4 102.1(3), C3–C4–N 113.9(3), C2–B2–N3 85.3(2), B2–N3–C3 87.2(2), N3–C3–C2 97.3(2), C3–C2–B2 90.2(2), N2–C2–B2 125.0(3), C1–C2–N2 117.0(3), C1–C2–B2 114.1(3).

Die N–C1- und N–C4-Abstände weisen partiellen Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindungscharakter auf. Die Kohlenstoff-Kohlenstoffabstände im Fünfring liegen im Bereich von Einfachbindungen ( $d(\text{C1–C2}) = 1.511(5)$  Å,  $d(\text{C2–C3}) = 1.524(3)$  Å,  $d(\text{C3–C4}) = 1.509(5)$  Å). Eine Donation der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in das Ringsystem wird über die verkürzten, exocyclischen C1–N1 und C4–N4-Bindungen sichtbar, die partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen ( $d(\text{C1–N1}) = 1.303(4)$  Å,  $d(\text{C4–N4}) = 1.321(5)$  Å). Das

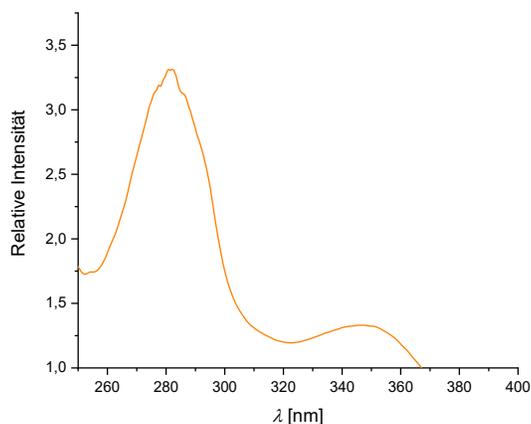
Pyrrolidiniumkation besitzt somit einen bisiminartigen Strukturaufbau. Die Bindungen der Kohlenstoffatome C2 und C3 zu den jeweiligen Stickstoffatomen N2 und N3 sind stark aufgeweitet ( $d(\text{C2-N2}) = 1.539(5) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C3-N3}) = 1.535(5) \text{ \AA}$ ), ebenso wie die N2-B3- und die N3-B2-Bindungen. Die Stickstoff-Bor-Bindungen in Verbindung **36** liegen im Bereich von N→B-Bindungslängen vergleichbarer interner Lewis-Säure-Base-Paare von *Erker* und Mitarbeitern ( $d(\text{N2-B3}) = 1.732(5) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{N3-B2}) = 1.711(5) \text{ \AA}$ ; vgl.:  $d(\text{N} \rightarrow \text{B}) = 1.719(3) - 1.824(6) \text{ \AA}$ ).<sup>[177]</sup> Die Verlängerung der N-B-Bindungen ist auf die Ausbildung zweier gespannter, viereckiger Strukturen zurückzuführen, mit Innenwinkelsummen von exakt  $360^\circ$  für planare Vierringe (Torsionswinkel:  $\angle \text{C2-C3-N3-B2} = -0.3^\circ$ ,  $\angle \text{C2-C3-B3-N2} = 0.0^\circ$ ). Die Summen der Innenwinkel des Fünfrings weisen  $539.8^\circ$  auf und entsprechen, im Rahmen der Standardabweichung, einer Winkelsumme von  $540^\circ$  für planare Fünfringe. Der Winkel zwischen den beiden Vierringen beträgt  $125.3(3)^\circ$ , was für eine trigonale Anordnung der drei Ringsysteme zueinander spricht.

Das Strukturmotiv von Verbindung **36** ist bis dato präzedenzlos. Aus diesem Grund wurden DFT-Berechnungen von *Sonja Fuchs* auf dem *B3LYP/6-31+G*-Theorieniveau durchgeführt. In Abbildung 34 ist die energetische Lage der Grenzorbitale von Verbindung **36** dargestellt. Das HOMO ist gänzlich an den Catecholeinheiten lokalisiert, wohingegen das LUMO auf der N4-C4-N-C1-N1-Ebene anzufinden ist. Der HOMO-LUMO Abstand ( $\Delta E = 3.48 \text{ eV}$ ) mit einer Wellenlänge von 356 nm liegt im ultraviolettem Spektrum.



**Abbildung 34:** Energetische Lage der Grenzorbitale für das Kation von Verbindung **36**.

Aufgrund der Farbigkeit von Verbindung **36** wurde ebenfalls ein Absorptionsspektrum in Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 35). Es kann ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 349 \text{ nm}$  detektiert werden. Dieser Übergang ist dem berechneten Grenzorbitalübergang zuzuordnen. Ein weiteres Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 281 \text{ nm}$  konnte im UV-Bereich beobachtet werden. Die für die Farbigkeit (roter Feststoff) entsprechende Absorption bei einer Wellenlänge von ungefähr  $\lambda = 490 \text{ nm}$  konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit von Verbindung **36** nicht beobachtet werden.



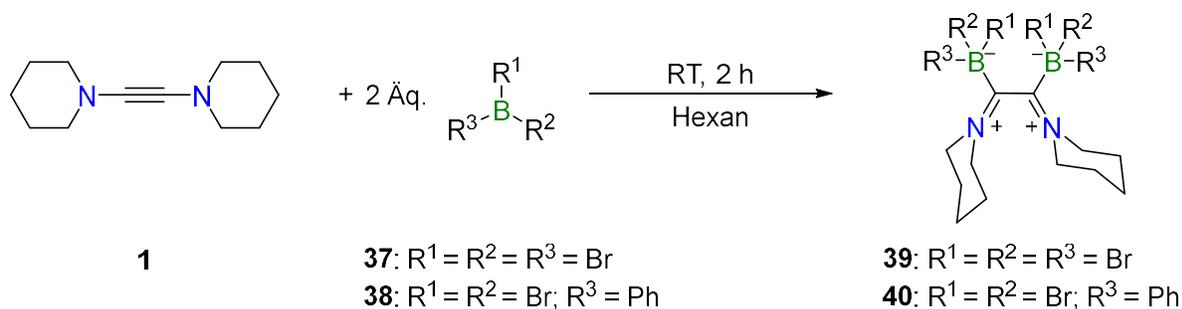
**Abbildung 35:** Absorptionsspektrum von Verbindung **36** in Dichlormethan.

## 2.2 Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Borverbindungen

Vorarbeiten von *Dr. Hauke Kelch* konnten den carbenoiden Charakter des 1,2-Bis(piperidyl)-acetylens gegenüber Hauptgruppenverbindungen bestätigen. Die Reaktivitätsstudien mit unterschiedlichen Boranen führten zu Bisaddukten der Borane unter Ausbildung eines internen *Lewis*-Paares.<sup>[120]</sup> Ebenfalls konnten neuartige Ringsysteme durch die Umsetzung des Acetylens **1** mit Diboran(4)-Verbindungen erhalten werden.<sup>[121]</sup> Diese Befunde sollen nun durch Arbeiten an Tribromboran (**37**), Phenyldibromboran (**38**) und am sterisch anspruchsvollen 9-Bromdibenzoborol (**41**) erweitert werden.

### 2.2.1 Adduktbildung mit halogenierten Borverbindungen

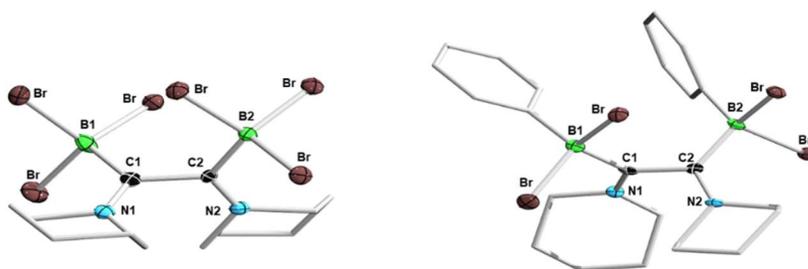
Analog zu der etablierten Route zur Darstellung von Carbenboranaddukten, wurde Verbindung **1** bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Halogenborans umgesetzt (Schema 26). In beiden Fällen konnte sofort die Bildung eines Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde nach zwei Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur von der überschüssigen Hexanlösung abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Die Verbindungen **39** und **40** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden (**39**: 81%; **40**: 93%).



**Schema 26:** Darstellung der Bisaddukte **39** und **40**.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **39** ( $\delta(^{11}\text{B}) = -15.1$  ppm) und **40** ( $\delta(^{11}\text{B}) = -3.2$  ppm) weisen im Gegensatz zu den Edukten stark hochfeldverschobene Resonanzen auf (**37**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 38.7$  ppm,<sup>[178]</sup> **38**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 56.2$  ppm).<sup>[179]</sup> Diese Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen kann auf die Ausbildung von vierfach koordinierten Borspezies zurückgeführt werden. Die detektierten Resonanzen liegen im erwarteten Bereich für Carben-Boranaddukte (vgl.  $\text{IMe} \rightarrow \text{MesBCl}_2$ :  $\delta(^{11}\text{B}) = 1.3$  ppm).<sup>[119]</sup> Die Existenz von nur einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ist auf die Ausbildung einer symmetrischen Verbindung zurückzuführen. Für Verbindung **39** konnte die charakteristische Aufspaltung für rotationsgehinderte Piperidyleinheiten detektiert werden,

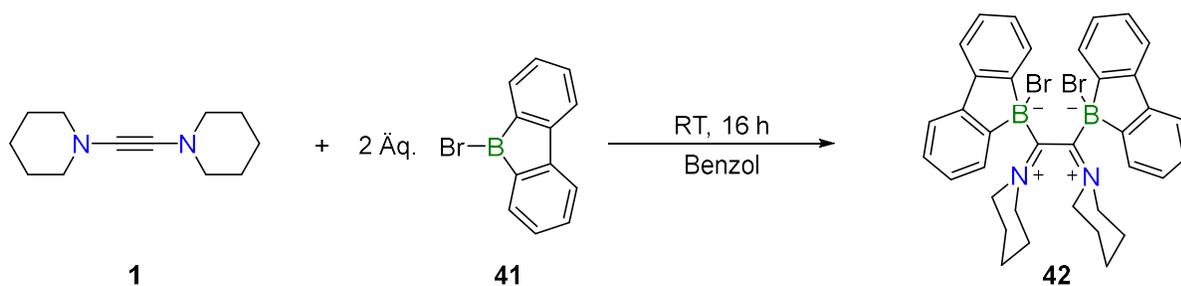
da die CH<sub>2</sub>-Gruppen an 2,6-Position in axial- ( $\delta = 3.47$  (2H) und  $3.71$  (2H) ppm) und äquatorialständige Protonen ( $\delta = 4.00$  (2H) und  $4.92$  (2H) ppm) aufspalten. Die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **39** zeigt fünf Resonanzen für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten bei  $\delta = 18.2, 21.1, 22.5, 53.7$  und  $57.4$  ppm. Die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>2</sub>-Einheit weisen nur eine Resonanz bei  $\delta = 241.7$  (br) ppm auf. Diese drastische Verschiebung des Signals ins tiefe Feld ist auf die Entschirmung der carbenoiden Kohlenstoffatome durch die Ausbildung eines *Lewis*-Addukts zurückzuführen (vgl. Verbindung **1**:  $\delta(^{13}\text{C}) = 74.8$  ppm für die quartären Kohlenstoffatome).<sup>[112]</sup> Das Protonenspektrum von Verbindung **40** weist fünf Signalsätze für die Piperidyleinheiten bei  $\delta = 1.76\text{--}1.95$  (7H),  $1.99\text{--}2.08$  (3H),  $2.32\text{--}2.51$  (2H),  $4.11\text{--}4.36$  (4H) und  $4.37\text{--}4.61$  (4H) ppm auf, was auf einen C<sub>2</sub>-symmetrischen Strukturaufbau zurückzuführen ist. Die arylischen Protonen können im erwarteten Bereich für aromatische Protonen detektiert werden ( $\delta = 7.15\text{--}7.46$  (10H) ppm). Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum werden fünf Resonanzen für die CH<sub>2</sub>-Einheiten der Piperidylsubstituenten beobachtet ( $\delta = 22.8, 25.8, 27.3, 59.2$  und  $62.8$  ppm). Die Signale für die aromatischen CH-Einheiten können bei einer Verschiebung von  $\delta = 127.5$  und  $135.3$  ppm detektiert werden. Die Zusammensetzung von Verbindung **40** konnte zusätzlich durch eine Verbrennungsanalyse belegt werden (ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: C: 41.91, H: 4.40, N: 4.07, gef.: C: 42.77, H: 4.65, N: 4.12). Für beide Verbindungen gelang es, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Diese wurden jeweils durch eine Diffusion von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung von Verbindung **39** bzw. **40** erhalten (Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Molekülstruktur von **39** (linke Seite) und **40** (rechte Seite) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **39**: B1–C1 1.656(7), B2–C2 1.638(6), C1–C2 1.525(6), C1–N1 1.297(2), C2–N2 1.296(5); N1–C1–C2 117.2(4), N1–C1–B1 125.3(4), B1–C1–C2 117.5(4). **40**: B1–C1 1.667(6), B2–C2 1.664(6), C1–C2 1.512(6), C1–N1 1.298(5), C2–N2 1.294(5), B1–C 1.598(6), B2–C 1.594(6); N1–C1–C2 117.8(3), N1–C1–B1 122.9(4), B1–C1–C2 119.3(3).

Die B1–C1- und B2–C2-Bindungslängen der Bisaddukte **39** ( $d(\text{B1–C1}) = 1.656(7) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{B2–C2}) = 1.638(6) \text{ \AA}$ ) und **40** ( $d(\text{B1–C1}) = 1.667(6) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{B2–C2}) = 1.664(6) \text{ \AA}$ ) liegen eindeutig im Bereich einer dativen Bindungssituation (vgl.:  $\text{IMe} \rightarrow \text{MesBCl}_2$ :  $d(\text{B–C}_{\text{Carben}}) = 1.627(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[119]</sup> Die C1–C2-Bindungslängen mit einem Wert von  $1.525(6) \text{ \AA}$  (**39**) und  $1.512(6) \text{ \AA}$  (**40**) können als Einfachbindungen angesehen werden. Die C1–N1- und C2–N2-Bindungen sind deutlich verkürzt und liegen im erwarteten Bereich von Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen. Die Produkte **39** und **40** weisen somit bisiminartige Struktur-motive auf. Die Winkelsummen von C1 und C2 liegen bei  $360^\circ$ , was auf eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der quartären Kohlenstoffatome hindeutet. Wie aus den Torsionswinkeln N1–C1–C2–N2 (**39**:  $87.3^\circ$ , **40**:  $86.6^\circ$ ) und B1–C1–C2–B2 (**39**:  $91.7^\circ$ , **40**:  $90.3^\circ$ ) hervorgeht, stehen die Piperidyl- wie auch die Borsubstituenten orthogonal zu der  $\text{C}_2$ -Einheit.

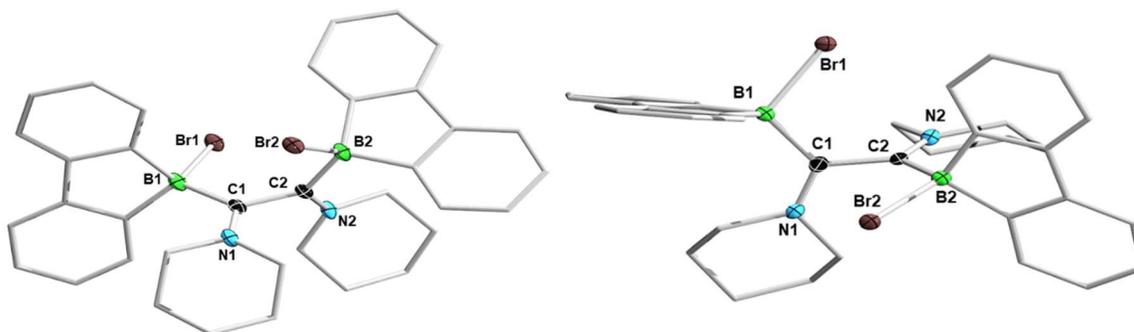
Reaktivitätsstudien an Verbindung **1** gegenüber dem sterisch anspruchsvollen und Lewis-aciden 9-Bromdibenzoborol (**41**, BdBb) zeigen ebenfalls die Bildung eines weiteren Bisaddukts **42**. Zwei Äquivalente des bromierten Benzoborols **41** werden bei Raumtemperatur zu einer Benzollösung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen gegeben (Schema 27). Die Reaktionslösung wurde für sechzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt und auch in diesem Fall konnte die sofortige Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **42** als hellgelber Feststoff quantitativ isoliert (95%).



**Schema 27:** Darstellung des Dibenzoborolbisaddukts **42**.

Die Existenz von nur einer Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -3.8 \text{ ppm}$  lässt wiederholt auf die Bildung einer symmetrischen Spezies mit vierfach koordinierten Borzentren schließen. Ebenfalls die drastische Verschiebung des Signals zu niedrigen Frequenzen hin, resultiert aus der Abschirmung und höheren Elektronendichte um die Borzentren (vgl. **41**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 65.8 \text{ ppm}$ ).<sup>[180]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen liegen im erwarteten Bereich für alkyliche Protonen. Lediglich die  $\text{CH}_2$ -Einheiten an 2,6-Position spalten in drei

Signalsätze auf. Die Multipletts bei  $\delta = 3.11$  (2H) und  $3.78$  (2H) ppm weisen die axialen Protonen nach. Das Signal bei höheren Frequenzen ( $\delta = 4.12$  (4H) ppm) kann den äquatorialen Protonen zugeordnet werden. Die Aufspaltung in axiale und äquatoriale Protonen weist auf zwei rotationsgehinderte Piperidyleinheiten hin. Die aromatischen Protonen des Fluorensubstituenten werden bei Verschiebungen von  $\delta = 7.14$ – $7.75$  ppm beobachtet. Die Untersuchung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren liefert fünf erwartete Signale für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Piperidylsubstituenten bei  $\delta = 22.5, 24.9, 27.3, 55.6$  und  $61.3$  ppm. Die quartären Kohlenstoffatome des  $\text{BC}_4$ -Rings können bei  $\delta = 147.3, 148.3, 151.4$  und  $155.1$  ppm detektiert werden. Die Resonanzen bei höheren Frequenzen sind verbreitert und werden den Kohlenstoffatomen in direkter Nachbarschaft zu dem Borzentrum zugeordnet (Quadrupoleffekt). Die Existenz nur einer Resonanz für die beiden quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_2$ -Einheit bei  $\delta = 209.8$  ppm weist auf einen symmetrischen Aufbau hin. Des Weiteren ist diese Resonanz zu sehr hohen Frequenzen verschoben, die jedoch im erwarteten Bereich von carbenoiden Kohlenstoffatomen liegen (vgl. **39**:  $\delta(^{13}\text{C}) = 241.7$  (br) ppm). Die NMR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **42** bestätigt die Bildung eines weiteren Bisaddukts. Die Charakterisierung der Verbindung **42** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse vervollständigt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten THF-Lösung von Verbindung **42** bei  $-30$  °C erhalten (Abbildung 37).



**Abbildung 37:** Molekülstruktur von **42** im Festkörper (links) und seitlicher Blick auf die  $\text{C}_2$ -Ebene (rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.653(5), B2–C2 1.647(5), B1–Br1 2.093(4), B2–Br2 2.104(4), C1–C2 1.517(5), C1–N1 1.296(5), C2–N2 1.284(5); N1–C1–C2 116.1(3), N1–C1–B1 122.5(3), B1–C1–C2 121.4(3), N2–C2–C1 117.8(3), N2–C2–B2 122.8(3), C1–C2–B2 119.3(3), C1–B1–Br1 108.0(2).

Die B1–C1- und B2–C2-Bindungslängen liegen im Bereich einer dativen Bindungssituation für Dibenzoborol-Carben-Addukte (**42**:  $d(\text{B1–C1}) = 1.653(5) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{B2–C2}) = 1.647(5) \text{ \AA}$ ; vgl. BdBB–I'Pr:  $d(\text{B–C}) = 1.639(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[181]</sup> Die B–Br-Bindungslängen der Verbindung **42** sind im Vergleich zu der B–Br-Bindung des 9-Bromdibenzoborols (**41**) aufgeweitet, was auf das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Borzentrum zurückzuführen ist (**42**:  $d(\text{B1–Br1/Br2}) = 2.093(4)/2.104(4) \text{ \AA}$ , vgl. **41**:  $d(\text{B–Br}) = 1.909(10) \text{ \AA}$ , BdBB–I'Pr:  $d(\text{B–Br}) = 2.114(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[181]</sup> Die C1–C2-Bindungslänge mit  $1.517(5) \text{ \AA}$  kann als Einfachbindung beschrieben werden. Die C1–N1- und C2–N2-Abstände sind mit  $1.296(5) \text{ \AA}$  und  $1.284(5) \text{ \AA}$  stark verkürzt und liegen im erwarteten Bereich von Doppelbindungen (vgl. 1,2-Bis(methylpiperidyl)acetylen (**XLVc**):  $d(\text{C1–N1}) = 1.357(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C2–N2}) = 1.359(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[112]</sup> Somit weist Verbindung **42** ebenfalls ein bisiminartiges Strukturmotiv auf. Die Winkelsummen von C1 und C2 betragen jeweils  $360^\circ$ , was auf eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Der C1–B1–Br1-Winkel mit  $108.0(2)^\circ$  beschreibt eine annähernd tetraedrische Koordination der Borzentren (vgl. Tetraederwinkel:  $109.5^\circ$ ). Wie aus den Torsionswinkeln N1–C1–C2–N2 ( $99.8^\circ$ ) und B1–C1–C2–B2 ( $98.4^\circ$ ) hervorgeht, stehen die Piperidyl-, wie auch die Borsubstituenten orthogonal zu der  $\text{C}_2$ -Einheit. Die geringen Torsionswinkel von  $11.1^\circ$  (C1–C2–B2–Br2) bzw.  $14.8^\circ$  (C2–C1–B1–Br1) weisen auf eine planare Anordnung der  $\text{BrBC}_2\text{BBr}$ -Einheit hin. Die relevanten Bindungslängen und -winkel der diskutierten Verbindungen **39**, **40** und **42** werden zur Veranschaulichung in Tabelle 4 und Tabelle 5 gegenübergestellt.

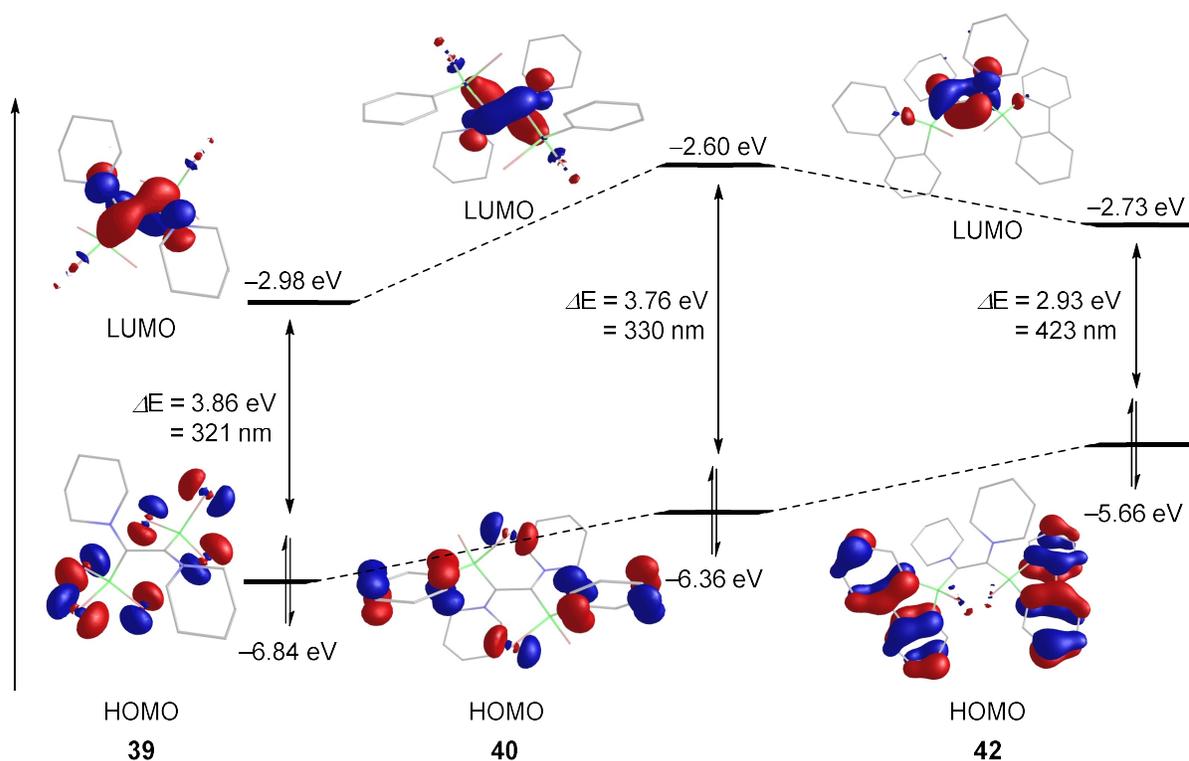
**Tabelle 4:** Übersicht der Bindungslängen der Bisaddukte **39**, **40** und **42**.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>42</b>
B1–C1	1.656(7)	1.667(6)	1.653(5)
B2–C2	1.638(6)	1.664(6)	1.647(5)
C1–C2	1.525(6)	1.512(6)	1.517(5)
C1–N1	1.297(2)	1.298(5)	1.296(5)
C2–N2	1.296(5)	1.294(5)	1.284(5)
B1–C/Br1	–	1.598(6)	2.093(4)
B2–C/Br2	–	1.594(6)	2.104(4)

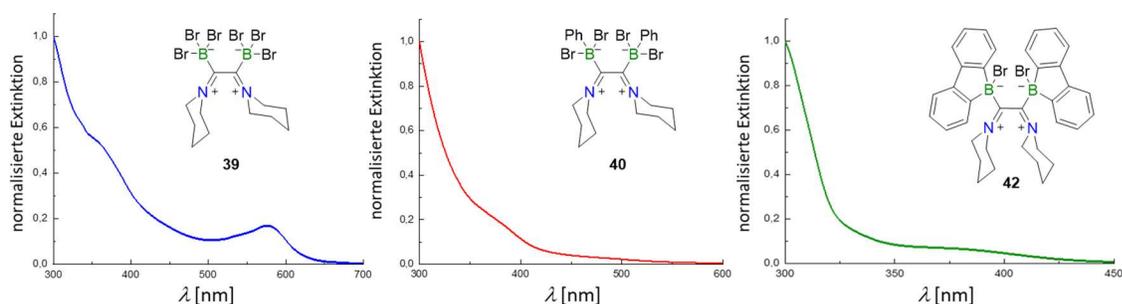
**Tabelle 5:** Übersicht der Bindungswinkel der Bisaddukte **39**, **40** und **42**.

Winkelsummen [°]	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>42</b>
$\sum \angle(C1)$	360.0(12)	360.0(10)	360.0(9)
$\sum \angle(C2)$	360.0(11)	360.0(10)	359.9(9)
Torsionswinkel [°]	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>42</b>
$\angle N1-C1-C2-N2$	87.3°	86.6°	99.8°
$\angle B1-C1-C2-B2$	91.7°	90.3°	98.4°

Die *Lewis*-Addukte wurden ebenfalls anhand ihrer elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 38 sind die energetischen Lagen der Grenzorbitale der Bisaddukte **39**, **40** und **42** gegenübergestellt. Die quantenchemischen Berechnungen wurden von *Sonja Fuchs* auf dem *B3LYP/6-31+G*-Theorieniveau durchgeführt.

**Abbildung 38:** Energetische Lage der Grenzorbitale der *Lewis*-Bisaddukte **39** (links), **40** (mitte) und **42** (rechts).

Die Lokalisierung der Grenzorbitale der dargestellten Bisaddukte ist vergleichbar mit literaturbekannten *Lewis*-Boranaddukten.<sup>[181]</sup> Das HOMO sitzt jeweils vollständig auf den Halogen- bzw. Arylfragmenten der Boraneinheiten und das LUMO kann den carbenoiden Kohlenstoffatomen mit einem geringen Piperidylanteil zugesprochen werden. Die Energien der höchsten unbesetzten Molekülorbitale der Verbindungen **39**, **40** und **42** unterscheiden sich nicht merklich ( $\Delta E_{\text{Max}} = 0.38 \text{ eV}$ ). Dies ist auf die unveränderte carbenoide  $C_2$ -Einheit der Verbindungen zurückzuführen. Die Lage der höchsten, besetzten Molekülorbitale ändert sich jedoch stark ( $\Delta E_{\text{Max}} = 1.18 \text{ eV}$ ). Verbindung **39** hat durch die elektronegativen Bromsubstituenten ein stark abgesenktes HOMO. Dieser Effekt wird durch den Austausch eines Phenylsubstituenten am Borzentrum geschwächt und das HOMO energetisch um  $0.48 \text{ eV}$  angehoben (Verbindung **40**). Der Wechsel des Substituenten von Halogenboranen hin zum Bromdibenzoborol führt zu einer erneuten Anhebung des HOMOs um  $0.7 \text{ eV}$  ( $E_{\text{HOMO42}} = -5.66 \text{ eV}$ ), welches starken  $\pi$ -Bindungscharakter aufweist. Die Verringerung des Abstands der Grenzorbitale vom  $\text{BBr}_3$ -Addukt **39** hin zum 9-BdBB-Addukt **42** führt zu einer bathochromen Verschiebung der Anregung des HOMO-LUMO-Übergangs. Dieser Übergang scheint jedoch nicht maßgeblich an den absorptionsspektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **39**, **40** und **42** beteiligt zu sein, was die experimentellen Daten belegen. Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **39** (linke Seite, blauer Graph), **40** (mitte, roter Graph) und **42** (rechte Seite, grüner Graph) sind in Abbildung 39 dargestellt.

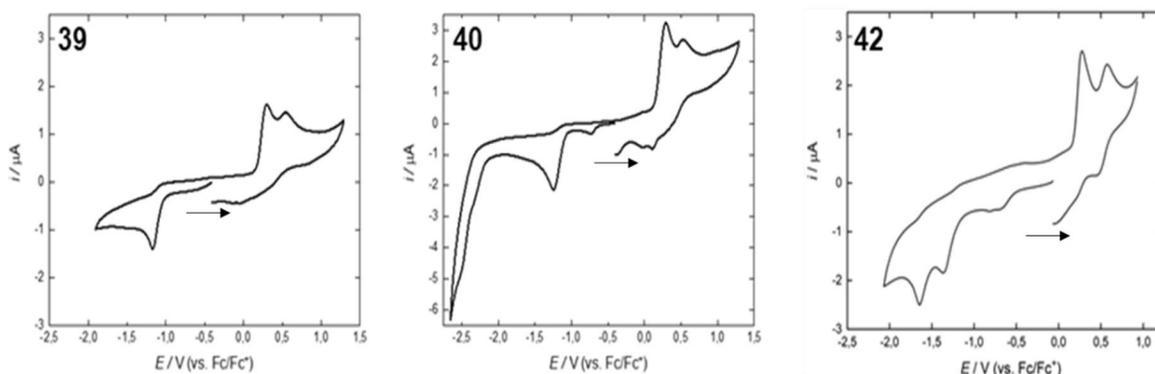


**Abbildung 39:** Absorptionsspektren der Verbindungen **39** (blauer Graph), **40** (roter Graph) aufgenommen in Dichlormethan und **42** (grüner Graph) aufgenommen in Benzol.

Verbindung **39** weist ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 581 \text{ nm}$  und eine hypsochrom verschobene Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$  auf (blauer Graph, Abbildung 39). Für Verbindung **40** kann lediglich ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 379 \text{ nm}$  detektiert werden (roter Graph, Abbildung 39). Für das 9-BdBB-Bisaddukt **42** findet sich im gleichen Wellenlängenbereich ein

Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$  (grüner Graph, Abbildung 39).).

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens der Verbindungen **39**, **40** und **42** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 40, Tabelle 6). Die Cyclovoltammogramme offenbaren für Verbindung **39** und **40** ein vergleichbares Redoxverhalten mit einem irreversiblen Reduktionsprozess bei  $E_{\text{pc}} = -1.12 \text{ V}$  (**39**) und  $E_{\text{pc}} = -1.25 \text{ V}$  (**40**). Die Oxidationen der Verbindungen **39** und **40** können als irreversible Prozesse beschrieben werden. Sie finden für Verbindung **39** bei  $E_{\text{pa}} = 0.29$  und  $0.53 \text{ V}$  statt (vgl. **40**: irreversible Oxidation bei  $E_{\text{pa}} = 0.30$  und  $0.56 \text{ V}$ ). Das Redoxverhalten liegt aufgrund der sehr ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Verbindungen **39** und **40** im gleichen Spannungsbereich. Für Verbindung **42** können zwei irreversible Reduktionsvorgänge  $E_{\text{pc}} = -1.35$  und  $-1.60 \text{ V}$  detektiert werden. Des Weiteren sind zwei Oxidationsprozesse  $E_{\text{pa}} = 0.25$  und  $0.85 \text{ V}$  zu beobachten, die einen irreversiblen Vorgang repräsentieren. Die Reduktion von Verbindung **42** kann demzufolge nur durch starke Reduktionsmittel erzielt werden.



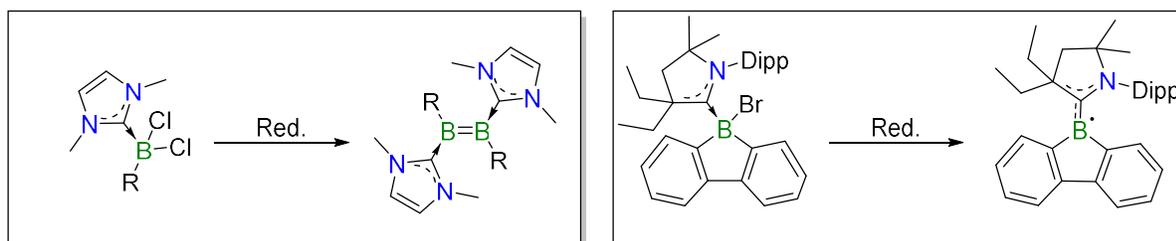
**Abbildung 40:** Cyclovoltammogramme der Verbindungen **39** (links), **40** (mitte) und **42** (rechts). Gemessen in DCM(**39**, **40**), MeCN(**42**)/0.1 M [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] mit einer Scanrate von 250 mV s<sup>-1</sup> und referenziert gegenüber Fc/Fc<sup>+</sup>.

**Tabelle 6:** Elektrochemische Parameter der Verbindungen **39**, **40** und **42**.

Formale Potentiale	<b>39</b> (BBr <sub>3</sub> )	<b>40</b> (PhBBr <sub>2</sub> )	<b>42</b> (BdBB)
$E_{\text{pc}}$	-1.12 V	-1.25 V	-1.60 V, -1.35 V
$E_{\text{pa}}$	0.29 V, 0.53 V	0.30 V, 0.56 V	0.25 V, 0.85 V

## 2.2.2 Reaktivitätsstudien der dargestellten Lewis-Addukte gegenüber Reduktionsmitteln

Die Koordination von Lewis-Basen (L), wie Phosphane oder NHCs, an Aryl(halogen)boranen führt zu stabilen Lewis-Säure-Base-Addukten ( $L \rightarrow BRX_2$ ). Die Verbindungen des Typs  $L \rightarrow BRX_2$  bzw.  $L \rightarrow BR_2X$  ( $L = PR_3, NHC$ ;  $R =$  organischer Rest;  $X =$  Halogen) können unter reduktiven Bedingungen Mehrfachbindungssysteme (linke Seite, Schema 28) bzw. carbenstabilisierte neutrale Borafluorenradikale (rechte Seite, Schema 28) ausbilden.<sup>[119, 181]</sup>



**Schema 28:** Exemplarische Veranschaulichung von literaturbekannten Reduktionsreaktionen von Carbenboranaddukten.<sup>[119, 181]</sup>

Die Reduktionsreaktionen der literaturbekannten Lewis-Säure-Base-Addukte  $L \rightarrow BRX_2$  bzw.  $L \rightarrow BR_2X$  als Motivation, wurden die zuvor dargestellten Lewis-Bisaddukte **39**, **40** und **42** mit unterschiedlichen Einelektronenreduktionsmitteln umgesetzt.

$(BBr_3)_2C_2(Pip)_2$  (**39**) wurde bei Raumtemperatur mit einem Überschuss der Interkalationsverbindung  $KC_8$  bzw. Li-Sand zur Reaktion gebracht (Tab. 7). Die  $^{11}B$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen in Benzol weisen mehrere Resonanzen auf, die zu höheren Frequenzen verschoben sind (s. Tab. 7, vgl. **39**:  $\delta(^{11}B) = -15.1$  ppm). Diese Verschiebung spricht für eine Entschirmung des Borzentrums und könnte für eine eventuelle Halogenabstraktion und somit Verminderung der Elektronendichte in der Umgebung der Borzentren sprechen. Bei allen Umsetzungen von Verbindung **39** mit  $KC_8$  und Li-Sand konnte die Natur der Produkte nicht aufgeklärt werden.

**Tabelle 7:** Übersicht der Ergebnisse der Reduktionsreaktionen von Bisaddukt **39**.

	Reagenz	$\delta(^{11}B)$ [ppm]	Farbe der Lösung	Kommentar
<b>39</b>	2.0 Äq. $KC_8$	0.47, 24.0	gelb	unselektiv, Produkte unbekannt
	4.0 Äq. $KC_8$	0.3		
	6.0 Äq. Li-Sand	0.6	gelb	Produkt unbekannt

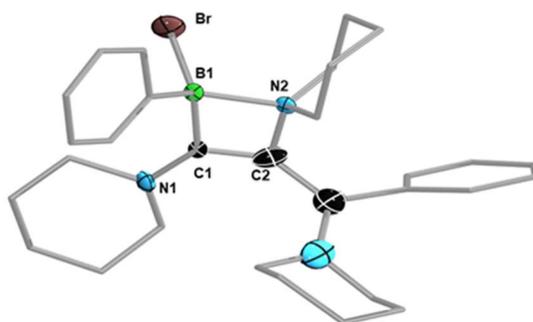
Wird  $(\text{PhBBR}_2)_2\text{C}_2(\text{Pip})_2$  (**40**) mit den Reduktionsmitteln  $\text{KC}_8$ , Natrium, Lithium-Sand oder der Magnesium(I)-Spezies umgesetzt, können jeweils Reaktionen beobachtet werden (Tab. 8). Auffällig ist das stets wiederkehrende  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 8.0$  ppm, welches im Resonanzbereich von  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratomen zu beobachten ist (vgl.  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^3$ -Diborane:  $\delta(^{11}\text{B}(\text{sp}^2)) = 45\text{--}58$  ppm,  $\delta(^{11}\text{B}(\text{sp}^3)) = 2\text{--}6$  ppm).<sup>[182]</sup> Ebenfalls kann für die Umsetzungen mit  $\text{KC}_8$ , Lithium-Sand oder der  $\text{Mg}^+$ -Verbindung eine weitere Resonanz im Verschiebungsbereich von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratomen detektiert werden ( $\text{KC}_8$ :  $\delta = 48.0$  ppm; Li-Sand:  $\delta = 47.0$  ppm;  $\text{Mg}^+$ :  $\delta = 32.0$  ppm). Die Reaktion mit einem Überschuss von elementarem Natrium führt zu einem unbekanntem Produkt mit einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -1.7$  ppm.

**Tabelle 8:** Übersicht der Ergebnisse der Reduktionsreaktionen von Bisaddukt **40**.

	Reagenz	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Farbe der Lösung	Kommentar
<b>40</b>	2.0 Äq. $\text{KC}_8$	-3.2 ( <b>40</b> ), 8.0	gelb	unselektiv
	4.0 Äq. $\text{KC}_8$	8.0, 48.0		
	exc. Na	-1.7	gelb	Produkt unbekannt
	4.0 Äq. Li-Sand	8.0, 47.0	gelb	unselektiv
	1.0 Äq. $\text{Mg}^+$ 2.0 Äq. $\text{Mg}^+$	7.8 32.0	orange	Produkte unbekannt

Bei der Reduktion von  $(\text{PhBBR}_2)_2\text{C}_2(\text{Pip})_2$  (**40**) mit vier Äquivalenten der Interkalationsverbindung  $\text{KC}_8$  konnte ein sofortiger Farbumschlag hin zu gelb beobachtet werden. Bei der  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung wurde ein vollständiger Umsatz von Bisaddukt **40** festgestellt und zwei neue Resonanzen bei  $\delta = 48.0$  und  $8.0$  ppm beobachtet. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung von den festen Bestandteilen abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Aufarbeitung kann selektiv ein Feststoff mit einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 8.0$  ppm isoliert werden, welches auf ein vierfach koordiniertes Borzentrum hindeutet (vgl. **40**:  $\delta(^{11}\text{B}) = -3.2$  ppm). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signalsätze für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Piperidyleinheiten jedoch mit einem Integral von 30, was für drei Piperidylfragmente spricht. Des Weiteren können für die aromatischen Protonen vier Multiplettsignale

im aromatischen Verschiebungsbereich mit einem Integral von 10 für die CH-Gruppen beobachtet werden. Die Auswertung der Integrale der Resonanzen ergibt ein ungewöhnliches Verhältnis von 3:2 für die Piperidyl:Phenyleinheiten. Dies könnte auf einen komplexen, radikalischen Reduktionsprozess zurückzuführen sein. Das Bis(piperidyl)acetylen muss sich durch Spaltungs- und Migrationsreaktionen rekombiniert haben, aber sichere Aussagen über den Vorgang der Bildung von Verbindung **43** als Produkt der Reduktion können nicht gemacht werden. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung von Verbindung **43** bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten werden (Abbildung 41). Die Messdaten lassen aufgrund mangelnder Qualität keine Diskussion der Bindungslängen und -winkel zu, dienen jedoch als Konstitutionsnachweis der reduzierten Spezies **43**. Die Bromidabstraktion war unter den reduktiven Bedingungen erfolgreich und es bildete sich ein intramolekulares N $\rightarrow$ B-Addukt mit einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Borzentrum aus ( $\delta(^{11}\text{B}) = 8.0$  ppm).

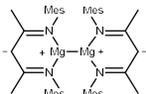


**Abbildung 41:** Molekülstruktur von **43** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Aufgrund mangelnder Qualität der Messdaten ist keine Diskussion der Bindungslängen und -winkeln sinnvoll und dient nur als Konstitutionsnachweis der Verbindung.

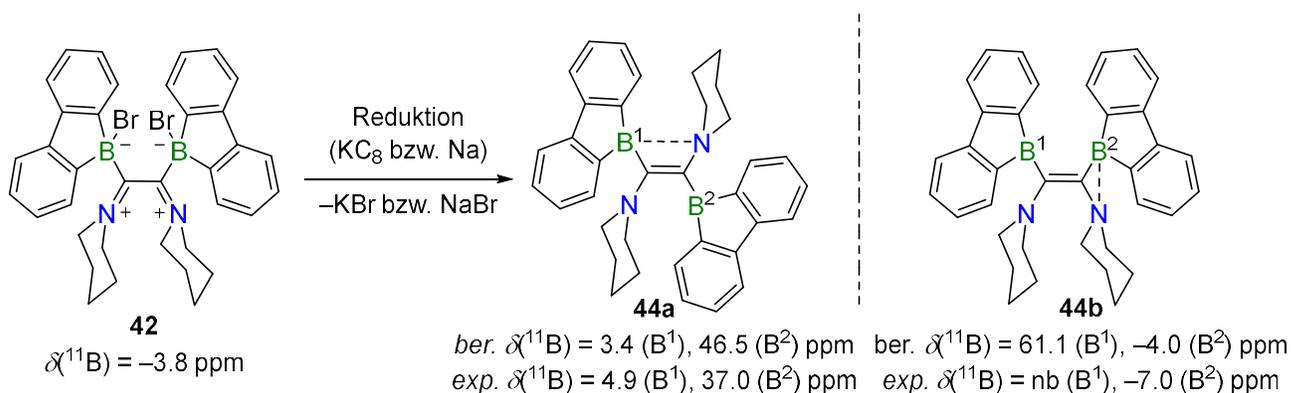
Des Weiteren wurde  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BBr})_2\text{C}_2(\text{Pip})_2$  (**42**) mit  $\text{KC}_8$ , Natrium, Lithium-Sand oder der Magnesium(I)-Spezies zur Reaktion gebracht (Tab. 9). Die Umsetzung mit dem Reduktionsmittel  $\text{KC}_8$  führt zu einer sofortigen, orangeroten Färbung der Reaktionslösung. Bei Raumtemperatur kann ein selektives  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 4.9$  ppm detektiert werden. Wird die Reaktion bei  $80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, kann, neben dem Signal bei  $\delta = 4.9$  ppm, eine neue Resonanz bei  $\delta = 37.0$  ppm beobachtet werden. Beide Resonanzen weisen auf ein Gemisch von  $\text{sp}^3$ - und  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratomen hin.<sup>[182]</sup> Bei den Reduktionen mit Natrium oder Lithium-Sand können zwei Signale bei  $\delta = -7.0$  und  $38.0$  ppm bzw.  $20.0$  ppm (Li) beobachtet

werden. Die Natur des reduzierten Produkts konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Die Reduktion mit der Magnesium(I)-Spezies führt, neben einer Orangefärbung der Reaktionslösung, auch zu einer selektiven Entstehung einer neuen Spezies mit einer tieffeldverschobenen Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 4.9$  ppm (vgl. **42**:  $\delta(^{11}\text{B}) = -3.8$  ppm). Diese Signalverschiebung resultiert erneut aus der Entschirmung des Borzentrums und höchstwahrscheinlich aus dem Verlust eines Bromidsubstituenten.

**Tabelle 9:** Übersicht der Ergebnisse der Reduktionsreaktionen von Bisaddukt **42**.

	Reagenz	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Farbe der Lösung	Kommentar
<b>42</b>	2.0 Äq. $\text{KC}_8$	RT: 4.9 80 °C: 4.9, 37.0	orangerot	<b>44</b>
	Na	-7.0, 38.0	-	Produkte unbekannt
	2.0 Äq. Li-Sand	-7.0, 20.0	-	Produkte unbekannt
	$\text{Mg}^+$	4.9	orange	Produkt unbekannt
				

Um einen tieferen Einblick in den strukturellen Aufbau der reduzierten Spezies **44** zu erhalten, wurden Berechnungen zu den entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von *Merlin Heß* auf dem *B3LYP/6-311(G)d*-Theorieniveau durchgeführt. In Schema 29 sind die postulierten Reduktionsprodukte **44a** und **44b** graphisch dargestellt.



**Schema 29:** Darstellung der postulierten Reduktionsprodukte **44a/b**. Die Rechnungen von *Merlin Heß* wurden auf dem *B3LYP/6-311(G)d*-Theorieniveau durchgeführt (nb = nicht beobachtet).

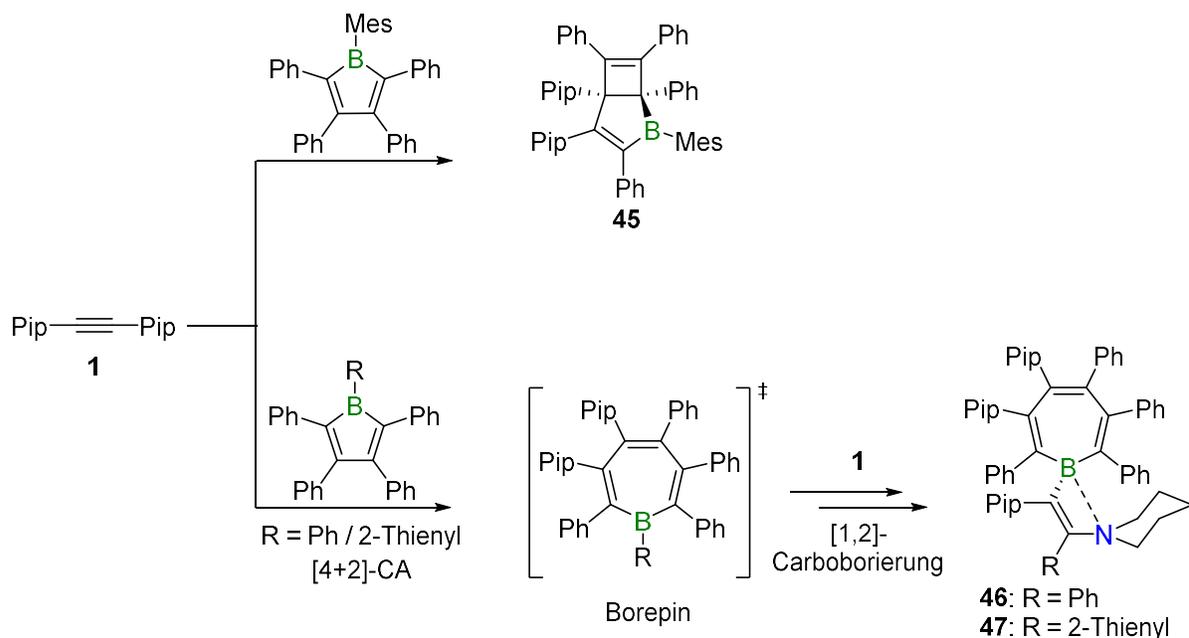
Das Auftreten von nun zwei Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **44** ist der Verringerung der Symmetrie durch die Reduktion zuzuschreiben. Für Produkt **44a** kann ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Boratom  $\text{B}^1$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 4.90 \text{ ppm}$ ) und ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Borzentrum  $\text{B}^2$  ( $\delta(^{11}\text{B}) = 37.0 \text{ ppm}$ ) detektiert werden. Diese Beobachtung führt zu einem möglichen *E*-Isomer, indem eine Piperidyleinheit ein internes *Lewis*-Säure-Base-Paar mit der benachbarten Borylgruppe ausbildet und diese stabilisiert. Die Boryleinheit des  $\text{B}^2$ -Atoms liegt unstabilisiert und dreifach koordiniert vor. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale liegen im erwarteten Bereich für Diborierungsprodukte des Acetylens **1** (vgl. **LXXIV-LXXVI**, S.25, Schema 11).<sup>[121]</sup>

Für die postulierte Struktur **44b** liegen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen für  $\text{B}^1$  und  $\text{B}^2$  im gleichen Verschiebungsbereich. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von  $\text{B}^1$  wurde bei  $\delta = 61.1 \text{ ppm}$  berechnet, welches jedoch experimentell aus Gründen der Signalverbreiterung nicht detektiert werden konnte. Das  $\text{B}^2$ -Atom findet sich im erwarteten Bereich für ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Boratom ( $\delta(^{11}\text{B}) = -7.00 \text{ ppm}$ , ber.:  $\delta(^{11}\text{B}) = -4.00 \text{ ppm}$ ).<sup>[182]</sup> Die berechneten und experimentellen Daten weisen auf ein *cis*-ständiges Isomer hin, indem die Piperidyleinheit mit dem Borzentrum ebenfalls ein intramolekulares *Lewis*-Paar ausbildet. Dies ist aufgrund der erhöhten Ringspannung eines Dreirings eher unwahrscheinlich und Isomer **44a** sollte als Produkt der Reduktion angesehen werden.

### 2.2.3 Reaktivität des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Borolen

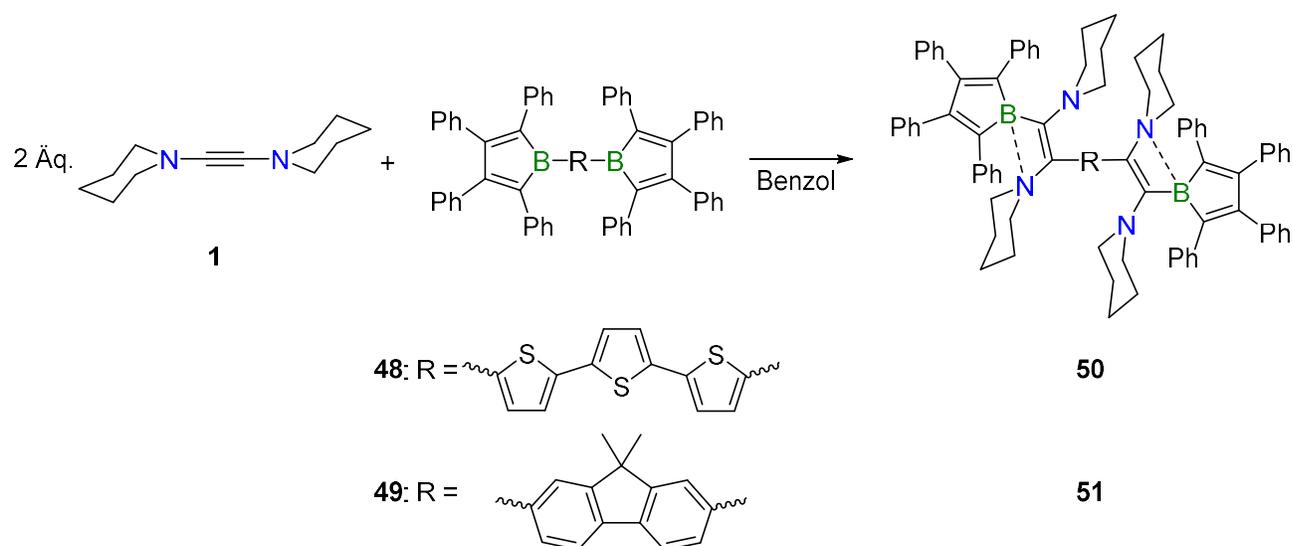
Die Ringerweiterungsreaktionen von antiaromatischen Borolen durch Alkine wurde vor über vierzig Jahren von *Eisch* und Mitarbeitern etabliert.<sup>[183]</sup> Vorarbeiten von *Dr. Johannes Wahler* und *Dr. Hauke Kelch* konnten die [4+2]-Cycloadditionsreaktion auf das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) als Alkinreagenz erweitern.<sup>[184]</sup> Die Umsetzung von Verbindung **1** mit dem 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol führt zur Ausbildung eines neuartigen 2-Borabicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien-Derivats **45** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 63.8 \text{ ppm}$ ), welches jedoch nicht zum erwarteten Borepin umlagert. Die Reaktionen von Alkin **1** mit sterisch weniger gehinderten Borolen, wie z.B. dem Pentaphenylborol und dem 1-Thienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol, führt in beiden Fällen zu einer sofortigen Farbänderung der Reaktionslösung zu dunkelrot. Um einen kompletten Verbrauch der Borole zu erhalten, wurden zwei Äquivalente des Acetylens **1** eingesetzt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionen zeigen jeweils zwei scharfe Resonanzen im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Borverbindungen (**46**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.0 \text{ ppm}$ ; **47**:  $\delta(^{11}\text{B}) = -1.0 \text{ ppm}$ ). Es gelang ebenfalls, von den beschriebenen Umsetzungen eine Röntgenstruktur-

analyse der Produkte zu erhalten. Die Strukturen weisen ein siebengliedriges Borepingrundgerüst auf. Das zweite Äquivalent des Acetylens **1** insertiert in die exocyclische Bor-Arylbindung und bildet ein internes Lewis-Paar aus. Die beschriebenen Arbeiten sind in Schema 30 dargestellt.<sup>[184]</sup>



**Schema 30:** Literaturbekannte Reaktivität von Verbindung **1** gegenüber Borolen.<sup>[184]</sup>

Analog zu den Umsetzungen von Verbindung **1** mit Pentaphenylborolen (R = Mes, Ph, Thienyl) wurde die Reaktivität auf die Bisborole **48** und **49** erweitert. Für einen kompletten Umsatz bei der Reaktion wurden zwei Äquivalente des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens benötigt. Die Reaktionen mit dem Bis(borolyl)terthiophen **48** ( $\delta^{11}\text{B}$ ) = 56.7 ppm) und dem Bis(borolyl)-9,9-dimethylfluoren **49** ( $\delta^{11}\text{B}$ ) = 68.6 ppm) laufen bei Raumtemperatur ab. Bei beiden Umsetzungen konnte eine direkte Farbänderungen der Reaktionslösung beobachtet werden (**48**: von rot nach grüngelb, **49**: von grün nach violett). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Pentan konnten die Produkte **50** und **51** in moderaten Ausbeuten erhalten werden (**50**: 68%, **51**: 67%, Schema 31).



**Schema 31:** Darstellung der Bisboroladdukte **50** und **51**.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **50** und **51** zeigen nur ein Borsignal für beide Borzentren, was für zwei chemisch äquivalente Boratome spricht (**50**:  $\delta(^{11}\text{B}) = -2.8$  ppm; **51**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 1.2$  ppm). Die Verschiebung der Signale ins hohe Feld weist auf eine Erhöhung der Koordination von drei Substituenten hin zu vierfach koordinierten Borzentren hin. So eine Umgebung kann durch die Ausbildung von intramolekularen  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Addukten realisiert werden.

Für Verbindung **50** können die Protonen der Piperidyleinheiten im erwarteten Verschiebungsbereich von  $\delta = 0.75\text{--}3.68$  ppm als Multiplettsignale detektiert werden. Das Multiplett bei  $\delta = 3.31\text{--}3.47$  ppm, mit einer Integration von acht Protonen, untermauert die Existenz von zwei frei rotierbaren Piperidyleinheiten. Zwei Multipletts bei  $\delta = 6.82$  (2H) und 7.37 ppm (4H) belegen die Gegenwart der Terthienyleinheit. Die 40 Protonen der Phenylgruppen des Borolrückgrats werden als sechs Multiplettsignale im erwarteten Verschiebungsbereich für aromatische Protonen beobachtet ( $\delta = 6.83\text{--}7.35$  ppm). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist vier Signale für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen an 2,6-Position der vier Piperidyleinheiten auf ( $\delta = 48.1, 49.2, 52.3$  und 54.6 ppm). Dies ist auf die fehlende Rotation zweier Piperidylgruppen zurückzuführen, da die freien Elektronenpaare der Stickstoffsubstituenten ein datives Bindungsmotiv ausbilden. Das Signal bei  $\delta = 90.3$  ppm ist den quartären Kohlenstoffatomen der Terthiopheneinheit zuzuordnen, die direkt an den exocyclischen  $\text{C}_2$ -Brücken gebunden sind. Des Weiteren können sechs von sieben zu erwartende, quartäre Kohlenstoffatome des Terthiophenbisborols detektiert werden ( $\delta = 90.3, 135.8, 137.6, 140.2,$

145.6 und 152.4 ppm). Die vier quartären Kohlenstoffatome der C<sub>2</sub>-Brücke werden bei  $\delta = 175.5$  und 182.7 ppm aufgefunden. Das Signal bei niedrigeren Frequenzen ist dem borgebundenen, exocyclischen Kohlenstoffatom zuzuschreiben. Die Resonanz des zweiten quartären Kohlenstoffatom bei  $\delta = 182.7$  ppm ist aufgrund der Entschirmung durch den adduktbildenden Stickstoffsubstituenten ins tiefe Feld verschoben. Die beobachteten Signale liegen im erwarteten Verschiebungsbereich für Carbenkohlenstoffatome.<sup>[184]</sup>

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Verbindung **51** wurde, trotz des hohen Grades an Symmetrie, durch Überlagerung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale erschwert.<sup>[185]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulettsignal bei  $\delta = 1.40$  (6H) ppm für die Methylgruppen an der Fluorenbrücke. Es können insgesamt sieben Signalsätze für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten detektiert werden. Die zwei Multipletts im hohen Feld sind den Protonen an 3,4,5-Position der Piperidylsubstituenten zuzuordnen ( $\delta = 1.49$ –1.60 (20H) und 1.75–1.80 (4H) ppm). Ab einer Verschiebung von  $\delta = 2.65$ –3.36 ppm können die Protonen an 2,6-Stellung ebenfalls als Multipletts beobachtet werden. Die vierzig Phenylprotonen des Borolrückgrats werden aufgrund von Überlagerung in Form von drei Multiplettsignalen detektiert ( $\delta = 6.68$ –6.77 (8H), 6.80–6.90 (16H) und 7.04–7.16 (16H) ppm). Des Weiteren ist bei  $\delta = 7.30$ –7.42 (6H) ppm ein Multiplettsignal den aromatischen Protonen der Fluoreneinheit zuzuordnen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt sieben Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten. Die Methylgruppen der Fluorenbrücke können als Singulettsignal bei  $\delta = 26.8$  ppm detektiert werden. Das Signal bei  $\delta = 68.3$  ppm ist den quartären Kohlenstoffatomen der Fluoreneinheit zuzuordnen, die direkt an den exocyclischen C<sub>2</sub>-Brücken gebunden sind. Die vier quartären Kohlenstoffatome der C<sub>2</sub>-Brücke werden, analog zu Verbindung **50**, bei hohen Frequenzen beobachtet ( $\delta = 152.8$  und 168.3 ppm).

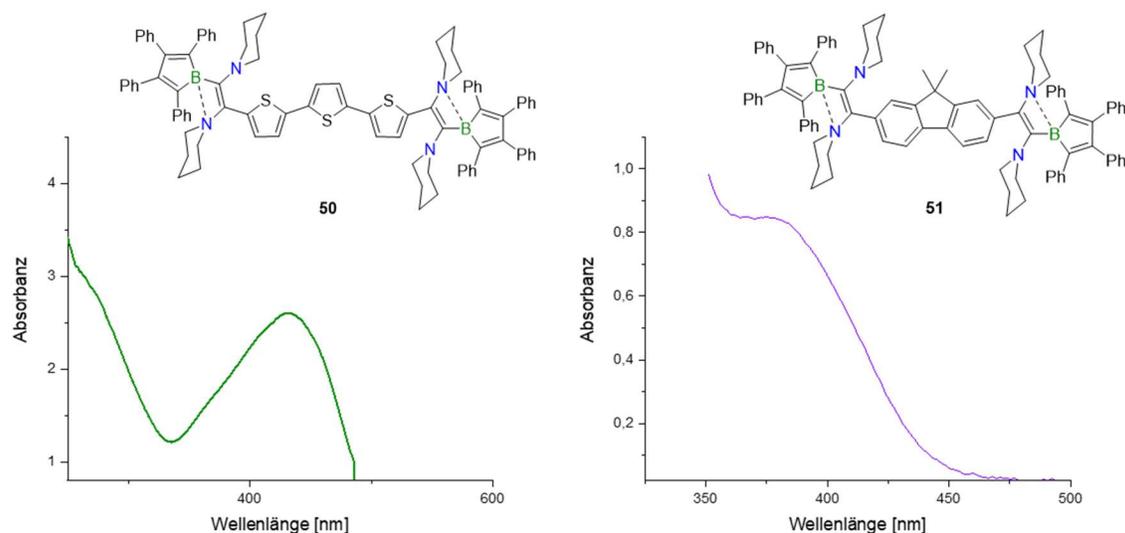
Die Ergebnisse der Umsetzungen von Verbindung **1** mit den Bisborolen **48** und **49** sind in Tabelle 10 zur Verdeutlichung dargestellt. Für die Produkte konnte die Struktur im Festkörper jedoch nicht bestimmt werden, da keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten.

**Tabelle 10:** Übersicht der Beobachtungen bei der Reaktion von Acetylen **1** mit den Bisborolen.

	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Ausbeute	HRMS ber.	HRMS gef.
<b>50</b>	-2.8	68%	1365.6229	1365.6219
<b>51</b>	1.2	67%	1311.7536	1311.7506

Die Umsetzung der Bisborole mit dem 1,2-Bis(piperidyl)acetylen führt dementsprechend nicht zu einer Ausbildung von siebengliedrigen Borepinen mit einem internen *Lewis*-Addukt (vgl. Produkte **46** und **47**). Es konnte in beiden Fällen lediglich die Spaltung der beiden exocyclischen B–C-Bindungen beobachtet werden mit anschließender Ausbildung von *Lewis*-Bisaddukten. Der Erhalt der Addukte ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch des verbrückenden Terthiophen-(**48**) bzw. Fluorensubstituenten (**49**) zurückzuführen.

Aufgrund der Farbigkeit der gebildeten Bisboroladdukte **50** und **51** wurden diese absorptions-spektroskopisch untersucht (Abbildung 42). Das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **50** in Dichlormethan zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 431 \text{ nm} = 2.88 \text{ eV}$  (vgl. **48** in Benzol:  $\lambda_{\max} = 494 \text{ nm} = 2.51 \text{ eV}$ ).<sup>[185]</sup> Die Verschiebung der Wellenlänge in den kurzwelligeren Bereich sollte in diesem Falle hauptsächlich auf das Solvens zurückgeführt werden (Solvatochromie). Der Wechsel von Benzol zum polaren Dichlormethan kann diesen hypsochromen Effekt auslösen.<sup>[186]</sup> Neben der Solvatochromie ist die Wellenlängenverschiebung auf die fehlende  $\pi$ -Delokalisation über das Bisborol zu erklären. Die Ausbildung des intramolekularen N→B-Addukts führt zu vierfach koordinierten Borzentren, die elektronisch abgesättigt sind. Für Verbindung **51** kann ein, ebenfalls zu kleineren Wellenlängen verschobenes, Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 382 \text{ nm} = 3.25 \text{ eV}$  in Dichlormethan gemessen werden (vgl. **49**:  $\lambda_{\max} = 431, 568 \text{ nm} = 2.18 \text{ eV}$ ).<sup>[185]</sup> Die Erklärung zur Verschiebung des Absorptionsmaximums ist analog zu Verbindung **50**.

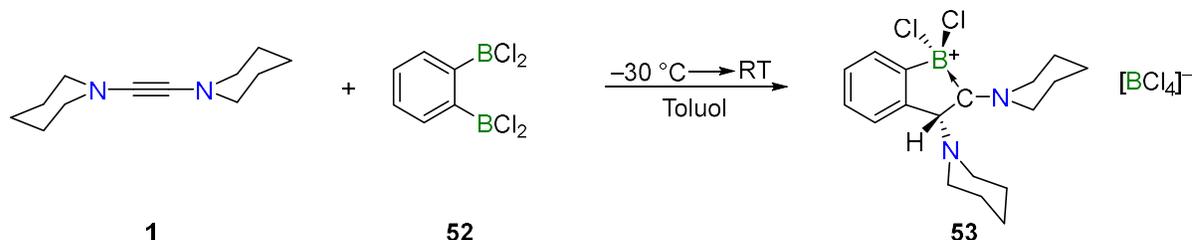


**Abbildung 42:** UV/Vis-Spektren der Bisboroladdukte **50** und **51** gemessen in Dichlormethan.

Somit führt die Spaltung der exocyclischen B–R-Bindungen und Migration der Acetyleneinheit mit anschließender Ausbildung zwei interner *Lewis*-Addukte zu einer Verringerung der Delokalisation der Elektronen über das gesamte Molekül.

#### 2.2.4 Darstellung des 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium-tetrachloroborats

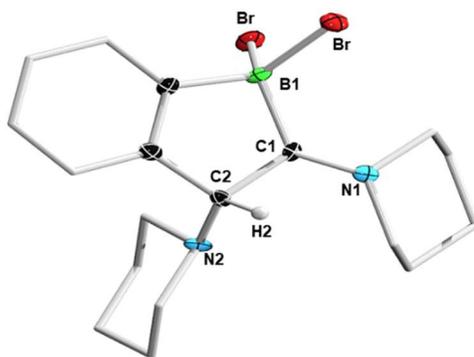
Da das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) dazu neigt, mit *Lewis*-Säuren, wie z.B. Boranen, Addukte auszubilden, wurde die Reaktivität von Alkin **1** gegenüber dem *o*-Bis(dichlorboryl)-benzol (**52**) untersucht. In Kooperation mit *Alena Häfner* erhofften wir uns die Ausbildung eines Bisaddukts mit einem naphthalenartigen Grundgerüst. Die äquimolare Umsetzung von Verbindung **1** mit dem Bisboran **52** erfolgte in Toluol bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Schema 32). Der entstandene Feststoff wurde von der Reaktionslösung abgetrennt und die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes weist auf eine Vielzahl von Produkten hin. Die Toluollösung wurde mit Hexan versetzt und es konnte die Ausbildung eines roten Öls beobachtet werden. Das Toluol/Hexan-Gemisch wurde von dem Öl abdekandiert und durch Waschen konnte Verbindung **53** in Form eines roten Feststoffes isoliert werden (43%).



**Schema 32:** Darstellung des 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium-tetrachloroborats (**53**).

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum von Verbindung **53** zeigt zwei Singulettssignale bei  $\delta = 2.6$  (br) und 6.9 ppm. Die Signalsätze liegen im erwarteten Verschiebungsbereich von  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratomen. Die Resonanz bei  $\delta = 6.9$  ppm kann der anionischen Borspezies  $[\text{BCl}_4]^-$  zugeordnet werden. Die Verbreiterung des Signals bei  $\delta = 2.6$  ppm resultiert aus der Koordination eines Carbenkohlenstoffatoms an das Borzentrum. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, die für rotationsgehinderte Piperidylsubstituenten zu erwartende, sieben Multiplettssignale bei  $\delta = 1.70\text{--}1.83$  (6H), 1.84–1.97 (4H), 2.03–2.20 (2H), 3.60–3.70 (2H), 3.70–3.82 (2H), 3.99–4.11 (2H) und 4.96–5.13 (2H) ppm. Ein Singulettssignal bei  $\delta = 2.34$  ppm detektiert das Proton am Fünfring des gebildeten Benzoboroliums. Des Weiteren sind zwei Signalsätze

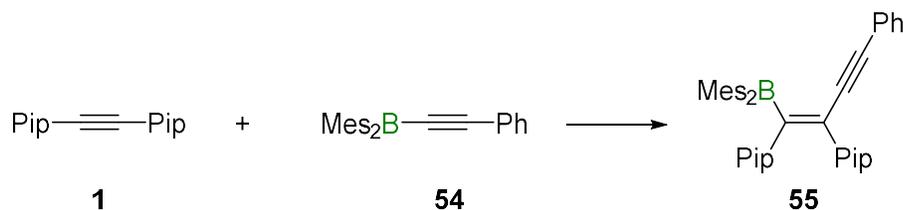
bei  $\delta = 7.24$  (2H) und  $7.64$  (2H) ppm den aromatischen Protonen zuzuordnen, die als Dubletts von Dubletts mit Kopplungskonstanten von  ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.64$  Hz und  ${}^4J_{\text{H,H}} = 3.28$  Hz beobachtet werden. Im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann für die alkyliche CH-Gruppe des Benzoboroliums ein Signal bei  $\delta = 21.4$  ppm detektiert werden. Die Protonen der Piperidyleinheiten liegen im erwarteten Bereich ( $\delta = 22.9, 26.2, 26.9, 55.8$  und  $59.9$  ppm). Die Resonanz bei  $\delta = 125.6$  ppm wird dem quartären Arylkohlenstoffatom an 8-Position des Benzoboroliums zugeordnet. Die aromatischen Protonen können im erwarteten Verschiebungsbereich als vier Signale detektiert werden ( $\delta = 127.9, 128.6, 129.4$  und  $131.1$  ppm). Die quartären Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zu dem Boratom werden als zwei Signale beobachtet. Das Kohlenstoffatom an 7-Position kann bei  $\delta = 138.4$  ppm detektiert werden. Ein ins tiefe Feld verschobene Signal ist dem Carbenkohlenstoffatom zuzuordnen ( $\delta = 202.7$  ppm). Das Kohlenstoffatom geht eine dative Bindungssituation mit dem Boratom ein. Die Entschirmung des Kohlenstoffkerns ist auf eine Elektronenübertragung auf das Borzentrum zurückzuführen (vgl. NHC-Boranaddukte:  $\delta({}^{13}\text{C}, \text{C}_q) = 158\text{--}165$  ppm). Die Struktur im Festkörper wurde durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen von Verbindung **53** belegt. Diese konnten durch Eindampfen einer gesättigten 1,2-Difluorbenzollösung bei  $-30$  °C erhalten werden (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** Molekülstruktur des Kations von **53** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden einige Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Aufgrund mangelnder Qualität der Messdaten ist keine Diskussion der Bindungslängen und -winkeln sinnvoll und die Struktur dient lediglich als Konstitutionsnachweis.

### 2.2.5 Reaktivität von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Borylacetylenen

Der biscarbenoide Charakter des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) konnte durch die Ergebnisse der vorherigen Kapitel bestätigt werden. Neben der Darstellung von *Lewis*-Addukten, zeigten Vorarbeiten auch Bindungsaktivierungsreaktionen durch das Acetylen **1**. Die erfolgreiche Spaltung der Bor-Kohlenstoffbindung in Triphenylboran und dem sterisch anspruchsvolleren Dimesityl(phenylethynyl)boran konnten von *Dr. Hauke Kelch* durchgeführt werden.<sup>[187]</sup> Für die Spaltung einer Alkynylborylbindung und die Darstellung der korrespondierenden, acyclischen Alkynylborierungsprodukte können nur wenige Beispiele in der Literatur gefunden werden. Beispielsweise konnte 2006 die Gruppe um *Suginome* eine nickelkatalysierte 1,2-Addition des Alkynylborans (TMS)C<sub>2</sub>(Bpin) an Acetylene beschreiben,<sup>[188]</sup> die unkatalysierte Variante konnte von *Dr. Hauke Kelch* realisiert werden (Schema 33). Hierfür wurde Verbindung **1** mit einem Äquivalent **54** in Hexan bei -78 °C umgesetzt. Es konnte ein sofortiger Farbwechsel zu violett beobachtet werden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Verbindung **55** zeigt das Auftreten einer neuen <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei  $\delta = 78$  ppm (Tab. 11, #1; S. 87, vgl. **54**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 66$  ppm).<sup>[187]</sup>



**Schema 33:** Darstellung des *syn*-1,2-Additionsprodukts **55**.<sup>[187]</sup>

Analog zu der beschriebenen Syntheseroute von *Dr. Hauke Kelch*, wurde das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit weiteren Borylacetylenen umgesetzt. Die durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 11 (asymmetrische Borylacetylene, S.87) und in Tabelle 12 (symmetrische Borylacetylene, S.88) dargestellt. Neben der Ausbildung von *syn*-1,2-Additionsprodukten, sind ebenfalls die *anti*-1,2-Additionsprodukte denkbar. Im Falle der *syn*-Addition werden Donor-Akzeptor-Systeme ausgebildet, die eine intensive Farbigkeit aufweisen. Des Weiteren können die *syn*-Produkte anhand einer <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzverschiebung hin zu höheren Frequenzen nachgewiesen werden (vgl. **54**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 66$  ppm, **55**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 78$  ppm).<sup>[187]</sup> Die *anti*-Addition hat eine Verschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Signale in den niedrigeren Frequenzbereich zur Folge, da die Elektronendelokalisation über das  $\pi$ -System,

durch die Ausbildung eines internen *Lewis*-Addukts, unterbunden und das Borzentrum abgeschirmt wird.

Die äquimolaren Umsetzungen von Acetylen **1** mit Borylacetylenen wurden bei erhöhter Reaktionstemperatur (60 °C bzw. 80 °C) durchgeführt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der möglichen Reaktionsprodukte wurden von *Merlin Heß* auf dem *B3lyp/6-311g(d)*-Theorieniveau berechnet.

Bei der Umsetzung von Acetylen **1** mit 1-Phenyl-2-bis(4-methoxybenzol)borylacetylen in Benzol bei 80 °C über Nacht können zwei neue Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Das Signal bei  $\delta = 49$  ppm ist dem *anti*-1,2-Additionsprodukt der Alkinylbrierung zuzuordnen. Die Resonanz bei  $\delta = 74$  ppm spricht für das *syn*-1,2-Additionsprodukt. Die Additionsprodukte liegen als Gemisch vor (Tab. 11, **#2**).

Verbindung **1** zeigt mit 1-Phenyl-2-pinakolborylacetylen einen vollständigen Umsatz erst nach drei Wochen bei 80 °C in Benzol. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 29$  ppm. Dank den quantenchemischen Berechnungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale kann die beobachtete Resonanz dem *syn*-Additionsprodukt zugeschrieben werden (Tab. 11, **#3**).

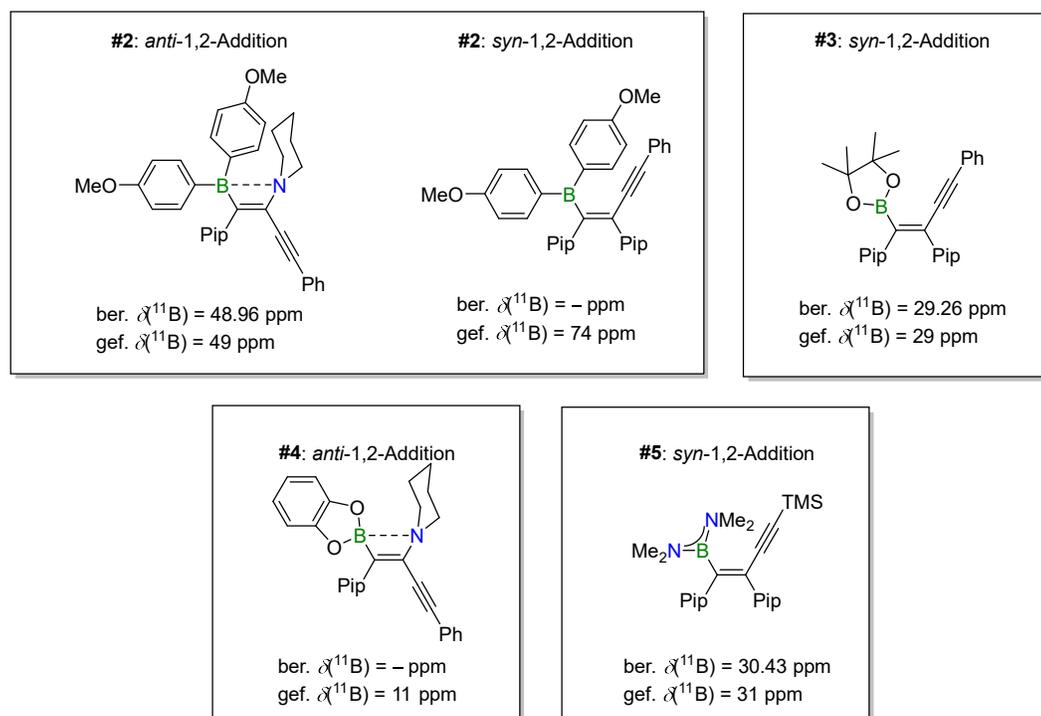
Für die Reaktion von Verbindung **1** mit 1-Phenyl-2-catecholborylacetylen kann direkt bei Raumtemperatur in Chloroform eine Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 11$  ppm detektiert werden. Die Verschiebung des Signals zu niedrigeren Frequenzen spricht für die Ausbildung eines  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratoms. Die Darstellung des *anti*-Produkts mit gleichzeitiger *Lewis*-Adduktbildung ist hierbei wahrscheinlich (Tab. 11, **#4**).

Bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit 1-Trimethylsilyl-2-bis(dimethylamino)borylacetylen in Benzol konnte nach drei Tagen bei 80 °C die Bildung eines Produkts beobachtet werden. Die Berechnungen konnten für das *syn*-Produkt ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 30.43$  ppm aufweisen. Experimentell wurde eine Resonanz bei  $\delta = 31$  ppm detektiert. Trotz Variation der Temperatur und Stöchiometrie konnte kein vollständiger Umsatz zu dem gewünschten Produkt erzielt werden (Tab. 11, **#5**). Für alle Reaktionen von Verbindung **1** mit asymmetrischen Borylacetylenen gelang die Isolierung der beschriebenen Produkte bisher nicht.

In Abbildung 44 sind die zuvor beschriebenen, postulierten Additionsprodukte graphisch dargestellt.

**Tabelle 11:** Darstellung der Reaktivitätsstudien von Verbindung **1** mit asymmetrischen Borylacetylenen.

#	Asymmetrische Borylacetylene $R^1 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{B}(R^2)_2$	ber. $\delta(^{11}\text{B})$	exp. $\delta(^{11}\text{B})$	Produkt
<b>1</b>	$R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Mes}$ $\delta(^{11}\text{B}) = 66 \text{ ppm}$	–	78 ppm	<i>syn</i> -1,2 <sup>[187]</sup>
<b>2</b>	$R^1 = \text{Ph}; R^2 = 4\text{-OMe-Ph}$ $\delta(^{11}\text{B}) = 60 \text{ ppm}$	48.96 ppm	49 , 74 ppm	<i>anti</i> -1,2 + <i>syn</i> -1,2
<b>3</b>	$R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Pin}$ $\delta(^{11}\text{B}) = 25 \text{ ppm}$	29.26 ppm ( <i>syn</i> -1,2) 25.52 ppm ( <i>anti</i> -1,2)	29 ppm	<i>syn</i> -1,2
<b>4</b>	$R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Cat}$ $\delta(^{11}\text{B}) = 25 \text{ ppm}$	–	11 ppm	<i>anti</i> -1,2
<b>5</b>	$R^1 = \text{TMS}; R^2 = \text{NMe}_2$ $\delta(^{11}\text{B}) = 24 \text{ ppm}$	30.43 ppm	31 ppm (+Startmaterial)	<i>syn</i> -1,2

**Abbildung 44:** Die postulierten Additionsprodukte der Umsetzungen **#2-#5**.

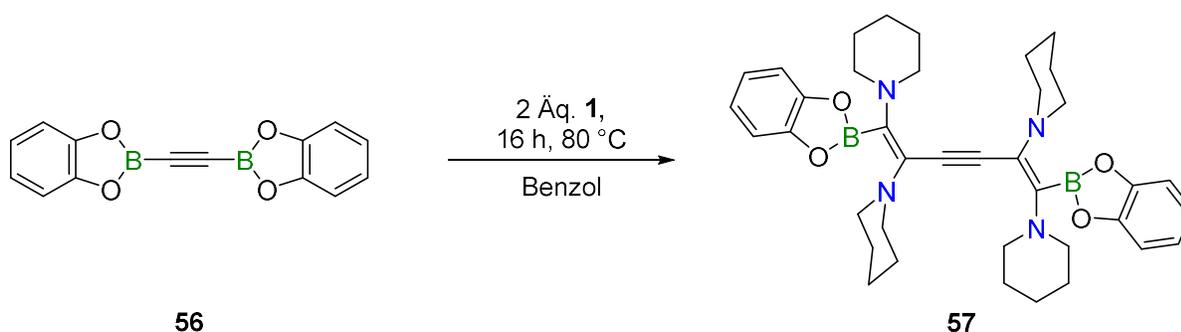
Neben den asymmetrischen Borylacetylenen, fanden auch bisborylierte Acetylene Anwendung in den Reaktivitätsstudien des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**). Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12:** Darstellung der Reaktivitätsstudien von Verbindung **1** mit symmetrischen Borylacetylenen.

#	Symmetrische Borylacetylene (R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> B≡B(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	ber. δ( <sup>11</sup> B)	exp. δ( <sup>11</sup> B)	Produkt
<b>6</b>	R <sup>1</sup> = NMe <sub>2</sub> , δ( <sup>11</sup> B) = 24 ppm	Keine Reaktion in Chloroform bei 60 °C		
<b>7</b>	R <sup>1</sup> = Pin, δ( <sup>11</sup> B) = 24 ppm	Keine Reaktion in Benzol bei 60 °C		
<b>8</b>	R <sup>1</sup> = Cat, δ( <sup>11</sup> B) = 24 ppm	23.71 ppm 10.62 ppm	23 ppm 11 ppm	<i>anti</i> -1,2 und <i>Lewis</i> -Addukt

Für die äquimolaren Umsetzungen von Verbindung **1** mit Bis[bis(dimethylamino)-boryl]acetylen bzw. Bis(pinakolboryl)acetylen konnte bei erhöhter Temperatur in Chloroform bzw. Benzol kein Umsatz festgestellt werden (Tab. 12, **#6**, **#7**).

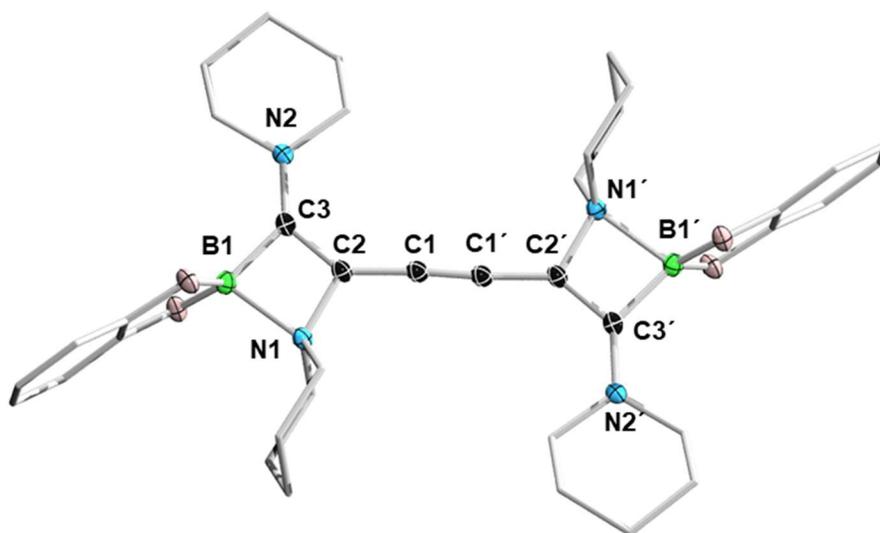
Die äquimolare Umsetzung mit dem Bis(catecholboryl)acetylen (**56**) in Benzol zeigte einen Umsatz zugunsten einer neuen Spezies nach sechzehn Stunden bei 80 °C, jedoch konnte im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum weiterhin Verbindung **56** beobachtet werden (δ(<sup>11</sup>B) = 24 ppm). Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Acetylen **1**, konnte, nach Aufarbeitung, Verbindung **57** als beiger Feststoff erhalten werden (62%, Schema 34).



**Schema 34:** Darstellung von Verbindung **57** ausgehend von Bis(catecholboryl)acetylen (**56**).

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die zwei äquivalenten Borfragmente im Verschiebungsbereich für dreifach bzw. schwach vierfach koordinierte Borverbindungen (δ = 14.4 ppm). Die Auswertung des Protonenspektrums ergibt ein Verhältnis von 1:2

zwischen Borylacetylen (8H) und Piperidylacetylen (40H). Es kann ein Multiplett für die CH<sub>2</sub>-Gruppen an 3,4,5-Position bei  $\delta = 1.47\text{--}1.60$  (24H) detektiert werden und zwei Signalsätze für die Protonen an 2,6-Position der Piperidyleinheiten bei  $\delta = 3.23$  (12H) und 3.53 (4H) ppm. Die drei Signalsätze für die CH<sub>2</sub>-Gruppen sind eher untypisch für N $\rightarrow$ B-Lewis-Addukte, da bei den Addukten normalerweise eine Aufspaltung in axiale und äquatoriale Protonen erfolgt. Dieses Fehlen der charakteristischen Signalaufspaltung ist auf eine schnelle Rotation der Piperidyleinheiten um die C<sub>2</sub>-Brücke in Lösung zurückzuführen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnten fünf Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten detektiert werden ( $\delta = 24.1, 25.9, 27.2, 45.4$  und 49.8 ppm). Die Alkynleinheit ist bei  $\delta = 87.7$  ppm nachweisbar. Die Existenz von nur einer Resonanz für zwei quartäre Alkynylkohlenstoffatome spricht für ein symmetrisches Molekül und einer erfolgreichen Alkynylborylierung. Es können ebenso nur zwei Signale für die CH-Gruppen bei  $\delta = 110.4$  und 120.0 ppm detektiert werden. Das quartäre Kohlenstoffatom der C<sub>2</sub>-Brücke wird bei  $\delta = 150.9$  ppm nachgewiesen. Das borgebundene, quartäre Kohlenstoffatom kann aufgrund von quadrupolarer Linienverbreiterung nicht detektiert werden. Es war möglich geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse durch Abdampfen einer gesättigten Chloroformlösung von Verbindung **57** bei  $-30$  °C zu erhalten (Abbildung 45).

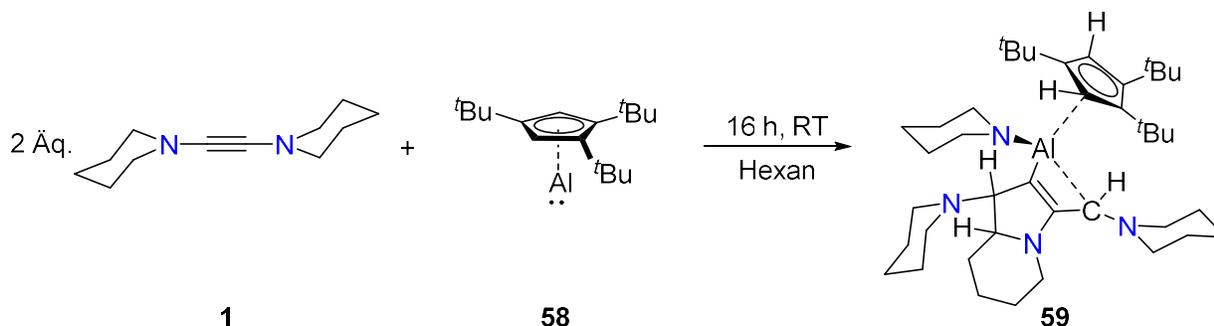


**Abbildung 45:** Molekülstruktur von **57** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C1' 1.210(3), C1–C2/C1'–C2' 1.4115(18), C2–C3/C2'–C3' 1.3644(19), C2–N1/C2'–N1' 1.4878(16), C3–N2/C3'–N2' 1.3463(17), C3–B1/C3'–B1' 1.5963(19), N1–B1/N1'–B1' 1.7661(19); C1'–C1–C2/C1'–C1'–C2' 176.13(18), C1–C2–N1/C1'–C2'–N1' 120.55(11), C1–C2–C3/C1'–C2'–C3' 138.37(12), C3–C2–N1/C3'–C2'–N1' 100.93(10), N1–B1–C3/N1'–B1'–C3' 81.61(9).

Der C1–C1'-Bindungslänge mit 1.210(3) Å liegt im erwarteten Bereich einer Dreifachbindung und ist im Vergleich zum Bis(catecholboryl)acetylen (**56**) nur gering aufgeweitet (vgl. **56**:  $d(\text{C1}-\text{C1}') = 1.197(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[189]</sup> Die C1–C2-Bindungslängen weisen partiellen Doppelbindungscharakter auf ( $d(\text{C1}-\text{C2}/\text{C1}'-\text{C2}') = 1.4115(18) \text{ \AA}$ ). Die Verringerung der Bindungen ist auf eine Delokalisation der Elektronendichte über die C3–C2–C1–C1'–C2'–C3'-Ebene zurückzuführen. Die neu gebildeten C2–C3/C2'–C3'-Doppelbindungen mit 1.3644(19) Å sind leicht aufgeweitet ( $d(\text{C}=\text{C}) 1.34 \text{ \AA}$ ).<sup>[163]</sup> Die Kohlenstoff-Stickstoffabstände der Vierringe unterscheiden sich signifikant. Die C2–N1- bzw. C2'–N1'-Bindung mit 1.4878(16) Å liegt im Bereich von Einfachbindungen, die für interne Lewis-Addukte zu erwarten sind (vgl. Schema 11, **LXIX**:  $d(\text{C2}-\text{N2}) = 1.494(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[120]</sup> Im Gegensatz dazu kann die C3–N2/C3'–N2'-Bindung als klassische Doppelbindung beschrieben werden ( $d(\text{C3}-\text{N2}/\text{C3}'-\text{N2}') = 1.3463(17) \text{ \AA}$ , vgl. Schema 11, **LXIX**:  $d(\text{C1}-\text{N1}) = 1.345(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[120]</sup> Die Verkürzung resultiert aus der Elektronenpaardonation des N2-Atoms in das  $\pi$ -System der C2–C3/C2'–C3'-Bindung. Die N1–B1/N1'–B1'-Bindungen liegen im erwarteten Bereich von dativen N→B-Bindungen (1.7661(19) Å), sind jedoch aufgrund der hohen Ringspannung der ausgebildeten Vierringe stark aufgeweitet. Die Innenwinkelsummen der Vierringe liegen im Rahmen der Standardabweichung im erwarteten Bereich für einen planaren Vierring ( $\Sigma 360^\circ$ ). Insbesondere die Winkel um C3 und C3' weichen signifikant von den idealen Winkeln eines  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms ab, was auf die gespannte Vierringstruktur zurückzuführen ist (B1–C3–N2/B1'–C3'–N2':  $133.38(12)^\circ$ , B1–C3–C2/B1'–C3'–C2':  $94.11(11)^\circ$ , N2–C3–C2/N2'–C3'–C2':  $132.46(12)^\circ$ ). Die Torsionswinkel B1–N1–C2–C1'/B1'–N1'–C2'–C1' ( $177.49^\circ$ ), B1–N1–C2–C3/B1'–N1'–C2'–C3' ( $1.17^\circ$ ) und N1–C2–C3–N2'/N1'–C2'–C3'–N2' ( $176.33^\circ$ ) verdeutlichen die koplanare Anordnung der Vierringe zu der C<sub>2</sub>-Brücke. Somit kann von einer vollständigen Delokalisation der Elektronen über die C<sub>6</sub>-Einheit ausgegangen werden.



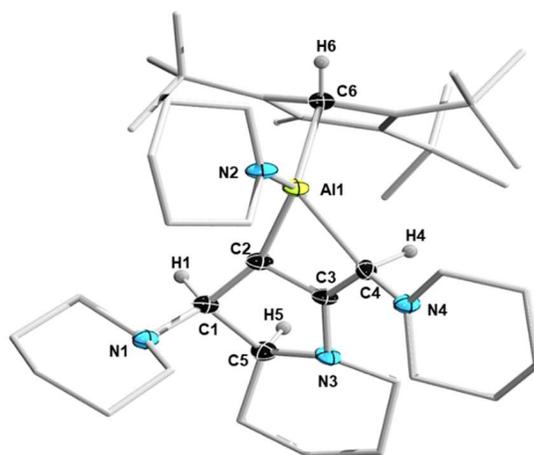
Aufgrund der vielfältigen Anwendung des  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$  wurde dieses mit zwei Äquivalenten 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) in Hexan umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für sechzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt und es konnte ein Farbumschlag hin zu Orange beobachtet werden. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum zeigt einen vollständigen Verbrauch des  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$  (**58**:  $\delta(^{27}\text{Al}) = -161$  ppm). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und nach Aufarbeitung konnte Verbindung **59** als gelblicher Feststoff erhalten werden (52%, Schema 35).



**Schema 35:** Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$  (**58**) zu Verbindung **59**.

Für Verbindung **59** kann kein Signal im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, da dieses aufgrund der geringen Symmetrie am Aluminiumatom nicht zu beobachten ist. Im Protonenspektrum können sieben Multiplettsignale für die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Piperidylsubstituenten bei  $\delta = 1.62\text{--}1.69$  (4H),  $1.70\text{--}1.80$  (6H),  $1.82\text{--}1.99$  (4H),  $2.66\text{--}2.71$  (6H),  $2.78\text{--}2.86$  (6H),  $3.58\text{--}3.71$  (6H) und  $3.74\text{--}3.88$  (6H) ppm detektiert werden. Die 27 Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *tert*-Butyleinheiten spalten in zwei breite Singulettssignale bei  $\delta = 1.48$  (9H) und  $1.50$  (18H) ppm auf. Die Verbreiterung, sowie eine Verschiebung der Signale ins tiefe Feld, ist auf den Wechsel der  $\eta^5$ -Koordination des  $\text{Cp}^{\text{3t}}$ -Ligandens hin zu einer  $\eta^1$ -Koordination an das Aluminiumzentrum in Verbindung **59** zu erklären (vgl. **58**:  $\delta(^1\text{H}) = 1.20$  (s, 9H),  $1.37$  (s, 18H) ppm). Die zwei Protonen des neu gebildeten Indolizidins ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$ ) können als breites Singulettssignal bei  $\delta = 2.36$  (2H) ppm detektiert werden. Die CH-Gruppe des  $\text{AlC}_3\text{H}$ -Cyclus wird bei einer Verschiebung von 5.30 ppm als Singulettssignal beobachtet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **59** können drei Signale für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *tert*-Butylsubstituenten beobachtet werden ( $\delta = 21.6$ ,  $23.5$  und  $26.5$  ppm). Diese sind im Vergleich zum  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$  zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was auf die erhöhte Abschirmung des Aluminiumatoms durch elektronendonierende Substituenten, wie Stickstoff- oder ein Carbenkohlenstoffatom, zurückzuführen ist. Es können neun Resonanzen für die

CH<sub>2</sub>-Gruppen der Piperidyleinheiten im erwarteten Verschiebungsbereich beobachtet werden. Die CH-Gruppe des AlC<sub>3</sub>H-Cyclus wird bei einer Verschiebung von  $\delta = 68.1$  ppm, die aromatischen CH-Einheiten des Cp<sup>3+</sup>-Ligandens bei Resonanzen von  $\delta = 128.5$  und  $129.2$  ppm beobachtet. Die vinylichen Kohlenstoffatome der Indolizidineinheit werden bei  $\delta = 135.5$  ppm bzw.  $\delta = 168.5$  ppm detektiert. Das Signal im tiefen Feld wird dem aluminiumgebundenen Kohlenstoffatom zugeschrieben (2-Indolizidin). Die hochaufgelöste Massenspektroskopie kann die postulierte Summenformel für Verbindung **59** bestätigen. Eine Dissoziation von Cp<sup>3+</sup>Al(I) (**58**) führt zu der in Gasphase detektierbaren Butadienspezies [C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>+H] (ber.: 385.6091 m/z; gef.: 385.3321 m/z). Die postulierte Molekülstruktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen im Festkörper belegt. Die Einkristalle von Verbindung **59** konnten durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung bei  $-30$  °C erhalten werden (Abbildung 47).



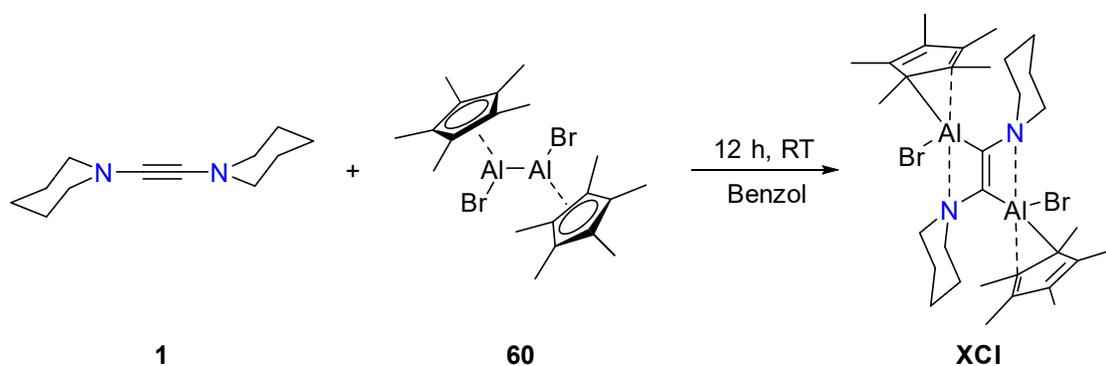
**Abbildung 47:** Molekülstruktur von **59** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Die Wasserstoffsubstituenten wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.549(5), C1–N1 1.476(5), C1–C5 1.553(5), Al1–C2 2.00(4), Al1–C4 2.087(4), Al1–C6 2.065(4), Al1–N2 1.823(4), C2–C3 1.365(6), C3–C4 1.448(5), C3–N3 1.407(5), C4–N4 1.307(5), N3–C5 1.480(5); N2–Al1–C2 125.26(17), N2–Al1–C6 110.25(16), C2–Al1–C6 115.77(16), C2–Al1–C4 67.43(16), C6–Al1–C4 125.45(16).

Die ehemaligen Dreifachbindungen C1–C2 und C3–C4 sind stark aufgeweitet. Die C1–C2-Bindungslänge liegt im erwarteten Bereich einer Einfachbindung ( $d = 1.549(5)$  Å) und der C3–C4-Abstand weist auf partiellen Doppelbindungscharakter hin ( $d = 1.448(5)$  Å). Die verkürzte C3–C4-Bindung ist auf eine erhöhte Ringspannung des ausgebildeten Aluminiumvierrings zurückzuführen. Die neu geknüpfte C2–C3-Bindung mit  $1.365(6)$  Å liegt

im Bereich einer klassischen C=C-Doppelbindung. Des Weiteren konnte durch eine intramolekulare C-H-Aktivierung die C1–C5-Bindung gebildet werden, die mit 1.553(5) Å Einfachbindungscharakter aufweist. Die Kohlenstoff-Stickstoffabstände zu den Piperidylsubstituenten unterscheiden sich signifikant. So kann die C1–N1-Bindung als Einfachbindung beschrieben werden ( $d = 1.476(5)$  Å). Im Gegensatz dazu weist die C3–N3-Bindung mit einer Bindungslänge von 1.407(5) Å partiellen Doppelbindungscharakter auf und die C4–N4-Bindung liegt im erwarteten Bereich von Doppelbindungen ( $d = 1.307(5)$  Å). Die Verkürzung der C–N-Bindungen ist auf eine Konjugation der freien Elektronenpaare der exocyclischen Stickstoffsubstituenten zurückzuführen. Der Cp<sup>3t</sup>-Ligand weist eine  $\eta^1$ -Koordination auf ( $d(\text{Al1–C6}) = 2.065(4)$  Å) und der Al1–C6-Abstand liegt im erwarteten Bereich von Al– $\eta^1$ -C<sup>Cp\*</sup>-Abständen in Al(III)-Lewis-Addukten (vgl. **LXXXIX**:  $d(\text{Al–C}^{\text{Cent}}) = 1.814$  Å, Al–I'Pr: 2.03(6) Å, Al–cAAC: 2.029(4) Å).<sup>[195-196]</sup> Der Wechsel hin zu dem sterisch anspruchsvolleren Cp<sup>3t</sup>-Liganden hat somit keinen Einfluss auf den Aluminium-Kohlenstoffabstand des Al-Lewis-Addukts. Die Al1–C2- und Al1–C4-Bindungen liegen im Bereich von Aluminium(III)-Lewis-Basen-Bindungen ( $d(\text{Al1–C2}) = 2.00(4)$  Å,  $d(\text{Al1–C4}) = 2.087(4)$  Å; vgl.: Al–I'Pr: 2.093(2) Å, Al–cAAC: 2.047(4) Å).<sup>[196]</sup> Auch der Al1–N2-Abstand zu dem exocyclischen Piperidylsubstituenten liegt mit 1.823(4) Å im Bereich von Aluminium-Stickstoffbindungen (vgl.  $d(\text{Al–N})$ : 1.8088(12) Å).<sup>[197]</sup> Alle Winkel des vierfach koordinierten Aluminiumatoms sprechen für eine verzerrte, tetraedrische Umgebung. Das Indolizidinfragment ist annähernd planar und weist nur geringe Torsionswinkel von 14.9° (Al1–C2–C3–C4), 13.6° (C5–N3–C1–C2) und 21.2° (C5–C1–C2–C3) auf.

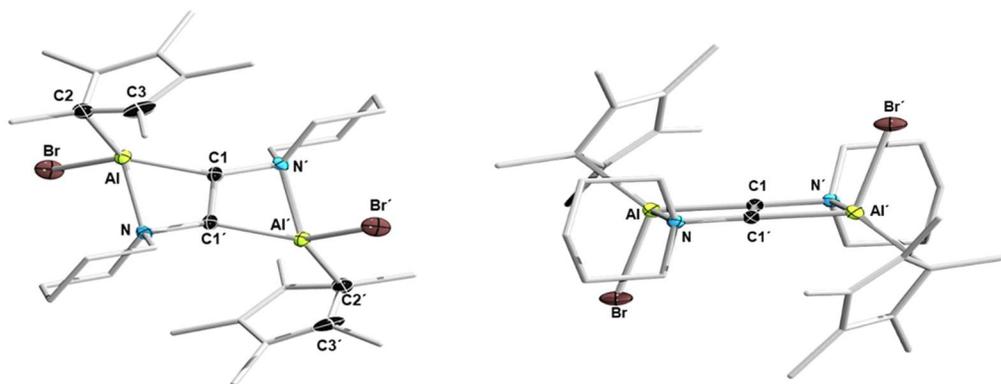
### 2.3.2 Umsetzung mit dem Dialan (Cp\*AlBr)<sub>2</sub>

Das Dialan (Cp\*Al)<sub>2</sub> konnte 2008 von *Minasian* und *Arnold* dargestellt werden, und die Insertionsreaktionen von Acetylenen in die Al–Al-Bindung wurden von *Fedushkin* und Mitarbeitern genauer untersucht.<sup>[198-199]</sup> Da sehr wenig über die Reaktivität von Dialanen bekannt ist, beschäftigte sich *Dr. Alexander Hofmann* mit deren Synthese und Reaktivität. Die Reduktion von Cp\*AlBr<sub>2</sub> mit einem Äquivalent KC<sub>8</sub> führte zur Darstellung des Dialans (Cp\*AlBr)<sub>2</sub> (**60**:  $\delta(^{27}\text{Al}) = -11$  ppm). In Kooperation mit *Dr. Alexander Hofmann* konnte die 1,2-Dialuminierung des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mittels des Dialans (Cp\*AlBr)<sub>2</sub> (**60**) durchgeführt werden (Schema 36).<sup>[200]</sup>



**Schema 36:** Darstellung des 1,2-Dialuminierungsprodukts **XCI**.<sup>[200]</sup>

Für die Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Einkristalle aus einer gesättigten Pentanlösung von Verbindung **XCI** erhalten und die Struktur im Festkörper bestätigt werden (Abbildung 48).



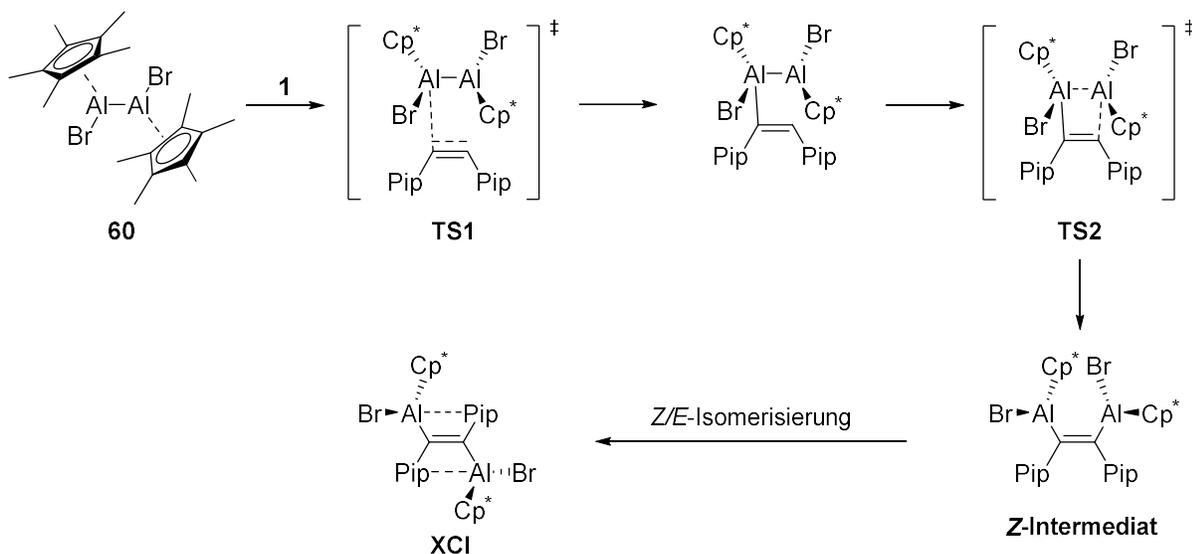
**Abbildung 48:** Molekülstruktur von **XCI** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl-, Alkyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (*Daten für das zweite Molekül der Elementarzelle in kursiv*): C1–C1' 1.324(4) (*1.334(4)*), Al–C1 1.951(3) (*1.948(4)*), Al–C2 2.052(4) (*2.100(4)*), Al–C3 2.362(4) (*2.276(4)*), Al–Br 2.357(1) (*2.355(1)*), Al–N 2.113(2) (*2.137(3)*).<sup>[200]</sup> Rechts: Seitenansicht von **XCI** zur Verdeutlichung der Planarität des Bicyclus.

Die Molekülstruktur kann als ein annähernd planarer [2.2.0]-C<sub>2</sub>(AlN)<sub>2</sub>-Bicyclus klassifiziert werden. Die Aluminiumatome sind jeweils durch dative Bindungen an die donierenden Stickstoffatome der Piperidyleinheiten gebunden. Diese dative Bindungssituation ist für den schmetterlingsartigen Molekülaufbau verantwortlich. Der Cp\*-Substituent ist durch eine pseudo- $\eta^2$ -Koordination an die Aluminiumatome gebunden, die durch die unterschiedlichen Al–C2/C3-Bindungen beschrieben werden kann. Die Al–C2-Bindungslänge ist mit 2.052(4) Å

(2.100(4) Å) wesentlich kürzer als die Al–C3-Bindung mit 2.362(4) Å (2.276(4) Å). Die Vinylkohlenstoffatome des Bicyclus besitzen eine T-förmige Umgebung mit Al–C–N-Bindungswinkeln von 153°, die signifikant von den gängigen Vinylkohlenstoffatomwinkeln mit 120° abweichen ( $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom). Diese Aufweitung des Winkels von C1/C1' ist auf die Sterik um das Vinylgerüst bzw. auf die erhöhte Ringspannung im Bicyclus zurückzuführen.

Der [2.2.0]-Bicyclus des Produkts **XCI** ist das erste Beispiel für ein planares Strukturmotiv bei der Umsetzung von Acetylen **1** mit homodinuklearen Verbindungen. Die Reaktivitätsstudien von Verbindung **1** gegenüber Diboran(4)-Verbindungen, wie das Biscatecholdiboran  $B_2Cat_2$  bzw. Diaryldihalogenidiboranen führten zu cyclischen Verbindungen mit nur einer dativen N→B-Bindung.<sup>[121]</sup> Die Ausbildung eines hoch gespannten [2.2.0]-Bicyclus, wie es in Verbindung **XCI** der Fall ist, ist dem größeren Atomradius des Aluminiumatoms im Vergleich zum Boratom geschuldet, ebenso wie dem höheren ionischen Bindungsanteil von Al–N- und Al–C-Bindungen, im Gegensatz zu B–N- und B–C-Bindungen.<sup>[200]</sup>

Quantenchemische DFT-Berechnungen von *Dr. Oscar Jimenez-Halla* sollten einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Darstellung von Verbindung **XCI** geben (Schema 37).



**Schema 37:** Postulierter Reaktionsmechanismus der 1,2-Dialuminierung von Acetylen **1**.<sup>[200]</sup>

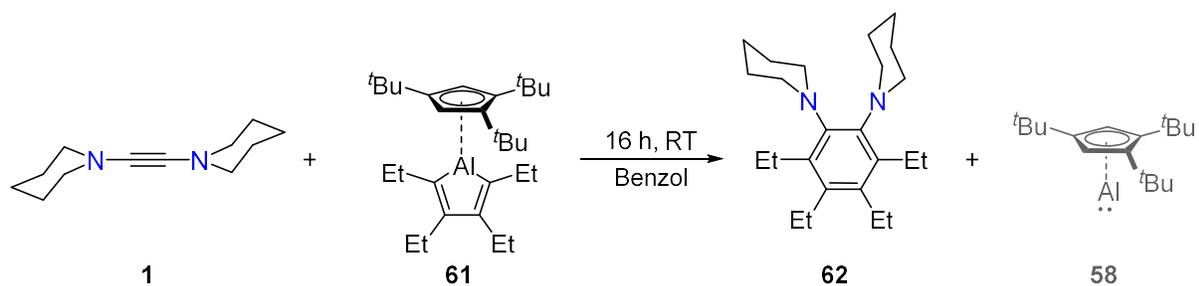
Die Annäherung des Acetylenes an das Dialan **60** führt zu zwei Aluminium-Kohlenstoff-bindungsknüpfungen (**TS1** und **TS2**) und resultiert letztendlich in dem **Z-Intermediat**. Dieses

kann durch eine *Z/E*-Isomerisierung anhand einer Rotation um die C=C-Doppelbindung in das stabilere *E*-Isomer **XCI** überführt werden (exergoner Prozess mit 21.3 kcal mol<sup>-1</sup>). Das *E*-Isomer kann in drei unterschiedlichen Formen vorliegen. Das energetisch instabilste *E*-Isomer besitzt keine dativen N→Al-Bindungen ( $\Delta G = -21.8$  kcal mol<sup>-1</sup>). Die Struktur mit nur einer ausgebildeten dativen Bindung zwischen Stickstoffatom und Aluminiumatom ist um 9.9 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ( $\Delta G = -31.7$  kcal mol<sup>-1</sup>). Die Molekülstruktur, die im Festkörper beobachtet werden konnte, weist zwei dative N→Al-Bindungen auf und ist mit einer freien Gibbsenergie von  $\Delta G = -39.0$  kcal mol<sup>-1</sup> das energetisch stabilste Produkt. Die Energiebarriere von 7.3 kcal mol<sup>-1</sup> zwischen dem einfachen *Lewis*-Addukt und dem *Lewis*-Bisaddukt kann bei Raumtemperatur überwunden werden, somit ist ein Gleichgewicht der beiden Strukturen in Lösung denkbar.<sup>[200]</sup>

### 2.3.3 Umsetzung mit dem Cp<sup>3t</sup>-Aluminol

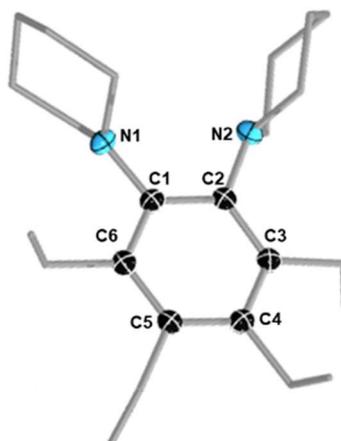
Ein nicht-anelliertes Aluminol konnte erstmals von der Gruppe um *Hoberg* in Form des lösungsmittelkoordinierten Pentaphenylaluminols dargestellt werden.<sup>[201]</sup> Analog zu der Borolsynthese, die über eine doppelte Salzeleminierung abläuft, konnte die Substanzklasse der Aluminole realisiert werden. Die Koordination des Lösungsmittels (in diesem Fall Diethylether) an das Aluminiumatom verhindert die Ausbildung von dimeren Spezies.<sup>[201]</sup> Weitere nicht-anellierte, lösungsmittelfreie Aluminole, die Ethyleinheiten als Rückgratsubstituenten aufweisen, konnten von *Tokito et al.* (Br-Aluminol, Mes<sup>+</sup>-Aluminol) und *Braunschweig et al.* dargestellt werden (<sup>t</sup>Bu-Aluminol, Cp<sup>3t</sup>-Aluminol (**61**)).<sup>[202-203]</sup> Das Br-Aluminol, ebenso wie das <sup>t</sup>Bu-Aluminol, liegen jeweils dimer im Festkörper vor. Der große sterische Anspruch des Mes<sup>+</sup>- und des 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-Liganden (Cp<sup>3t</sup>) führt jedoch zur Ausbildung von monomeren Aluminolen. Die Ausbildung eines *Lewis*-Säure-Base-Addukts konnte mit Cp<sup>3t</sup>-Aluminol (**61**) und 2-Dimethylaminopyridin (DMAP) erhalten werden. Ebenfalls sind Ringerweiterungsreaktionen von Aluminolen mit Aziden und Acetylenen bekannt.<sup>[203-204]</sup>

Die Ringerweiterungsreaktion als Motivation, wurde das Cp<sup>3t</sup>-Aluminol (**61**) mit 1,2-Bis-(piperidyl)acetylen (**1**) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für sechzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das bei der Reaktion gebildete Cp<sup>3t</sup>Al(I) (**58**) konnte durch Waschen mit Pentan vom Benzolderivat **62** abgetrennt werden (Schema 38).



**Schema 38:** Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit Cp<sup>3t</sup>-Aluminol (**61**).

Der symmetrische Molekülaufbau des Benzolderivats **62** wird durch die Existenz von je zwei Signalsätzen für die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Einheiten der Ethylsubstituenten im Protonenspektrum belegt ( $\delta = 1.15$  (t, 6H), 1.28 (t, 6H), 2.67 (q, 4H) und 2.88 (q, 4H) ppm). Die Piperidylsubstituenten weisen vier Multiplettsignale für die CH<sub>2</sub>-Einheiten bei 1.40–1.48 (7H), 1.68–1.76 (5H), 3.04–3.09 (4H) und 3.26–3.32 (4H) ppm auf. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **62** können vier Signale bei  $\delta = 16.5$  (CH<sub>3</sub>), 16.9 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>) und 25.3 (CH<sub>2</sub>) ppm für die Ethylgruppen beobachtet werden. Die quartären Kohlenstoffatome des Benzolderivats zeigen drei Signale im erwarteten Verschiebungsbereich für aromatische quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 139.4$ , 141.8 und 149.2 ppm). Die NMR-spektroskopische Untersuchung konnte neben den zuvor beschriebenen Signalen für Verbindung **62**, auch das Cp<sup>3t</sup>Al(I) (**58**) spektroskopisch nachweisen. Das <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum, so wie die Protonensignale, stimmen mit den literaturbekannten Daten für Verbindung **58** überein.<sup>[194]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle belegt den Molekülaufbau im Festkörper. Die Einkristalle des Produkts **62** wurden durch eine Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung bei –30 °C erhalten (Abbildung 49).



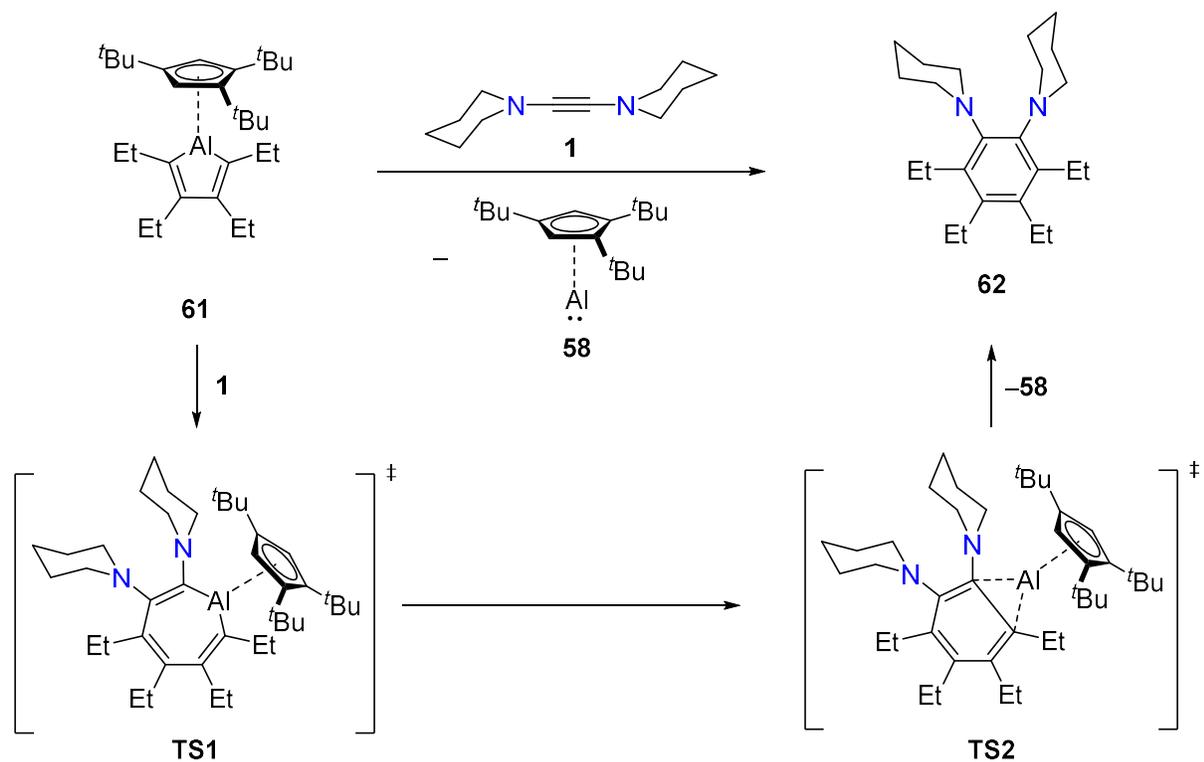
**Abbildung 49:** Molekülstruktur von **62** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Alkylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1–C1 1.447(2), N2–C2 1.439(2), C1–C2 1.410(2), C2–C3 1.407(2), C3–C4 1.403(2), C4–C5 1.404(2), C5–C6 1.412(2), C6–C1 1.410(2).

Die N1–C1- und N2–C2-Bindungslängen weisen einen schwachen partiellen Doppelbindungscharakter auf, was auf eine Konjugation der nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffsubstituenten in das cyclische System zurückzuführen ist. Die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen des planaren Sechsrings liegen im erwarteten Bereich für delokalisierte Bindungen in Benzolderivaten.<sup>[163]</sup> Die Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 und C4–C5–C6–C1 weisen jeweils 3.4° bzw. 0.5° auf.

Die Reaktionen zwischen Aluminolen und Acetylenen sind literaturbekannt. *Eisch* und *Harrell* konnten 1,2,3-Triphenylbenzaluminol mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen bei 200 °C umsetzen.<sup>[205]</sup> Die Insertion des Acetylen in eine der zwei endocyclischen Al–C-Bindungen des Aluminols sollte das siebengliedrige Aluminepin ausbilden. Das Aluminepin konnte jedoch nicht isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden. Stattdessen folgte die Abspaltung der AlPh-Einheit aus dem siebengliedrigen Ringsystem und das korrespondierende Naphtalinderivat wurde isoliert.

Analog dazu wurde für die Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit Cp<sup>3t</sup>-Aluminol (**61**) ein Mechanismus postuliert (Schema 39). Im ersten Schritt bildet sich das Aluminepin **TS1** durch eine Insertionsreaktion des Acetylen **1** in eine endocyclische Al–C-Bindung des Cp<sup>3t</sup>-Aluminols. Der Übergangszustand **TS2** kann anschließend über eine Kohlenstoffkuppelungsreaktion der exocyclischen Al-gebundenen Kohlenstoffatome ausgebildet werden.

Die anschließende Extrusion des  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$  (**58**) führt zu dem Benzolderivat **62**, welches isoliert und charakterisiert werden konnte. Die beschriebene Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab, was auf die erhöhte Reaktivität des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen im Vergleich zum Diphenylacetylen (Reaktionstemperatur  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) zurückzuführen ist.



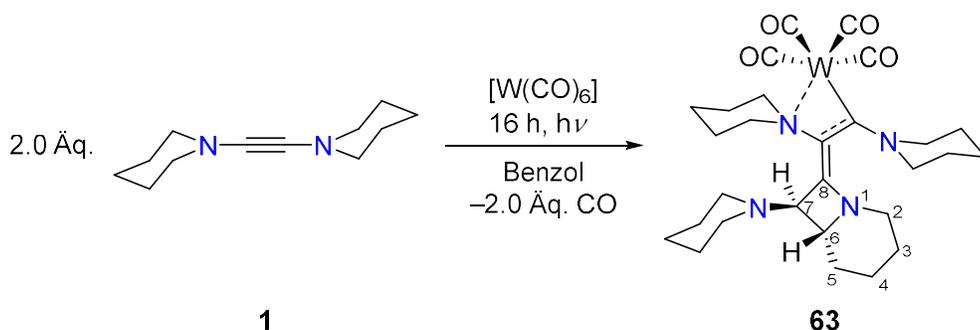
**Schema 39:** Postulierter Mechanismus der Darstellung des Benzolderivats **62**.

## 2.4 Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Übergangsmetallverbindungen

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, wurde die Reaktivität von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) gegenüber Übergangsmetallverbindungen hauptsächlich von *Tamm* und Mitarbeitern untersucht.<sup>[114, 116, 206]</sup> Die Umsetzungen mit Carbonyl(ligand)komplexen des Chroms bzw. Wolframs führten zur Verdrängung des labil gebundenen Ligandens L (L = THF, COE) und zur Ausbildung von Carbonyl(aminocarben)komplexen. Neuartige Metallocyclen und Fulvenkomplexe konnten durch die Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit Metallocenen (M = Ti, Zr) erhalten werden. Ebenso gelang es *Tamm* und Mitarbeitern einen Molybdäncyclobutadienkomplex darzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit dem Carbonylkomplex  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ , dem Diplatinkomplex  $[\text{Pt}_2(\text{nbe})_2(\text{dmpm})_2]$ , dem 14-Valenzelektronenrhodiumkomplex  $[\{\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2]$  und der perfluorierten  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ -Verbindung umgesetzt.

### 2.4.1 Umsetzung mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$

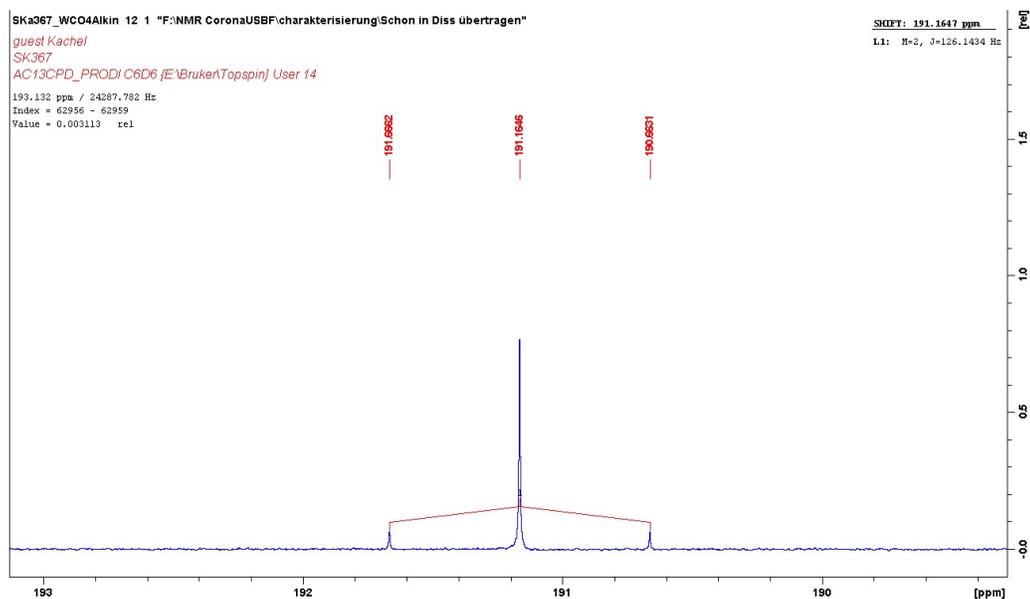
Die thermische oder photochemische Substitution von Carbonylgruppen gegen andere Liganden (wie z.B. Lewis-Basen, Acetylenen und Arenen) ist ein Standardverfahren zur Darstellung von Metallkomplexen. Analog dazu wurde der 18-Valenzelektronenkomplex  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  mit zwei Äquivalenten 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) in Benzol mit UV-Licht (210–600 nm) für sechzehn Stunden bestrahlt (Schema 40). Nach Aufarbeitung konnte Verbindung **63** als roter Feststoff isoliert werden (42%).



**Schema 40:** Photochemische Darstellung des Wolframkomplexes **63**.

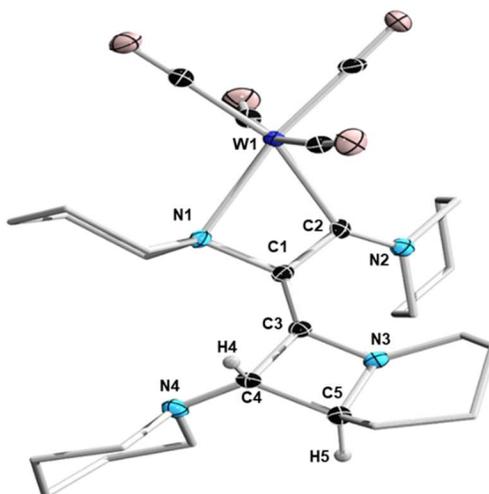
Der Wolframkomplex **63** kann als 1-Azabicyclo[4.2.0]octan beschrieben werden. Im Protonenspektrum wird für das Wasserstoff an 6-Position des 1-Azabicyclooctangrundgerüsts ein Triplettssignal bei  $\delta = 0.64$  ppm mit  $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$  Hz beobachtet. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der

Piperidyleinheiten spalten in sieben Multiplettsignale auf ( $\delta = 1.17\text{--}1.28$  (7H), 1.29–1.50 (16H), 1.52–1.65 (6H), 3.25–3.31 (2H), 3.33–3.43 (3H), 3.50–3.57 (1H) und 3.73–3.84 (1H) ppm). Die CH<sub>2</sub>-Einheit an 5-Position des Bicyclus kann als Triplettsignal bei 2.63 ppm mit einer Kopplung von  ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.06$  Hz beobachtet werden, ebenso wie das Wasserstoffatom an 7-Position als Dublettensignal bei  $\delta = 2.92$  (t,  ${}^3J_{\text{H,H}} = 6.80$  Hz, 1H) ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **63** können sieben Signale für die CH<sub>2</sub>-Einheiten der Piperidylsubstituenten detektiert werden ( $\delta = 23.8, 24.4, 25.9, 26.1, 26.7, 48.6$  und 49.4 ppm). Die zwei CH-Gruppen des Bicyclus sind bei 13.0 und 33.4 ppm zu beobachten. Das vinylische Kohlenstoffatom an 8-Position des Azabicyclooctens wird bei  $\delta = 104.4$  ppm detektiert, und das zweite, vinylische Kohlenstoffatom weist ein Signal bei  $\delta = 140.1$  ppm auf und liegt im erwarteten Bereich für sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome. Das Signal bei  $\delta = 181.6$  ppm wird dem carbenoiden Kohlenstoffatom zugeschrieben, welches direkt ans Wolframatom koordiniert. Die Signalverschiebung liegt im erwarteten Bereich für Carbenkohlenstoffatome in [W(CO)<sub>5</sub>(NHC)]-Komplexen. Im Vergleich zu dem <sup>13</sup>C-NMR-Signal eines metallgebundenen, carbenoiden Kohlenstoffatom ( $\delta(^{13}\text{C}) = 249.3$  ppm),<sup>[114]</sup> ist diese Resonanz jedoch ins hohe Feld verschoben. Die Abschirmung des Kohlenstoffatoms ist auf eine geringere,  $\sigma$ -donierende Wechselwirkung des Carbenkohlenstoffatoms mit dem Wolframatom zurückzuführen. Die verzerrt oktaedrische Geometrie um das Wolframatom wird durch zwei Signale für die vier Carbonyleinheiten untermauert ( $\delta = 191.2$  und 202.3 ppm). Das Signal bei  $\delta = 191$  ppm weist <sup>183</sup>W-Satelliten mit einer Kopplung zu dem Wolframzentralatom von  ${}^1J(^{13}\text{C}, {}^{183}\text{W}) = 126.1$  Hz auf (Abbildung 50). Die Signalverschiebung, wie auch die Größe der Kopplungskonstante, ist vergleichbar mit den *cis*-ständigen Carbonylgruppen eines literaturbekannten, quadratischen-bipyramidalen [W(CO)<sub>5</sub>(NHC)]-Komplexes von Öfele und Mitarbeitern ( $\delta(^{13}\text{C}) = 197.9$  ppm,  ${}^1J(^{13}\text{C}, {}^{183}\text{W}) = 128.4$  Hz).<sup>[207]</sup>



**Abbildung 50:** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **63**. Die Resonanzen bei  $\delta = 191.7$  und  $190.6$  ppm entsprechen den Satelliten des NMR-aktiven  $^{183}\text{W}$ -Kerns.

Die Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen, die durch eine Pentandiffusion in eine gesättigte THF-Lösung bei  $-30$  °C erhalten wurden, belegen die vorgeschlagene Molekülstruktur von Verbindung **63** im Festkörper (Abbildung 51).

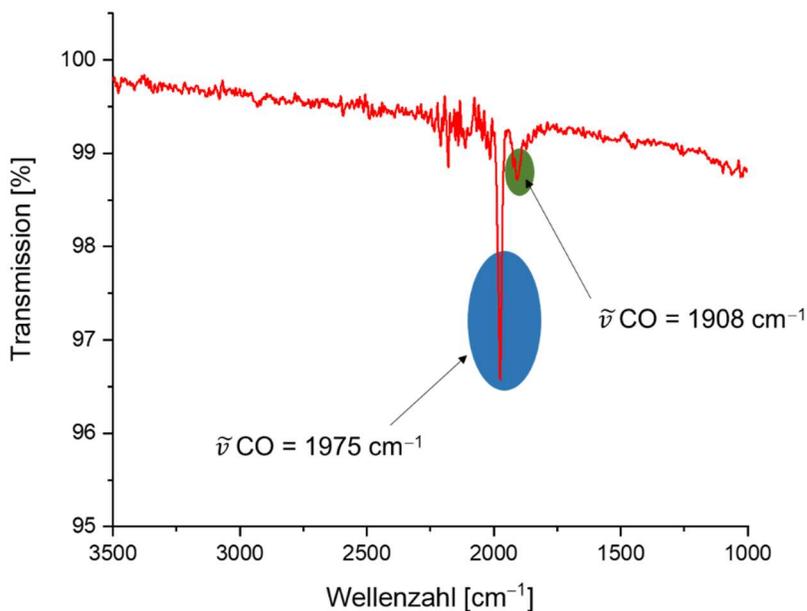


**Abbildung 51:** Molekülstruktur von **63** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidylgruppen nicht dargestellt. Die Wasserstoffsubstituenten wurden frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.447(6), C1–C3 1.368(6), C3–C4 1.534(6), C4–C5 1.594(6), C1–N1 1.473(6), C2–N2 1.318(6), C3–N3 1.369(6), C4–N4 1.426(6), C5–N3 1.468(6), W1–C2 2.195(5), W1–N1 2.377(4); C1–C2–W1 98.1(3), C2–W1–N1 60.38(15), W1–N1–C1 89.9(2), N1–C1–C2 104.2(4), C3–N3–C5 96.7(4), N3–C5–C4 85.9(3), C3–C4–C5 85.4(3), C4–C3–N3 91.8(4).

Die ehemaligen Dreifachbindungen C1–C2 und C3–C4 sind stark aufgeweitet ( $d(\text{C1–C2}) = 1.447(6) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C3–C4}) = 1.534(6) \text{ \AA}$ ). Die C1–C2-Bindung weist partiellen Doppelbindungscharakter auf. Die C1–C3-Bindung mit  $1.368(6) \text{ \AA}$  wurde mittels einer C–C-Kupplungsreaktion neu ausgebildet und es kann von einer Doppelbindung ausgegangen werden. Wohingegen die, durch CH-Aktivierung entstandene, C4–C5-Bindung mit  $1.594(6) \text{ \AA}$  im erwarteten Bereich einer Einfachbindung liegt. Die W1–C2-Bindungslänge beträgt  $2.195(5) \text{ \AA}$  und unterscheidet sich kaum von dem W–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in literaturbekannten  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NHC})]$ -Komplexen (vgl.:  $d(\text{W–C}_{\text{Carben}}) = 2.242(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[207]</sup> Der Torsionswinkel N3–C3–C4–C5 mit  $3.2^\circ$  beschreibt die annähernd planare Anordnung des NC<sub>3</sub>-Cyclus. Die Winkel um das W1-Atom zu den vier Carbonylkohlenstoffatomen unterscheiden sich signifikant voneinander. Der eine C–W1–C-Winkel beträgt  $167.43(19)^\circ$ , was einer annähernd linearen Konformation entspricht und durch den großen Wolframabstand zu den Stickstoff- und Carbenliganden begünstigt wird. Der andere C–W1–C-Winkel beschreibt im Gegensatz dazu mit  $88.9(2)^\circ$ , eine annähernd orthogonale Anordnung von zwei Carbonylliganden an das Wolframatom. Daraus kann ein verzerrt oktaedrischer Strukturaufbau des  $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ -Komplexes **63** abgeleitet werden. Der verzerrte Oktaeder wird durch die chelatisierende Fähigkeit des NC<sub>2</sub>-Ligandens ausgebildet. (vglb. mit  $[(\text{CO})_4\text{W}(\text{bipy})]$  von *Hieber et al.*, bipy = 2,2'-Bipyridin).<sup>[208]</sup>

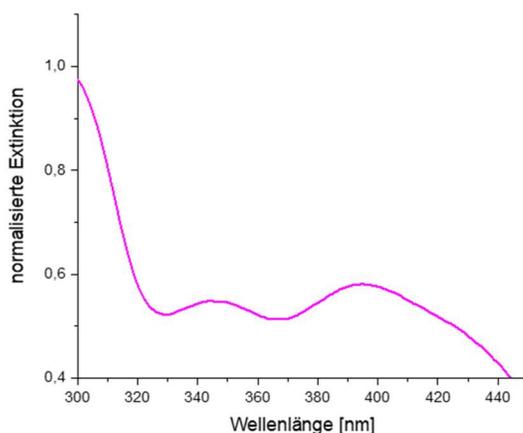
Im Infrarotspektrum von Verbindung **63** können die Streckschwingungen der Carbonylliganden bei  $1975 \text{ cm}^{-1}$  und  $1908 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden (Abbildung 52). Die Carbonylstreckschwingung korreliert mit der Stärke der CO-Bindung. Die gemessenen Streck-schwingungen sind kleiner als die Valenzsschwingung des freien CO ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ ), somit kann von einer Konkurrenz des *trans*-ständigen Chelatligandens (C<sub>Carben</sub> und N) um die Elektronen des gleichen Metall-d-Orbitals ausgegangen werden (*trans*-Effekt). Die Verringerung der Wellenzahl der CO-Liganden deutet auf starke Metall–CO-Wechselwirkungen hin und der NC<sub>2</sub>-Ligand kann als schwacher  $\pi$ -Akzeptor- und starker Donorligand einkategorisiert werden. Die  $[\text{L}_2\text{W}(\text{CO})_4]$ -Gruppe kann zwei Isomere einnehmen, zum einen das *trans*- $[\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4]$ -Isomer mit einer lokalen D<sub>4h</sub>-Symmetrie und einer IR-aktiven Bande als E<sub>u</sub>-Rasse, oder das *cis*- $[\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4]$ -Isomer mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie und vier IR-Banden (2 A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>-Rassen).<sup>[169]</sup> Verbindung **63** besitzt dahingehend keine Symmetrie (außer der Identität e) und kann in die Punktgruppe C<sub>1</sub> eingeordnet werden. Die Beobachtung von zwei IR-aktiven Banden ( $\tilde{\nu} = 1975$  und  $1908 \text{ cm}^{-1}$ ) für Komplex **63** wird neben der geringen Symmetrie, auch auf den verzerrt oktaedrischen Aufbau durch den chelatisierenden NC<sub>2</sub>-Liganden zurückgeführt. Im

Vergleich dazu konnte für einen Carbonylkomplex des leichteren Homologs Molybdän unter photolytischen Bedingungen die Ausbildung eines *cis*-Biscarbencarbonylkomplex mit vier IR-aktiven Banden beobachtet werden (*cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>(SIME)<sub>2</sub>]:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1994, 1868, 1863$  und  $1838 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[209]</sup>



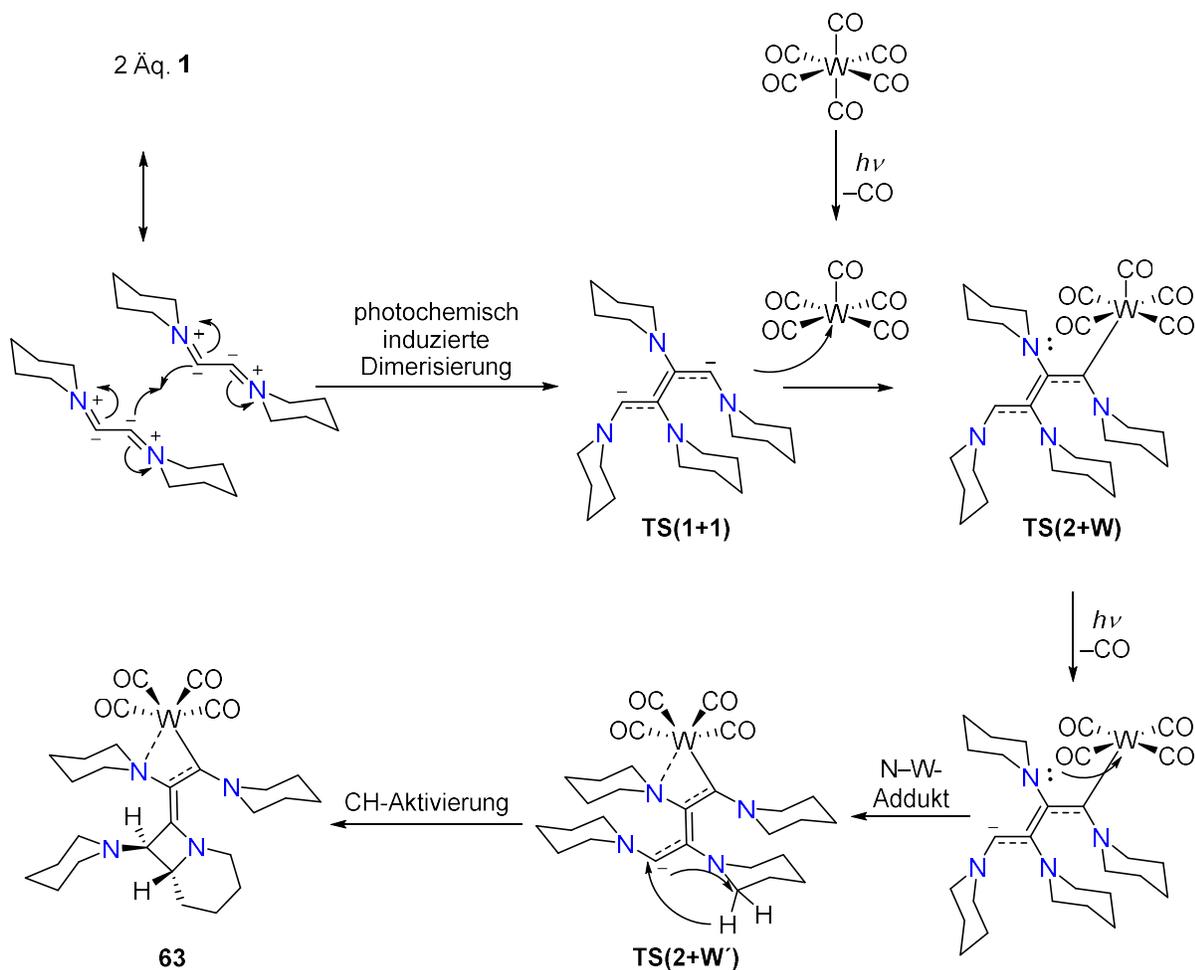
**Abbildung 52:** IR-Spektrum von Verbindung **63** aufgenommen in Benzol.

Im UV/Vis-Spektrum von Verbindung **63**, gemessen in Dichlormethan, wird ein breites Absorptionsmaximum bei 395 nm detektiert. Es kann eine zweite Absorption bei  $\lambda = 344 \text{ nm}$  im schwachen UV-Bereich beobachtet werden (Abbildung 53).



**Abbildung 53:** Absorptionsspektrum von Verbindung **63** in Dichlormethan.

Das Strukturmotiv in Verbindung **63** ist für das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen bis dato gänzlich unbekannt, da 1,1,2,4-Tetrapiperidyl-1-buten-3-in als das thermische Dimerisierungsprodukt von Verbindung **1** angesehen wird.<sup>[118]</sup> Für die Erklärung der photolytischen Umsetzung zu Verbindung **63** wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert (Schema 41). Zwei Äquivalente des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens können über eine photochemische Homokupplung der vicinalen, carbenoiden Kohlenstoffatome zu der dimeren C<sub>4</sub>Pip<sub>4</sub>-Spezies (**TS1+1**) umgewandelt werden.



**Schema 41:** Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung des Wolframcarbonylkomplexes **63**.

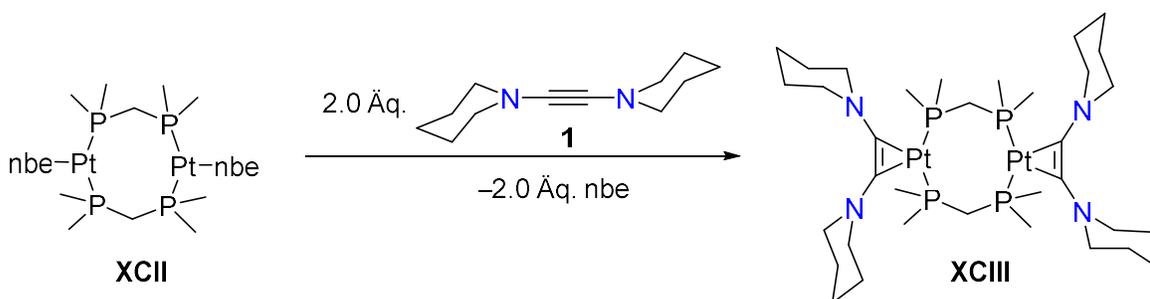
Unter photolytischen Bedingungen erfolgt stets eine CO-Abstraktion des 18-VE-Carbonylkomplexes hin zu einen 16-VE-Carbonylkomplex, wobei diese Dissoziation als geschwindigkeitsbestimmender Schritt definiert ist (dissoziativer Ligandenaustausch).<sup>[169]</sup>

Das Dimer weist weiterhin zwei carbenoide Kohlenstoffatome auf, wobei eines direkt an den 16-Valenzelektronen-Wolframkomplex [W(CO)<sub>5</sub>] koordinativ bindet (**TS(2+W)**). Der gebildete

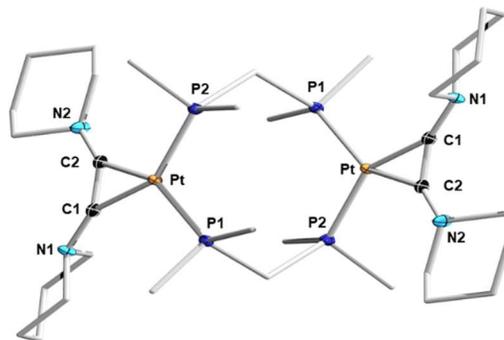
18-Valenzelektronenkomplex **TS(2+W)** ist mit einer Koordinationszahl von KZ = 6 sterisch abgesättigt, somit muss zuerst ein weiterer CO-Ligand dissoziieren, bevor die Donation des freien Elektronenpaares des Stickstoffsubstituenten an das Wolframatom erfolgt und ein internes N→W-Addukt in Form des **TS(2+W')** ausgebildet wird. Der finale Schritt ist eine C–H-Aktivierung einer CH<sub>2</sub>-Einheit an 2,6-Position des Piperidylsubstituenten durch das carbenoide Kohlenstoffatom. Mit Hilfe des Aktivierungsprozesses wird das 1-Azabicyclo-octangrundgerüst der Verbindung **63** ausgebildet.

#### 2.4.2 Umsetzung mit [Pt<sub>2</sub>(nbe)<sub>2</sub>(dmpm)<sub>2</sub>]

In Kooperation mit *Carina Brunecker* wurde das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit dem bimetallichen Platinkomplex [Pt<sub>2</sub>(nbe)<sub>2</sub>(dmpm)<sub>2</sub>] (**XCII**, nbe = Norbornen, dmpm = Bis(dimethylphosphino)methan) umgesetzt. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten des Acetylen **1** führt zu dem erwarteten [Pt<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>Pip<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)<sub>2</sub>]-Komplex (**XCIII**, Schema 42). Die Ligandensubstitution (L = nbe) mit einen anderen Liganden (**1**) ist eine gängige Reaktion in der Komplexchemie.<sup>[210-212]</sup> Die Haptizität des Liganden hat sich nicht verändert und das Acetylen **1** nimmt eine  $\eta^2$ -Koordination in Verbindung **XCIII** ein. Von dem Diplatinkomplex **XCIII** konnte ebenfalls eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt und die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt werden (Abbildung 54).



**Schema 42:** Darstellung des [Pt<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>Pip<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpm)<sub>2</sub>]-Komplexes (**XCIII**).

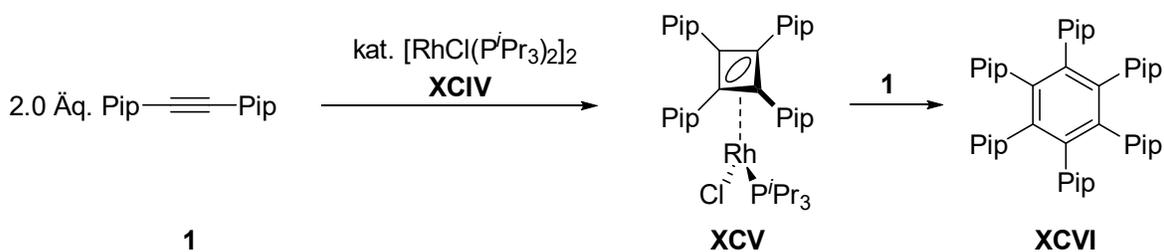


**Abbildung 54:** Molekülstruktur von **XCIII** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Alkylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–C1 2.034(2), Pt–C2 2.026(2), Pt–P1 2.2683(7), Pt–P2 2.2742(10), C1–C2 1.312(3), C1–N1 1.399(3), C2–N2 1.382(3); C1–Pt–C2 37.60(9), C1–Pt–P1 110.71(7), C2–Pt–P2 109.47(7), P1–Pt–P2 102.71(3), C1–C2–Pt 72.00(14), C2–C1–Pt 70.40(14), N1–C1–C2 135.6(2), N2–C2–C1 137.8(2).<sup>[213]</sup>

### 2.4.3 Umsetzung mit $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$

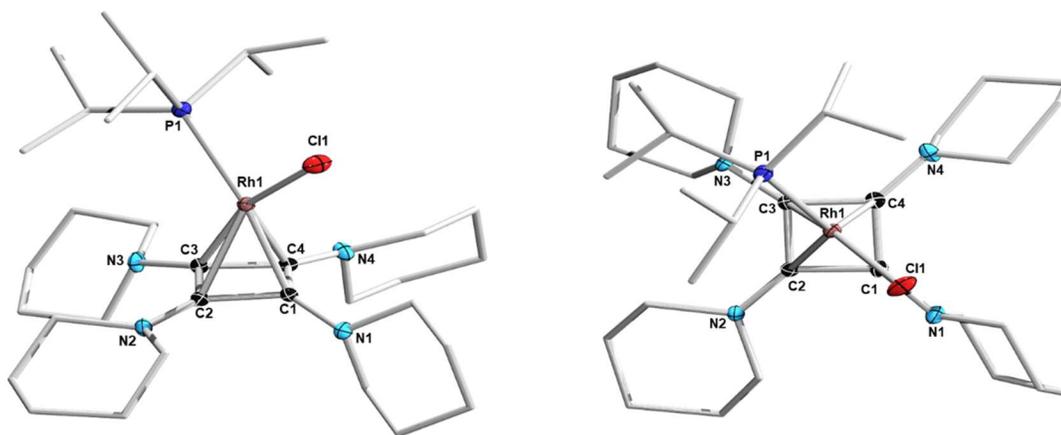
Der  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$ -Komplex (**XCIV**) findet unter anderem Anwendung bei der Darstellung der 1,4-Azaborinine, ausgehend von Iminoboranen als Mehrfachbindungssystem ( $\text{RB}\equiv\text{NR}$ , R = organischer, sterisch anspruchsvoller Rest). Die Umsetzung erfolgt unter Acetylenatmosphäre und einer katalytischen Menge an  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**XCIV**). Das Iminoboran koordiniert unter Ausbildung eines  $\eta^4$ -Azaboracyclobutadiens an die Rhodiumverbindung. Der Azaboretzkomplex und ein weiteres Äquivalent Acetylen reagieren mittels einer [4+2]-Cycloaddition zu einem Azaborinin. Die Rhodiumverbindung wird durch die Eliminierung des Azaborinins regeneriert und steht für einen neuen Katalysezyclus zur Verfügung. Im Rahmen dieser Syntheseroute konnte die Gruppe um *Braunschweig* unterschiedlichste Azaborinine darstellen. Neben einem lumineszierenden 1,2-Azaborinin,<sup>[214]</sup> einem Ferrocen-funktionalisierten 1,2-Azaborinin,<sup>[215]</sup> konnte mit einem sterisch anspruchsvollerem Di-*tert*-butyliminoboran das 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin dargestellt werden.<sup>[216-217]</sup>

In Kooperation mit *Merlin Heß* wurde das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) unter den analogen Reaktionsbedingungen für die rhodiumvermittelte Azaborininsynthese umgesetzt. Das Acetylen **1** wurde hierbei als Mehrfachbindungssystem verwendet um eine mögliche Ausbildung eines rhodiumstabilisierten Cyclobutadienyls **XCIV** (Dimerisierungsprodukt) bzw. einem freien Benzolderivat **XCVI** (Trimerisierungsprodukt) zu erhalten (Schema 43).

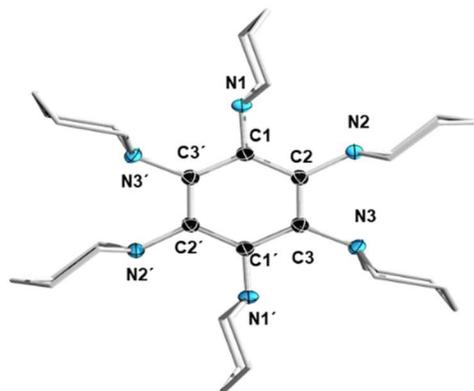


**Schema 43:** Darstellung des Benzolderivats **XCVI** mit Rhodium( $\eta^4$ -cyclobutadienyl) **XCV** als Zwischenstufe.

Für die beiden Oligomere **XCV** und **XCVI** konnte die vorgeschlagene Struktur im Festkörper bestätigt werden (Abbildung 55 und Abbildung 56). Das rhodiumstabilisierte Dimer **XCV** ist, analog zu den zuvor beschriebenen Rhodiumdiazadiboretidinkomplexen, in einer  $\eta^4$ -Koordination an das Rhodiumfragment gebunden. Die Cyclotrimerisierung des 1,2-Bis-(piperidyl)acetylens (**1**) ist bis dato unbekannt und stellt somit eine neue metallvermittelte Reaktivität dieser Verbindung dar.



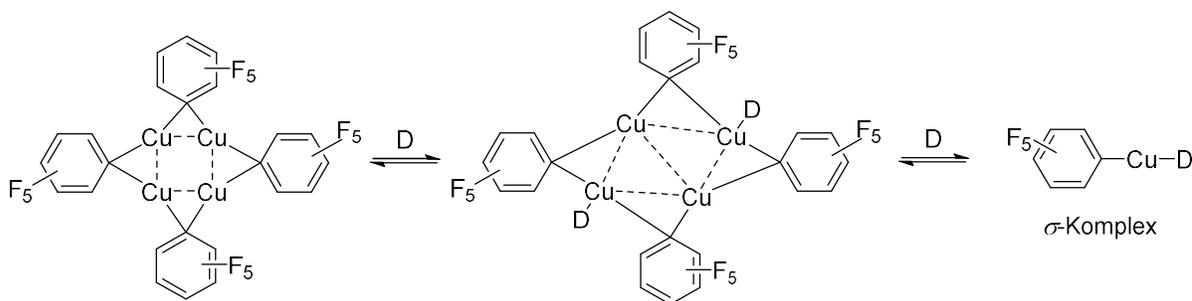
**Abbildung 55:** Molekülstruktur von **XCV** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Alkylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–P1 2.3574(10), Rh1–Cl1 2.4068(9), Rh1–C1 2.093(3), Rh1–C2 2.218(3), Rh1–C3 2.131(3), Rh1–C4 2.084(3), C1–C2 1.480(5), C2–C3 1.462(5), C3–C4 1.454(5), C4–C1 1.503(5), C1–N1 1.406(4), C2–N2 1.335(4), C3–N3 1.415(4), C4–N4 1.400(4); C1–C2–C3 91.1(3), C2–C3–C4 90.3(3), C3–C4–C1 90.5(3), C4–C1–C2 87.7(3). Rechts: Vogelperspektive auf das Rhodium-( $\eta^4$ -cyclobutadienyl) **XCV**.<sup>[218]</sup>



**Abbildung 56:** Molekülstruktur von **XCVI** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.412(3), C2–C3 1.407(3), C1–C3 1.410(3), C1–N1 1.441(3), C2–N2 1.444(3), C3–N3 1.446(3); C3–C2–C1 119.57(19), C2–C3–C1 120.00(19), C1–C2–C3 120.42(19).<sup>[218]</sup>

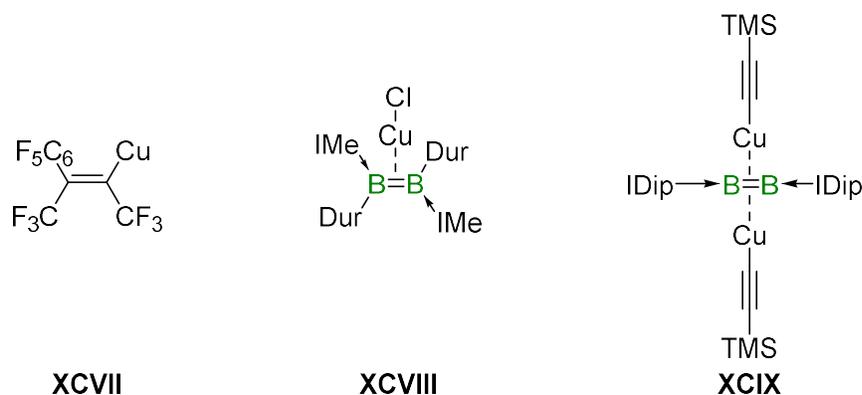
#### 2.4.4 Umsetzung mit Perfluorphenylkupfer

Fluorierte Arylkupferverbindungen konnten erstmals in den späten 1960ern von *Cairncross* und *Sheppard* dargestellt werden.<sup>[219]</sup> Die generelle Syntheseroute erfolgt über die Reaktion eines Grignardreagenz mit einem Kupferhalogenid. Kupferorganyle finden Anwendung in Kupplungsreaktionen, wie die Ullmann-Kupplung, in Kreuzkupplungsreaktionen, aber auch in 1,4-Additionsreaktionen.<sup>[220]</sup> Das Perfluorphenylkupfer (**64**) nimmt, aufgrund des stark, elektronenziehenden Charakters des C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten, eine besondere Stellung ein, und bildet im Festkörper Tetramere aus ([Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]). Der starke elektrophile Charakter des Kupferatoms sollte zu einer erhöhten Reaktivität gegenüber *Lewis*-Basen und anderen organometallischen Verbindungen führen. Reaktionen mit stark koordinierenden Donorliganden kann unter Ausbildung von  $\sigma$ -Komplexen zu der Spaltung des Kupfertetramers führen (Schema 44).



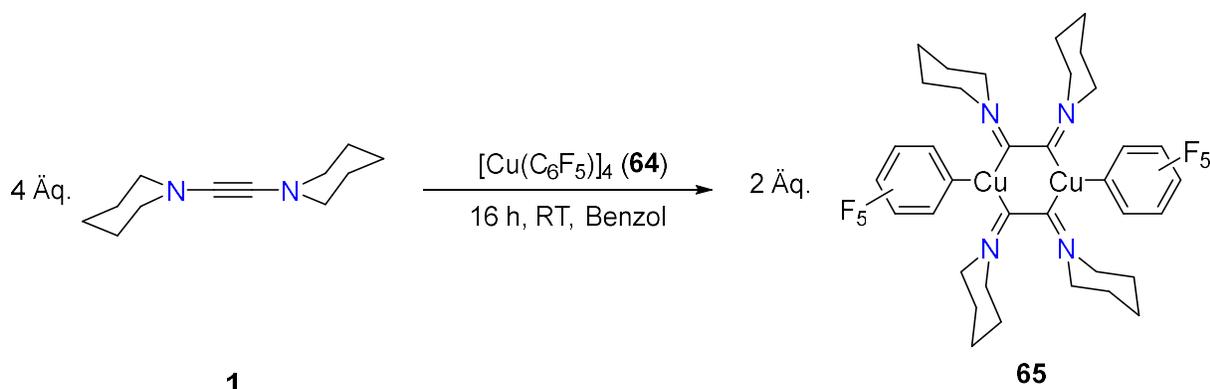
**Schema 44:** Gleichgewicht zwischen Kupfertetramer und  $\sigma$ -Komplex unter Zugabe eines Donorligandens (D = Donor, wie z.B. DMSO, CH<sub>3</sub>CN).

Forschungsarbeiten der Gruppen um *Burton* und *Braunschweig* konnten die Koordination von Kupfer(I)-Verbindungen an Mehrfachbindungssysteme, wie Acetylene ((F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) oder den boranalogen Diborenen und Diborinen, beschreiben. Neben einer *syn*-1,2-Addition der Arylkupferverbindung an die Acetyleneinheit (**XCVII**),<sup>[221]</sup> konnte eine T-förmige Koordination des Kupferfragments an die B–B-Bindung der Diborene B<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>IME<sub>2</sub> und der Diborine B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> erzielt und die lumineszierenden  $\pi$ -Komplexe **XCVIII** und **XCIX** ausgebildet werden (Abbildung 57).<sup>[222-223]</sup>



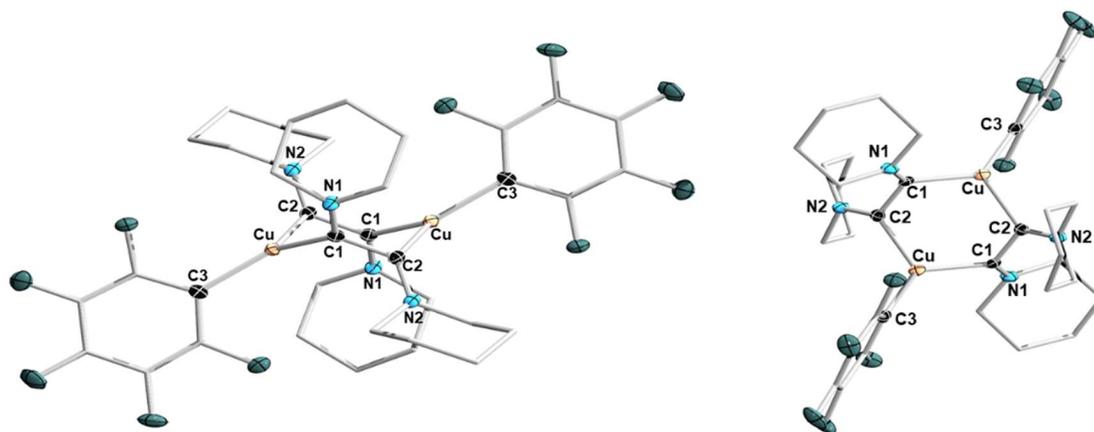
**Abbildung 57:** Die Produkte der Umsetzungen von Kupfer(I)-Verbindungen mit Mehrfachbindungssystemen (Acetylenen, Diborenen und Diborinen).<sup>[222-223]</sup>

Bei der Umsetzung von vier Äquivalenten des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens (**1**) mit Perfluorphenylkupfer (**64**) in Benzol zeigt die Reaktionslösung nach sechzehn Stunden bei Raumtemperatur einen Farbumschlag hin zu rot. Das Acetylen **1** reagiert hierbei als elektronendonierende *Lewis*-Base. Nach Abtrennen des entstandenen Niederschlags und Waschen mit Pentan konnte Verbindung **65** in Form eines roten, amorphen Feststoffes erhalten werden (50%, Schema 45).



**Schema 45:** Darstellung des homobimetallischen  $\sigma$ -Bis(diaminocarbene)komplexes **65**.

Die Verbreiterung der NMR-Signale erschwerte die Charakterisierung der Verbindung **65**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten drei breite Signalsätze für die  $\text{CH}_2$ -Einheiten der Piperidylgruppen detektiert werden ( $\delta = 1.11\text{--}1.20$  (4H),  $1.30\text{--}1.40$  (8H) und  $3.01$  (br s, 8H) ppm), was auf einen symmetrischen Molekülaufbau hindeutet. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -110$  (2F) ppm kann den Fluoratomen in *ortho*-Position des Arylsubstituenten zugeordnet werden. Die Singale bei  $\delta = -160$  (1F),  $-161$  (2F) ppm liegen im erwarteten Bereich für  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale für  $\text{C}_{\text{Carben}} \rightarrow \text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)$ -Verbindungen und sind im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung **64** ins hohe Feld verschoben (vgl. **64**:  $\delta(^{19}\text{F}) = -104.1$  (*o*-CF),  $-141.5$  (*p*-CF) und  $-158.1$  (*m*-CF) ppm).<sup>[224-225]</sup> Das hochaufgelöste Massenspektrum von Verbindung **65** konnte die postulierte Summenformel und das Entstehen von elementarem Kupfer bestätigen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von Verbindung **65** erhalten (Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Molekülstruktur von **65** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffe und die Ellipsoide der Piperidyl- und Arylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu–C1 1.9810(16), Cu–C2 1.9769(16) (1.9770(16)), Cu–C3 1.9546(16), C1–C2 1.425(2), C1–N1 1.310(2), C2–N2 1.307(2); Cu–C1–C2 124.99(12), Cu–C1–N1 127.72(11), C2–C1–N1 121.18(14), C1–Cu–C2 124.40(6), C1–Cu–C3 103.79(6), C2–Cu–C3 131.77(6). Rechts: Vogelperspektive auf den Cu<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Sechsring von Verbindung **65**.

Die Cu–C1- und Cu–C2-Bindungslängen mit 1.9810(16) Å und 1.9769(16) Å liegen im erwarteten Bereich für Kupfer-Carbenkohlenstoffbindungen (vgl. C<sub>Carben</sub>→Cu(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>): 1.903(2) Å).<sup>[224]</sup> Die exocyclische Cu–C3-Bindung mit 1.9546(16) Å ist leicht aufgeweitet, im Gegensatz zu der Cu–C(C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>)-Bindung des literaturbekannten Kupfer(NHC)-Komplexes von *Ogoshi* und Mitarbeitern ( $d(\text{Cu}-\text{C}) = 1.919(2) \text{ Å}$ ).<sup>[224]</sup> Die ehemalige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung C1–C2 ist stark aufgeweitet und weist mit 1.425(2) Å partiellen Doppelbindungscharakter auf. Im Gegensatz dazu sind die C1–N1- und C2–N2-Bindungen mit 1.310(2) Å und 1.307(2) Å stark verkürzt und liegen im Bereich von Doppelbindungen. Die bisiminartige Struktur ist auf die Konjugation der freien Elektronenpaare der Stickstoffsubstituenten in das cyclische Cu<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Grundgerüst zurückzuführen. Die Winkel um C1 und C2 weisen auf eine Sesselkonfiguration der Cu<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit hin. Der Torsionswinkel C3–Cu–C2–C1 beträgt 179.85° und beschreibt die planare Anordnung um das Kupferatom. Diese Planarität ist auch in dem monomeren  $\sigma$ -Komplex [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cu(Py)] (Py = Pyridin) von *Jäkle* mit einem C–Cu–N-Winkel von 178.54(6)° zu finden.<sup>[226]</sup>

Die beschriebenen Beobachtungen weisen auf die Darstellung eines homobimetallischen  $\sigma$ -Bis(diaminodicarben)komplexes hin. Die beiden vicinalen Kohlenstoffatome des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) koordinieren jeweils an ein Metallzentrum. Dieses Strukturmotiv ist für Verbindung **1** seit den Umsetzungen mit Chrom- und Wolframcarbonylkomplexen bekannt.<sup>[114]</sup> Jedoch ist Verbindung **65** aufgrund des chelatisierenden Biscarbens

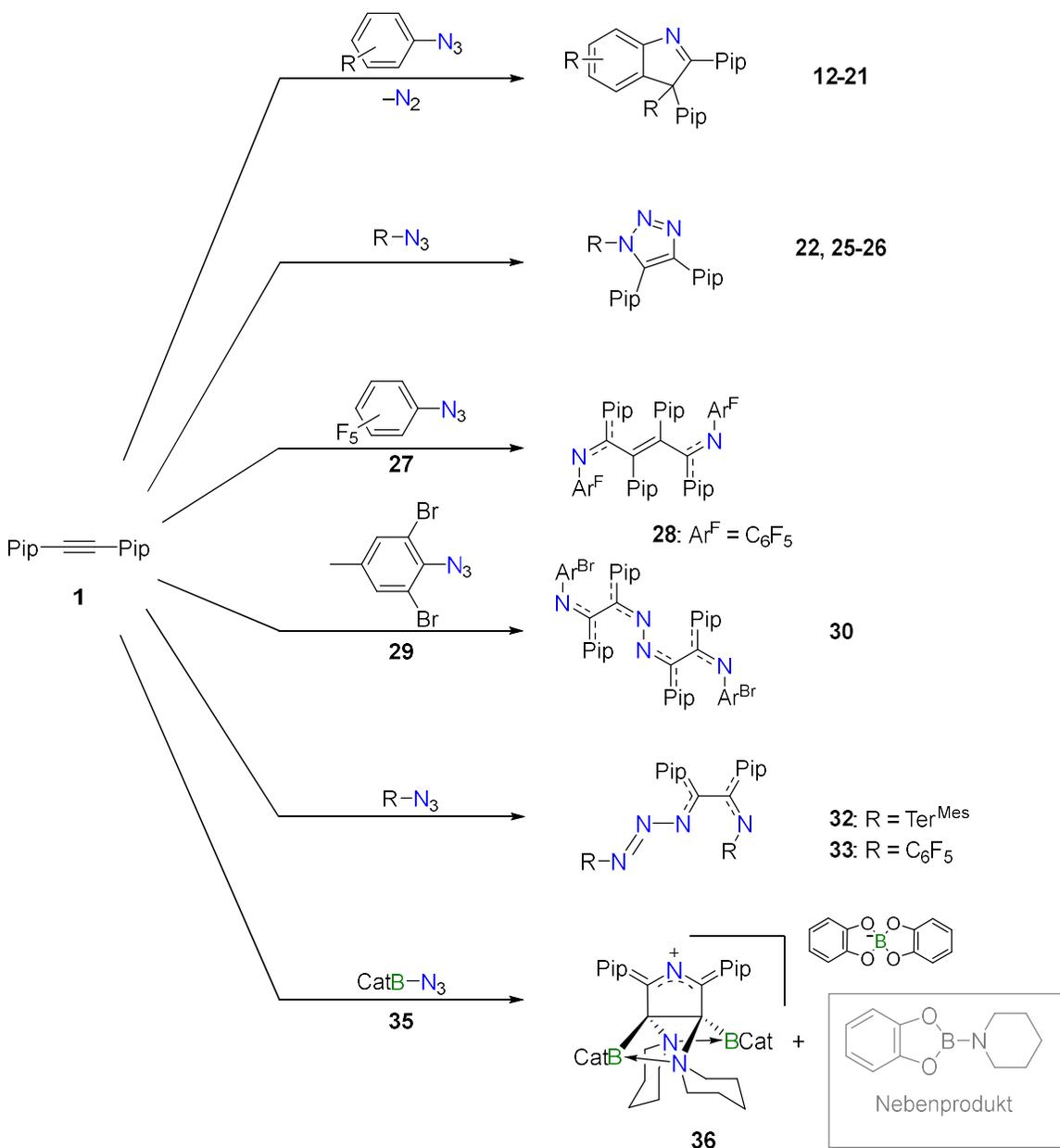
und der Natur des Metalls als dimere Struktur zu beobachten. Die Ausbildung von Dimeren ist für die tetramere Kupferverbindung **64** eher ungewöhnlich, da diese entweder als lösungsmittelkoordiniertes Tetramer, oder als Monomer unter Ausbildung von Kupferaggregaten ( $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu}) = 2.8924(3) \text{ \AA}$ ) vorliegt.<sup>[226]</sup>

### 3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem die Reaktivität des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen gegenüber 1,3-dipolaren Reagenzien, insbesondere Aziden, Lewis-aciden Hauptgruppenelementverbindungen der Gruppe 13 und verschiedenen Übergangsmetallverbindungen untersucht.

Die äquimolare Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit einer Reihe von *ortho*- und *para*-substituierten, organischen Aziden führte unter N<sub>2</sub>-Eliminierung zu den Indolderivaten **12-21** (Schema 46). Die Produkte wurden durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Acetylen **1** und den Arylaziden gebildet. DFT-Berechnungen, die von *Dr. Arumugam Jayaraman* auf dem *B3LYP-D3/6-311g++\*\*/SMD(Benzol)//B3LYP-D3/6-31+g\*\**-Theorieniveau durchgeführt wurden, zeigten, dass es sich um eine inverse 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion handelt. Das HOMO des Dipolarophils (Alkin) wechselwirkt mit dem LUMO des Dipols (Azid). Die bei dieser Reaktion gebildeten 1,2,3-Triazolzwischenprodukte sind unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (80 °C bzw. 100 °C) thermisch instabil. Folglich spalten diese N<sub>2</sub> ab und bilden Carbene, die die *ortho*-C–H<sub>Aryl</sub>-Bindung aktivieren und 3*H*-Indole als Produkte bilden. Diese Methode toleriert nicht nur Alkyl/Arylsubstituenten (**12**: R = Ph; **13**: R = Me), sondern auch Halogenid- (**14**: R = F; **15-16**: R = CF<sub>3</sub>), Cyano- (**17**), Nitrosyl- (**18**) und Methoxysubstituenten (**19**), was darauf hindeutet, dass der elektronische Effekt, den die Arylsubstituenten der N<sub>3</sub>-Einheit ausüben, für die Indolbildung nicht entscheidend ist.

Die Aktivierung der *ortho*-C–H<sub>Aryl</sub>-Bindung durch das carbenoide Kohlenstoffatom ist für die Ausbildung der Indole notwendig. Dieser Aktivierungsprozess wird bei den Reaktionen mit Mesitylazid (**23**) und Trimethylsilylazid (**24**) verhindert. Bei der Reaktion mit 4-Dimethylamino-phenylazid (**11**) wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den donierenden Substituenten -NMe<sub>2</sub> erheblich verringert und führt zur Isolierung von 1,2,3-Triazol **22**. Der NMe<sub>2</sub>-Substituent verstärkt den nukleophilen Charakter des Azidfragments, so dass die Reaktion mit der elektronenreichen Verbindung **1** gehemmt wird.



**Schema 46:** Übersicht über die Ergebnisse der Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit verschiedenen organischen Aziden.

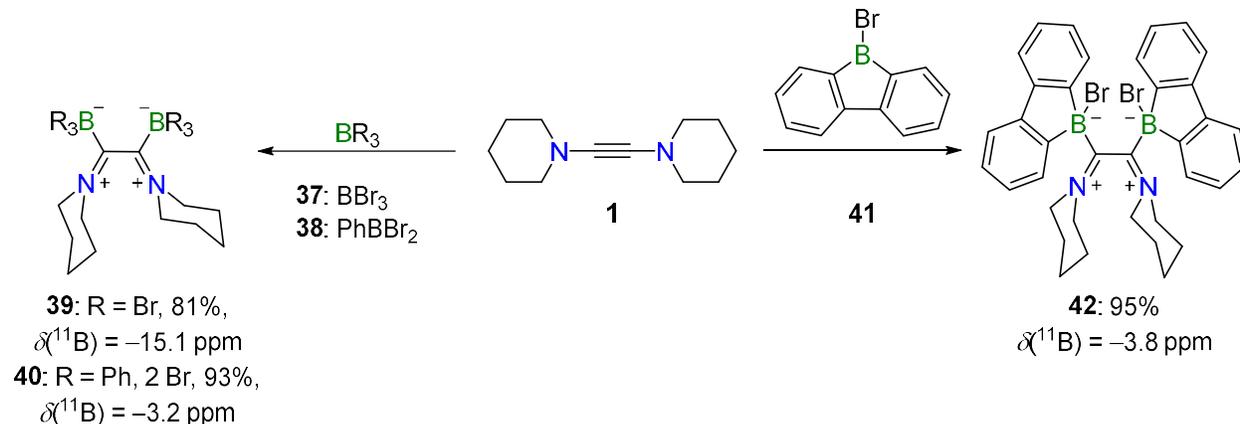
Die Bildung von Indolen kann durch den Einsatz von Arylaziden mit blockierten *ortho*-Positionen verhindert werden. Reaktionen mit *ortho*-halogenierten Arylaziden ergaben die Verbindungen **28** und **30** (Schema 46). Das Strukturmotiv beider Verbindungen unterscheidet sich nur durch die interne N<sub>2</sub>-Gruppe in Azin **30**. Die Möglichkeit einer scheinbaren *in-situ* N<sub>2</sub>-Fixierung in Produkt **30** ist auf die sterisch anspruchsvolleren Bromidsubstituenten zurückzuführen, die eine Carbendimerisierung verhindern. Das berechnete Reaktionsprofil für

die Darstellung der Verbindungen **28** und **30** auf dem *B3LYP-D3/6-311g++\*\*/SMD(Benzol)-//B3LYP-D3/6-31+g\*\**-Theorieniveau zeigt die Möglichkeit einer reversiblen Carben-dimerisierung zu Produkt **28** unter den verwendeten Reaktionsbedingungen auf.

Das Carbendimer **28** wurde auf seine Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) untersucht. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen (80 °C–140 °C, 1–5 bar) wurde in beiden Fällen keine Reaktion beobachtet. Die Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen **28** und **30**, insbesondere gegenüber dem isotopenmarkierten Distickstoff <sup>15</sup>N<sub>2</sub>, werden in unserem Labor fortgeführt.

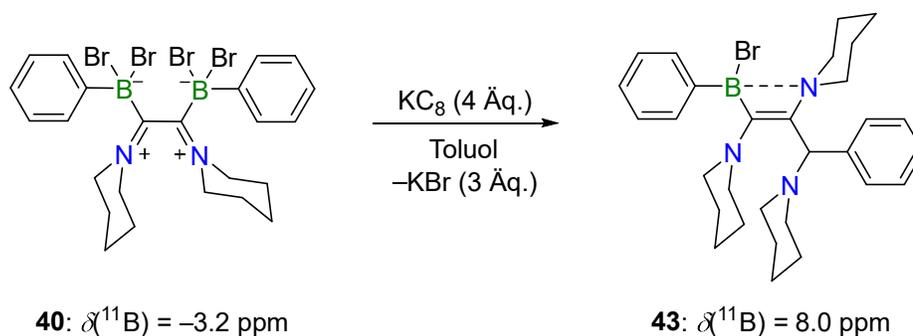
Wie bereits erwähnt, kann die Aktivierung der *ortho*-C–H-Bindung durch Halogenid-substituenten an Arylaziden verhindert werden. Eine andere Möglichkeit, die Aktivierung der Bindung zu vermeiden, wurde mit zwei Äquivalenten von Azidoperfluorbenzols (**27**) und dem sterisch anspruchsvollen *m*-Termesitylazid (**31**) realisiert. Als gebildete Produkte konnten die Triazene **32** und **33** isoliert und vollständig charakterisiert werden. Ein weiteres interessantes Strukturmotiv wurde durch die Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit dem Borylazid CatBN<sub>3</sub> (**35**) erhalten. Das Reaktionsprodukt kann als Pyrrolidiniumsalz **36** beschrieben werden. Die Röntgenstrukturanalyse identifizierte das kationische Pyrrolidinium und das anionische B(Cat)<sub>2</sub><sup>-</sup> im festen Zustand. Die Bildung des Aminoborans Piperidylcatecholboran als Nebenprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die quantenchemische Untersuchung der Grenzorbitale des kationischen Pyrrolidiniums zeigte, dass das LUMO erwartungsgemäß in der N4–C4–N<sup>+</sup>–C1–N1-Ebene lokalisiert ist, während das HOMO ausschließlich auf den Catecholeinheiten zu finden ist. Die HOMO-LUMO-Lücke mit 3.48 eV (356 nm) liegt im ultravioletten Spektralbereich, der keinen Bezug zu den absorptionsspektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **36** (roter Feststoff) aufweist. Die Reaktivität des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens gegenüber Aziden wurde von seinen carbenoiden Eigenschaften dominiert und viele der erhaltenen Produkte unterscheiden sich deutlich von den bekannten 1,3-dipolaren Cycloadditionsprodukten zwischen Aziden und Alkinen.

Die Reaktivität von Verbindung **1** gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen wurde auf Bromborane (Tribromboran (**37**), Diphenylbromboran (**38**)) und das sterisch anspruchsvolle 9-Bromdibenzoborol (**41**) erweitert. Aus diesen Reaktionen wurden Bisaddukte des vicinalen Biscarbenoids in Form der Verbindungen **39–42** gebildet (Schema 47).



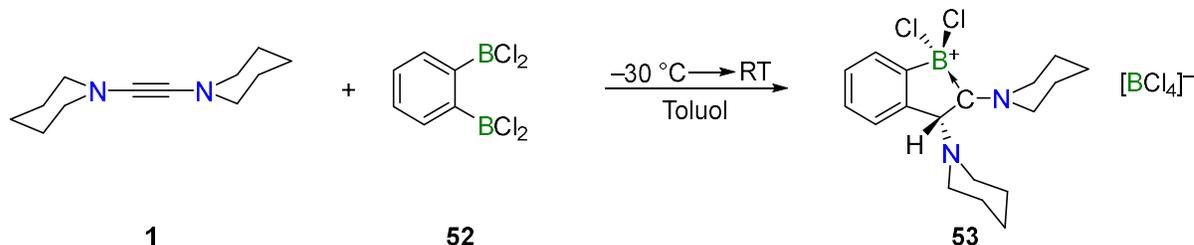
**Schema 47:** Darstellung der *Lewis*-Bisaddukte mit Boranen unter Verwendung des vicinalen Biscarbenoids **1**.

Die erhaltenen Bisaddukte wurden anhand ihrer strukturellen Parameter im Festkörper, der energetischen Lagen der Grenzorbitale, sowie ihrer spektralen und elektrochemischen Eigenschaften miteinander verglichen. Insbesondere die Untersuchung des Redoxverhaltens ergab einen irreversiblen Prozess für die Reduktion. Die *Lewis*-Bisaddukte **39**, **40** und **42** wurden mit bestimmten Reduktionsmitteln ( $\text{KC}_8$ , Li-Sand, Natrium, Mg(I)-Verbindung) zur Reaktion gebracht. Die Reduktion von Verbindung **40** mit vier Äquivalenten der Interkalationsverbindung  $\text{KC}_8$  führt zu Verbindung **43** mit einem vierfach koordinierten Borzentrum ( $\delta(^{11}\text{B}) = 8.0$  ppm, Schema 48).



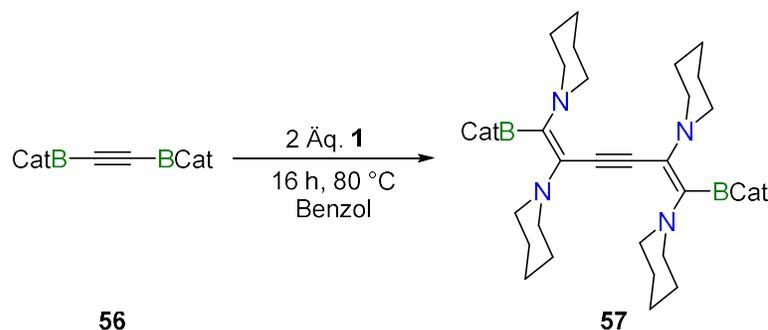
**Schema 48:** Reduktion des Bisaddukts **40** mit der Interkalationsverbindung  $\text{KC}_8$ .

Unter Ausnutzung der Fähigkeit des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen, *Lewis*-Säure-Base-Addukte zu bilden, wurde Verbindung **1** mit dem *o*-Bis(dichlorboryl)benzol (**52**) umgesetzt. Die erwartete Bildung eines *ortho*-Bisaddukts mit einem naphthalinartigem Gerüst wurde jedoch nicht beobachtet. Stattdessen konnte das 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium-tetrachloroborat (**53**) isoliert (43%) und charakterisiert werden (Schema 49).



**Schema 49:** Darstellung des 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium-tetrachloroborats (**53**).

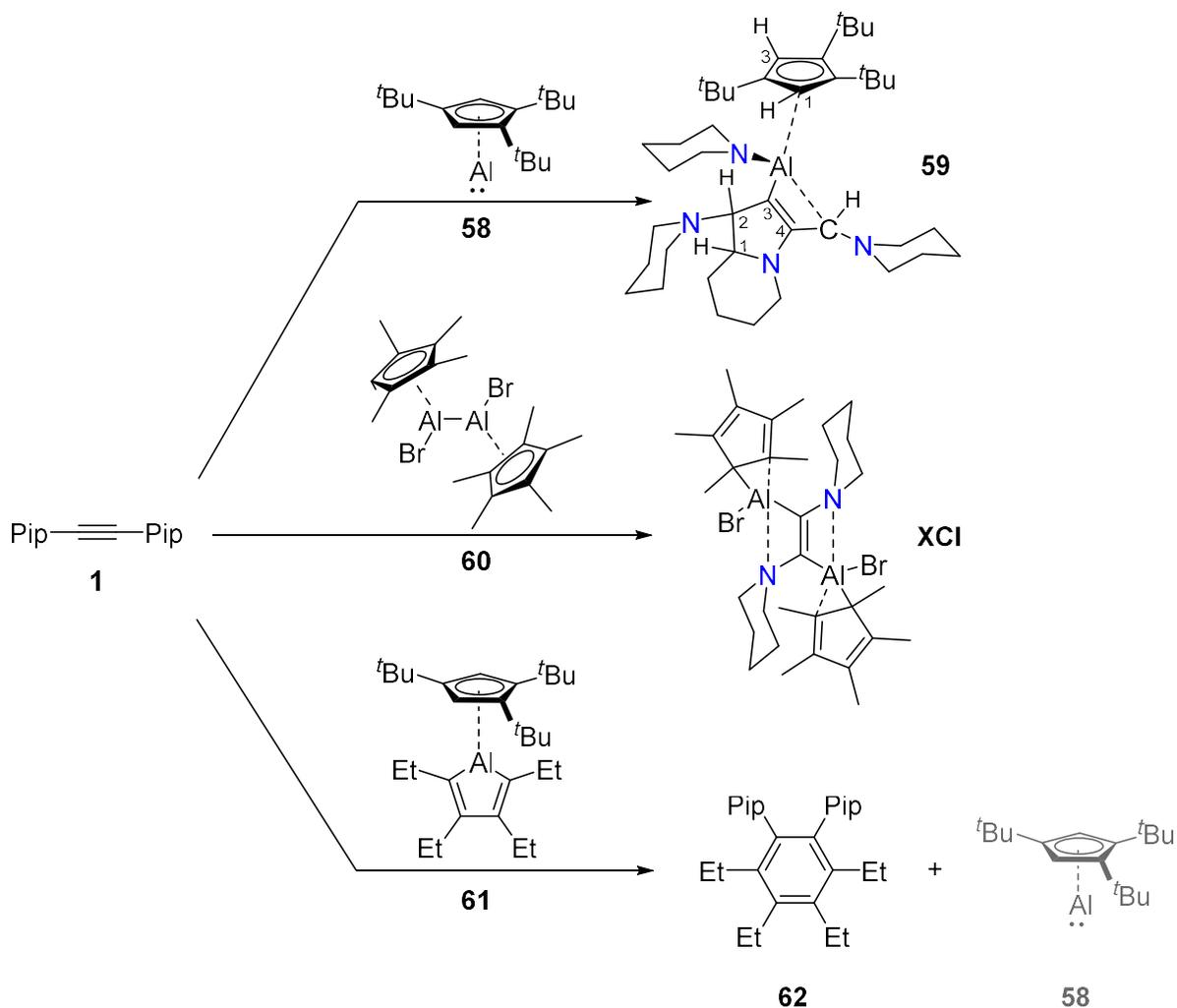
Das erste Beispiel für eine unkatalysierte *syn*-1,2-Alkinylborierung konnte durch die Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit dem Dimesityl(phenylethynyl)boran von *Dr. Hauke Kelch* beschrieben werden. Weitere Reaktivitätsstudien von Verbindung **1** gegenüber einer Reihe von symmetrischen und unsymmetrischen Borylacetylenen wurden in dieser Arbeit durchgeführt. Insbesondere die Reaktion mit dem symmetrischen Bis(catecholboryl)acetylen (**56**) führt zu dem Reaktionsprodukt **57** (Schema 50). Verbindung **57** zeigt nur ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei einer Verschiebung von  $\delta = 14.4$  ppm auf. Die Molekülstruktur von Verbindung **57** wurde durch Röntgenkristallographie strukturell authentifiziert.



**Schema 50:** Darstellung des doppelten 1,2-Alkinylborierungsprodukts **57**.

Verbindungen des Aluminiums versprechen aufgrund ihrer erhöhten Elektropositivität, ihres größeren Atomradius und ihres *Inert*-Paar-Effekts ein erheblich anderes Reaktionsverhalten gegenüber dem vicinalen Biscarbenoid **1** (Schema 51). Die Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (**1**) mit dem niedervalenten  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$  (**58**) ergab die Verbindung **59**, bei der der  $\text{Cp}^{3t}$ -Ligand seinen Koordinationsmodus von  $\eta^5$  auf  $\eta^1$  änderte. Aufgrund der geringen Symmetrie um das Aluminiumzentrum kann keine  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Resonanz für Produkt **59** beobachtet werden. Das carbenoide Kohlenstoffatom wird bei einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von  $\delta = 168.5$  ppm nachgewiesen. Die Untersuchung der Bindungslängen in Verbindung **59** zeigt

einen Al1–C4-Atomabstand von 2.087(4) Å, der im erwarteten Bereich für dative Kohlenstoff–Aluminiumbindungen liegt.



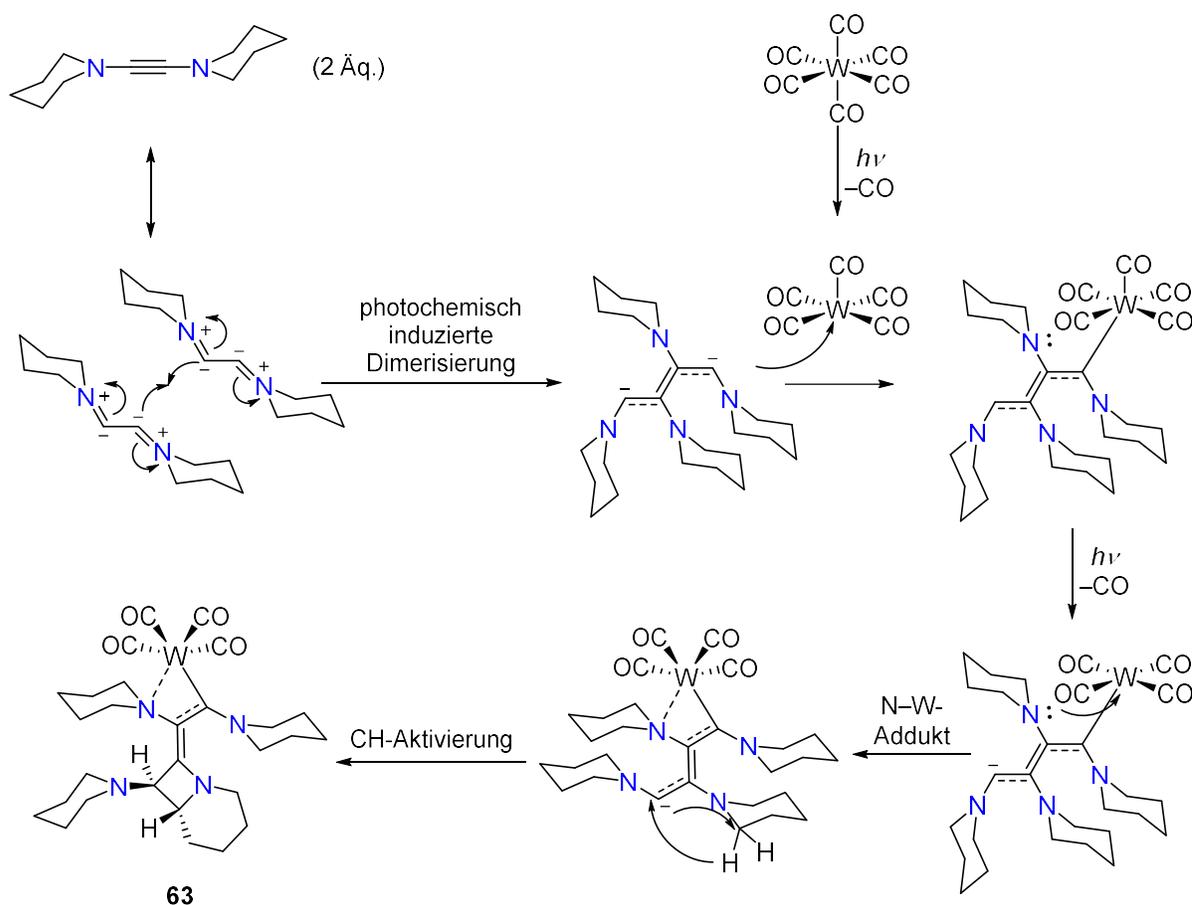
**Schema 51:** Übersicht über die Ergebnisse der Reaktion von 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit verschiedenen Aluminiumorganyle.

Die Umsetzung mit dem bromidsubstituierten Dialan **60** führte zu einer 1,2-Dialuminierung des 1,2-Bis(piperidyl)acetylen. Es sind nur wenige Beispiele für eine 1,2-Addition eines unpolaren Dialans an ein Alkin bekannt. Das Reaktionsprodukt **XCI** besitzt ein ungewöhnliches [2.2.0]-bicyclisches Strukturmotiv mit zwei dativen N→Al-Bindungen im Festkörper.

Ringerweiterungsreaktionen der Al-heterocyclischen Aluminole mit Aziden und Alkinen sind vielfältig bekannt. In Anlehnung an die Arbeiten von *Tokitoh* und Mitarbeitern wurde das

elektronenreiche 1,2-Bis(piperidyl)acetylen mit dem  $\text{Cp}^{3t}$ -Aluminol (**61**) zur Reaktion gebracht. Die Isolierung eines siebengliedrigen Aluminepins gelang jedoch nicht und es konnte, durch Extrusion der  $\text{AlCp}^{3t}$ -Einheit, das Benzolderivat **62** isoliert und charakterisiert werden.

Darüber hinaus gelang es, das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen durch Umsetzung mit dem 18-Valenzelektronenkomplex  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  unter UV-Licht zu dimerisieren und dadurch ein bis dato unbekanntes Dimerisierungsverhalten der Verbindung **1** zu beobachten. Vermutlich führt die photochemisch induzierte Homokupplung der vicinalen carbenoiden Kohlenstoffatome zu einer dimeren  $\text{C}_4\text{Pip}_4$ -Spezies. Anschließend bildet das carbenoide Kohlenstoffatom der dimeren Spezies einen Komplex mit dem, durch CO-Eliminierung entstandenen,  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment aus. Eine anschließende Aktivierung der C–H-Bindung durch das zweite carbenoide Kohlenstoffatom bildet Verbindung **63** mit einer 1-Azabicyclooctanstruktur aus (Schema 52).

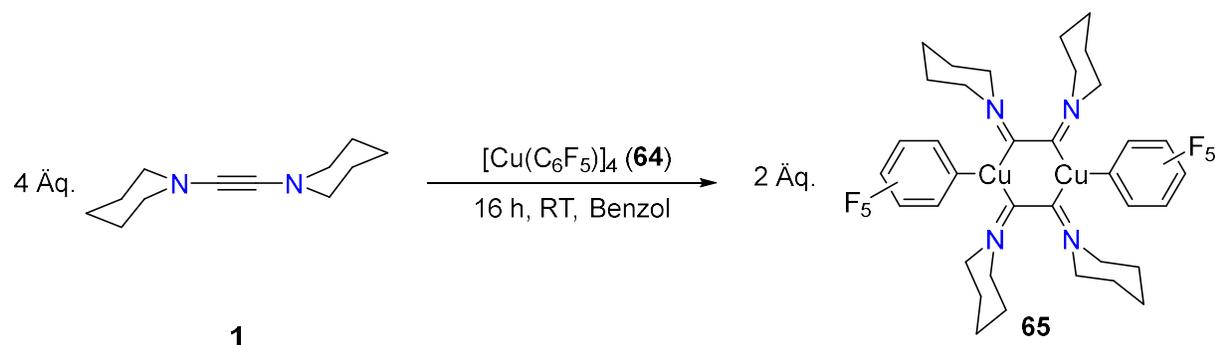


**Schema 52:** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung des Metallkomplexes **63**.

Die Reaktion von Verbindung **1** mit einem bimetallichen Platinkomplex wurde in Zusammenarbeit mit *Carina Brunecker* durchgeführt. Diese Umsetzung lieferte den  $\pi$ -Komplex  $[\text{Pt}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Pip}_2)_2(\text{dmpm})_2]$  (**XCIII**).

Der  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$ -Komplex wird in großem Umfang als Katalysator für die Herstellung von Azaborinen unter Verwendung von Iminoboranen als Mehrfachbindungssysteme verwendet. Anstelle eines Iminoborans, wurde im Rahmen einer Studie mit *Merlin Heß* das 1,2-Bis(piperidyl)acetylen verwendet. Es konnte das Rhodium( $\eta^4$ -cyclobutadienyl)derivat **XCIV** als Zwischenprodukt und das Benzolderivat **XCVI** als Produkt erhalten werden.

Die Reaktion von vier Äquivalenten des 1,2-Bis(piperidyl)acetylens (**1**) mit dem elektrophilen Metallkomplex Perfluorphenylkupfer(I) (**64**) ergab den homobimetallischen Komplex **65**. Verbindung **65** kann aufgrund des chelatbildenden Biscarbens und der Art des Metalls nur als dimere Struktur isoliert werden (Schema 53).



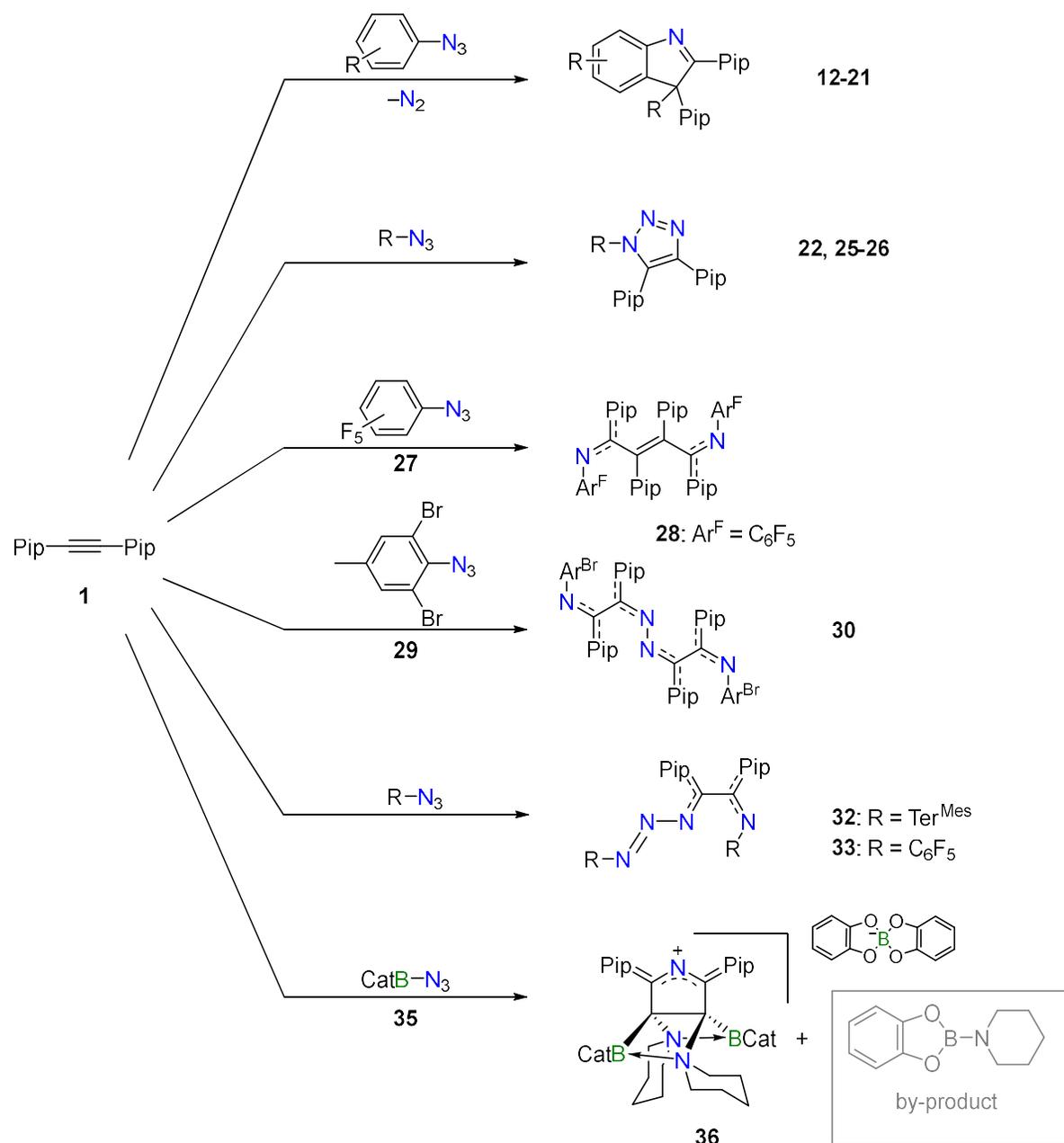
**Schema 53:** Darstellung des homobimetallischen  $\sigma$ -Bis(diaminodicarben)komplexes **65**.

## 4 Summary

In this work, the reactivity of compound **1** was investigated with 1,3-dipolar reagents, including azides, Lewis-acidic main group element compounds of group 13, and different transition metal compounds.

The equimolar reaction of compound **1** with a series of *ortho*- and *para*-substituted organic azides led to the indole derivatives **12-21** with concomitant N<sub>2</sub> elimination (Scheme 1). The products were formed via a 1,3-dipolar cycloaddition reaction between alkyne **1** and aryl azides. DFT calculations performed, by Dr. Arumugam Jayaraman, at the B3LYP-D3/6-311g++\*/SMD(benzene)//B3LYP-D3/6-31+g\*\* level of theory showed that the 1,3-dipolar cycloaddition reaction is an inverse electron-demand reaction (IED) where the HOMO of compound **1** interacts with the LUMO of the azide. The 1,2,3-triazole intermediates formed in this reaction are thermally unstable under the employed reaction conditions (80 °C or 100 °C). Consequently, they extrude N<sub>2</sub> and generate carbenes, activating the aryl *ortho* C–H bond and forming the 3*H*-indoles as products. This methodology tolerates not only alkyl/aryl substituents (**12**: R = Ph; **13**: R = Me) but also halide substituents (**14**: R = F; **15-16**: R = CF<sub>3</sub>), cyano (**17**), nitrosyl (**18**), and methoxy substituents (**19**), signifying the fact that the electronic effect exerted by the aryl substituents of the azides is not crucial for indole formation.

The *ortho* C–H bond activation by the carbenoid carbon atom is necessary to form the indoles. This activation process is prevented in the reactions with mesityl azide (**23**) and trimethylsilyl azide (**24**). In the reaction with 4-azido-*N,N*-dimethylaniline (**11**), the reaction rate is considerably reduced by the donating substituent NMe<sub>2</sub> and led to the isolation of 1,2,3-triazole **22**. The NMe<sub>2</sub>-substituent enhances the nucleophilic character of the azide fragment, and, thus, the reaction with the electron-rich acetylene **1** is inhibited.



**Scheme 1:** Overview of the outcomes from the reaction of 1,2-bis(piperidyl)acetylene (**1**) with various organic azides.

The formation of indoles can be precluded by employing aryl azides with the *ortho* positions blocked. Reactions with *ortho*-halogenated aryl azides afforded compounds **28** and **30** (Scheme 1). The structural motif of both compounds differs only by the internal  $\text{N}_2$  group in compound **30**. The possibility of a seemingly *in-situ*  $\text{N}_2$  fixation in product **30** is due to the sterically more demanding bromide substituents, preventing carbene dimerization. The calculated reaction profile for the formation of compounds **28** and **30**, at the *B3LYP-D3/6-*

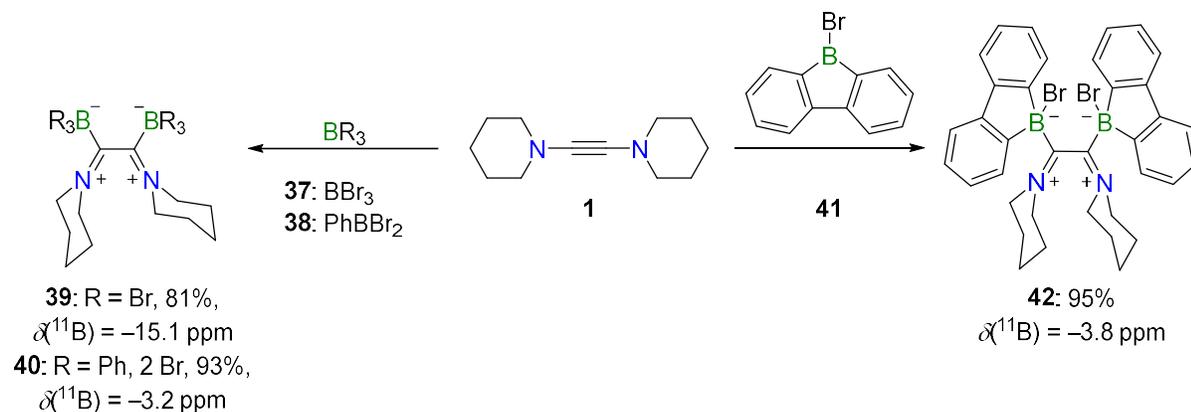
---

311g++\*/SMD(benzene)//B3LYP-D3/6-31+g\*\* level of theory, reveals a possibility of reversible carbene dimerization to product **28** at the used reaction conditions.

Carbene dimer **28** was investigated for reactivity towards small molecules (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Despite varying the reaction conditions (80 °C–140 °C, 1–5 bar), no reaction was observed in either case. The reactivity studies of compounds **28** and **30**, especially towards the isotopically labeled dinitrogen <sup>15</sup>N<sub>2</sub>, are being continued in our laboratory.

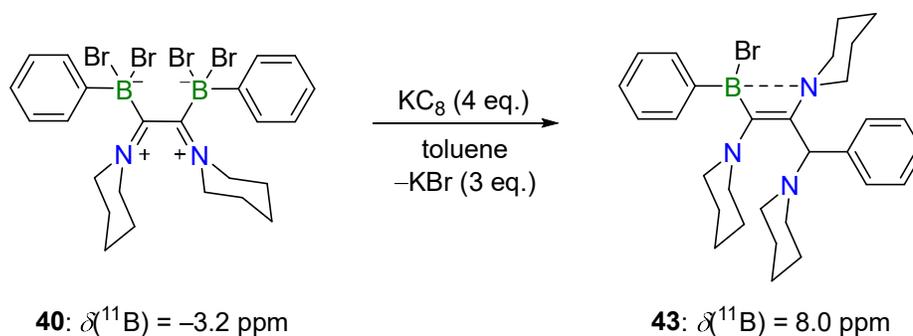
As aforementioned, the *ortho* C–H bond activation can be avoided by having halide substituents on aryl azides. An alternate way to avoid the bond activation was realized using two equivalents of azidoperfluorbenzene (**27**) or the sterically demanding Termesityl azide (**31**). Here, the products formed were triazene **32** and **33**, and they were fully characterized. Another interesting structural motif was obtained by reacting alkyne **1** with the azidoborane CatBN<sub>3</sub> (**35**). The reaction product obtained can be described as pyrrolidinium salt **36**. X-ray crystallography identified the cationic pyrrolidinium and the anionic B(Cat)<sub>2</sub><sup>-</sup> in the solid state. The formation of aminoborane piperidylcatecholborane as a by-product was identified by NMR spectroscopy. Going over the frontier orbitals of the cationic pyrrolidinium revealed a LUMO localized on the N4-C4-N<sup>+</sup>-C1-N1 plane, as expected, and the HOMO is found entirely on the catechol units. The HOMO-LUMO gap of 3.48 eV (356 nm) lies in the ultraviolet spectral region, which has no relation to the absorption spectroscopic properties of compound **36** (red solid), due to insolubility. As with other reagents, the reactivity of alkyne **1** toward azides was dominated by its carbenoid properties, and many products obtained differed significantly from the known 1,3-dipolar cycloaddition products.

The reactivity of compound **1** towards main group compounds was extended to bromoboranes (tribromoborane (**37**), phenyl(dibromo)borane (**38**)) and the sterically demanding 9-bromo-dibenzoborole (**41**). From these reactions, bisadducts of the vicinal biscarbenoid **39-42** were formed (Scheme 2).



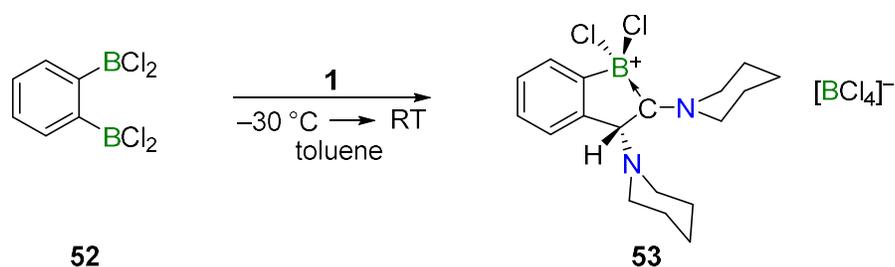
**Scheme 2:** Synthesis of the *Lewis* bisadducts with boranes using the vicinal biscarbenoid **1**.

The obtained bisadducts were compared by means of their structural parameters in the solid-state, energetic positions of the frontier orbitals, and spectral and electrochemical properties. In particular, the study of the electrochemical properties revealed an irreversible process for the reduction. The *Lewis* bisadducts **39**, **40**, and **42** were reacted with certain reducing agents ( $\text{KC}_8$ , Li sand, sodium, Mg(I) compound). Reduction of compound **40** with four equivalents of  $\text{KC}_8$  leads to compound **43** with a tetracoordinate boron center ( $\delta(^{11}\text{B}) = 8.0$  ppm, Scheme 3).



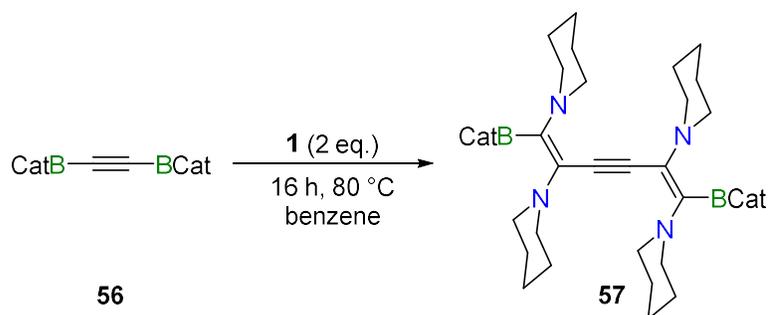
**Scheme 3:** Reduction of bisadduct **40** with the intercalation link  $\text{KC}_8$ .

Taking advantage of the ability of 1,2-bis(piperidyl)acetylene (**1**) to form *Lewis* acid-base adducts, it was reacted with the *o*-Bis(dichloroboryl)benzene (**52**). The formation of an expected *ortho*-bisadduct with a naphthalene-like scaffold was not observed. Instead, the 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium tetrachloroborate (**53**) was isolated, in 43% yield, and thoroughly characterized (Scheme 4).



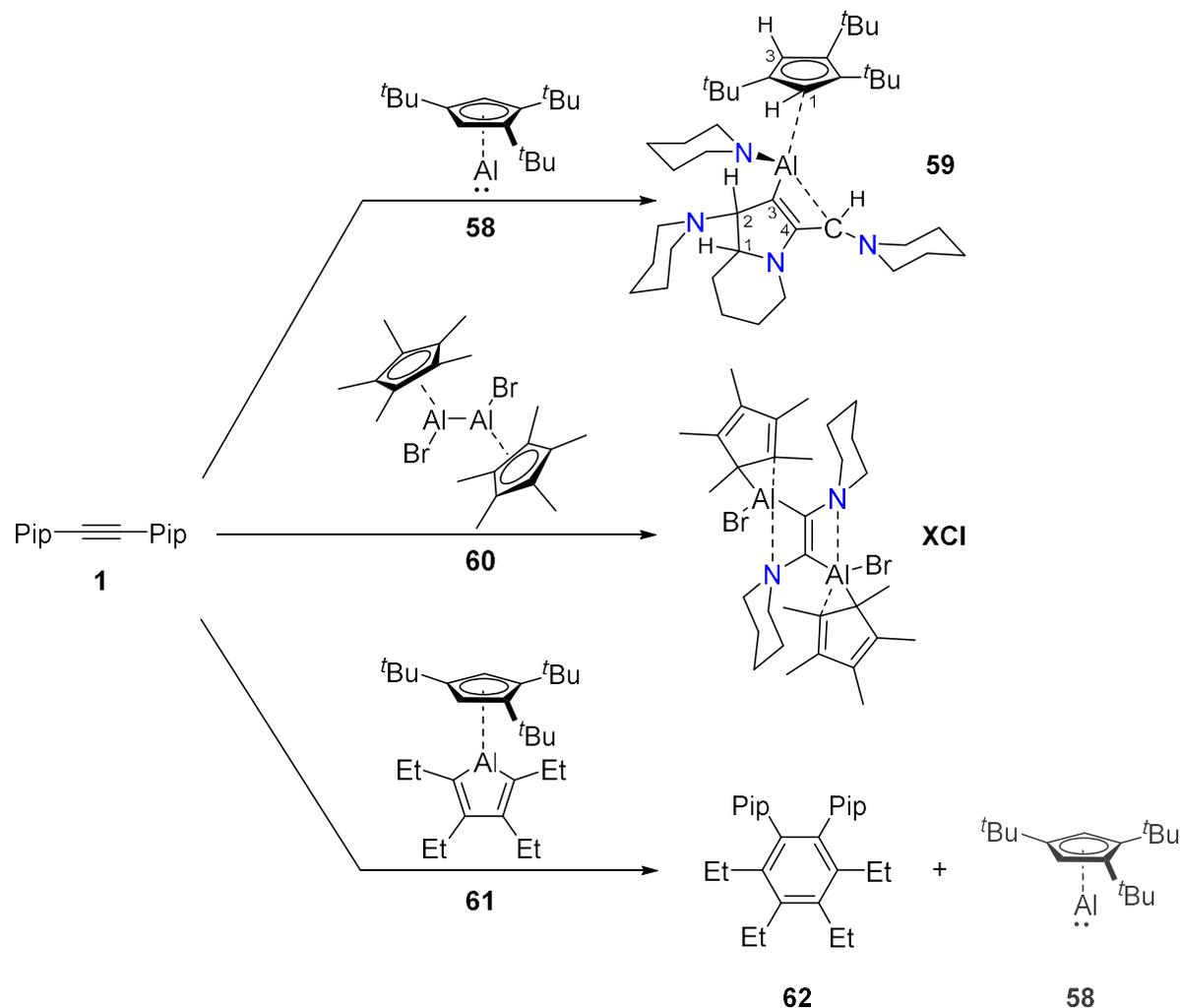
**Scheme 4:** Synthesis of 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium tetrachloroborate (**53**).

The first example of an uncatalyzed *syn*-1,2-alkynylborylation was demonstrated here by adding the bulky dimesityl(alkenyl)borane to acetylene **1**. Further, reactivity studies of compound **1** towards a range of symmetric and unsymmetric borylacetylenes are included in this work. In particular, reaction with the symmetrical bis(catecholboryl)acetylene (**56**) leads to the reaction product **57** (Scheme 5). The 1,2-alkynylborylation was successful, and **57** was structurally authenticated by X-ray crystallography. Compound **57** exhibits only one <sup>11</sup>B NMR signal at a shift of  $\delta = 14.4$  ppm. The molecular structure of product **57** was structurally authenticated by X-ray crystallography.



**Scheme 5:** Synthesis of the 1,2-alkynylborylation product **57**.

Aluminum species promises entirely different reaction outcomes for the vicinal biscarbenoid **1** due to its increased electropositivity, larger atomic radius and inert pair effect (Scheme 6). The reaction of compound **1** with the low-valent Cp<sup>3t</sup>Al(I) (**58**) yielded compound **59**, in which the Cp<sup>3t</sup> ligand changed its coordination mode from  $\eta^5$  to  $\eta^1$ . Due to low symmetry at the aluminum center, no <sup>27</sup>Al NMR resonance can be observed. The carbenoid carbon atom was detected at high frequencies  $\delta(^{13}\text{C}) = 168.5$  ppm in the <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The examination of the bond lengths of compound **59** reveals an Al1–C4 bond distance of 2.087(4) Å, which is in the expected range for dative carbon aluminum bonds.

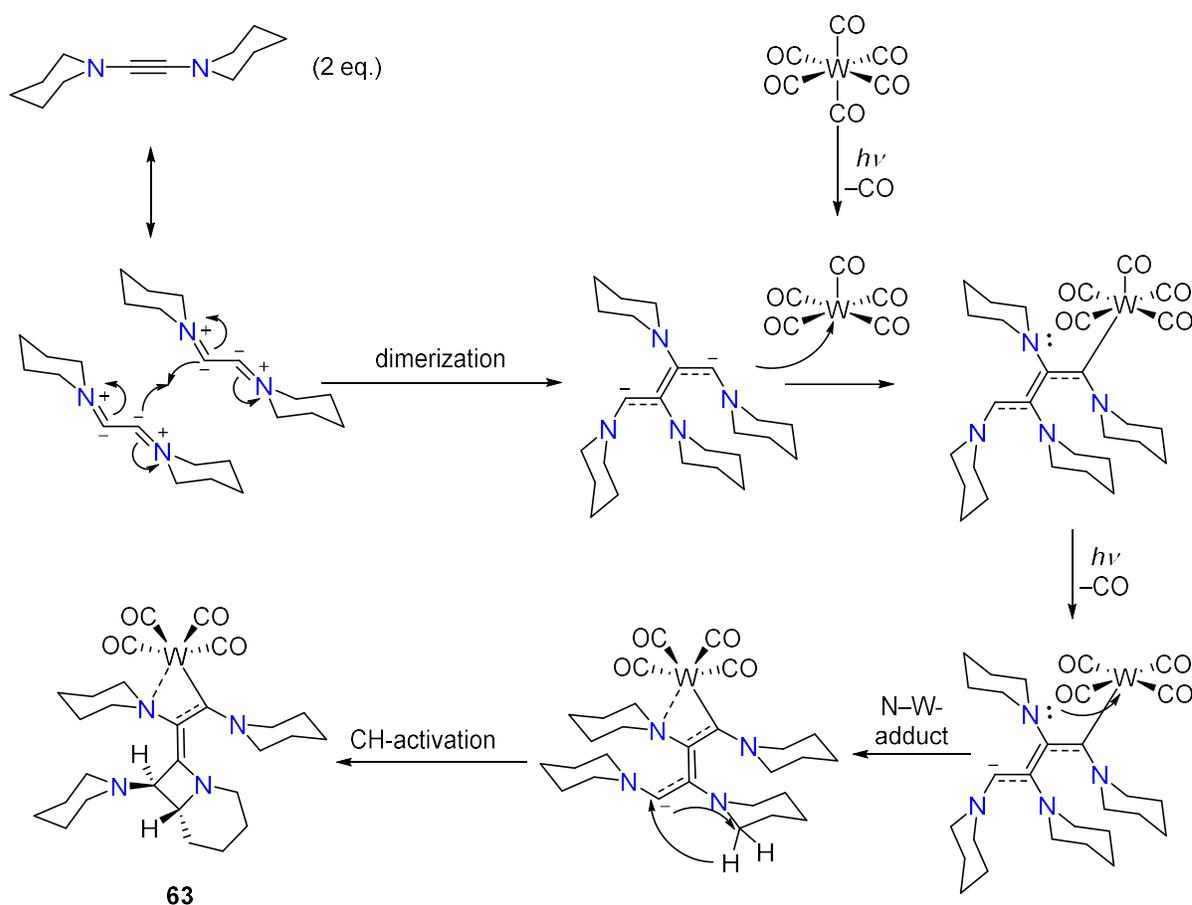


**Scheme 6:** Overview of the outcomes from the reaction of 1,2-bis(piperidyl)acetylene (**1**) with different aluminum organyls.

Reaction with the bromide-substituted dialane **60** led to 1,2-dialumination across the C≡C bond of acetylene **1**. 1,2-addition of the nonpolar dialane bond to alkynes is known, however, intriguingly. Compound **XCI** has an unusual [2.2.0]-bicyclic structural motif with two dative N→Al-bonds in the solid state.

Ring expansion reaction of the Al-heterocycles alumoles with azides and alkynes are well known. Following the research of *Tokito* and co-workers, the electron-rich alkyne **1** was treated with the Cp<sup>3t</sup>-alumole (**61**). To our surprise, the product obtained was the benzene derivative **62** with associated extrusion of the AlCp<sup>3t</sup> unit.

As compound **1** exhibited its tendency to behave as a bis(carbenoid) species, I next examined its reactivity with some crucial transition metal complexes. Reaction with the 18-valence electron complex  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  under UV light yielded compound **63**. A previously unknown dimerization behavior of acetylene **1** is observed in this reaction. Presumably, the photochemically induced homocoupling of the vicinal carbenoid carbon atoms leads to a dimeric  $\text{C}_4\text{Pip}_4$  species. Next, the carbene carbon atom of the dimeric species forms a complex with the  $[\text{W}(\text{CO})_5]$  fragment, which was formed under photolytical conditions. A subsequent C–H bond activation by the second carbene carbon atom forms product **63** with the 1-azabicyclooctane structural motif (Scheme 7).

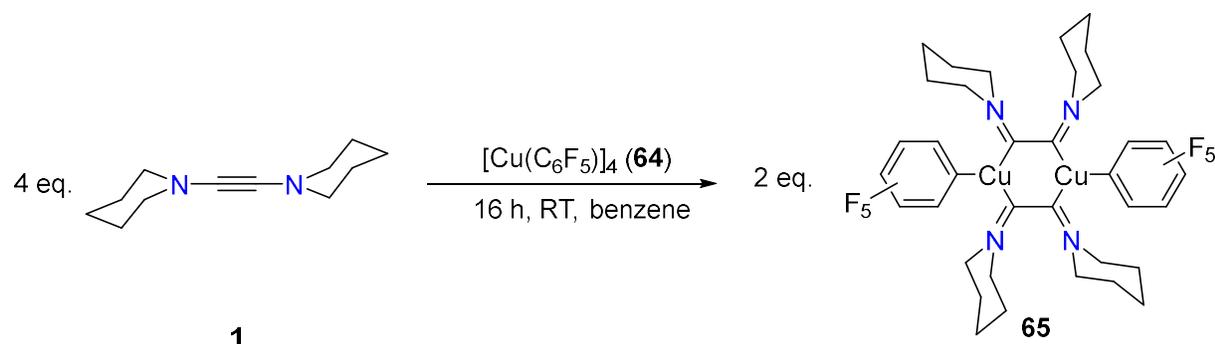


**Scheme 7:** Reaction mechanism proposed to form the metal complex **63** from compound **1** and  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ .

The reaction of acetylene **1** with a bimetallic platinum complex was carried out in cooperation with *Carina Brunecker*. This reaction afforded the  $\pi$ -complex  $[\text{Pt}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Pip}_2)_2(\text{dmpm})_2]$  (**XCIII**).

The  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$  complex was widely used as a catalyst in preparing azaborinines using iminoboranes as one of the reactants. Instead of an iminoborane, we employed acetylene **1** as the reactant. In collaboration with *Merlin Heß*, the rhodium-( $\eta^4$ -cyclobutadiene) derivative **XCIV** as an intermediate and the benzene derivative **XCVI** as the product were obtained in this reactivity study.

The reaction of four equivalents of acetylene **1** with the electrophilic metal complex perfluorophenylcopper(I) (**64**) gave a homobimetallic complex **65** (Scheme 8). Compound **65** can only be isolated as a dimeric structure due to the chelating biscarbene and the nature of the metal.



**Scheme 8:** Formation of the homobimetallic  $\sigma$ -bis(diaminodicarbene) complex **65**.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders vermerkt, aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen unter einer Atmosphäre von getrocknetem Argon (Reinheitsstufe 5.0) durchgeführt.<sup>[227]</sup> Neben den gängigen Schlenktechniken wurden Gloveboxen der Firma *Mbraun*, *Inert* bzw. *Innovative Technology* verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert: Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung), Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Dichlormethan (Phosphorpentoxid). Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und alle Lösungsmittel über Molekularsieb getrocknet und gelagert.<sup>[228]</sup>

### 5.2 Analytik

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte auf einem Avance 400 Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : 128.5 MHz,  $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ : 376.5 MHz,  $^{27}\text{Al}$ : 104.3 MHz) bzw. einem Avance 500 Spektrometer ( $^1\text{H}$ : 500.1 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 125.8 MHz,  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ : 125.8 MHz,  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ : 160.1 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 470.6 MHz,  $^{15}\text{N}$ : 50.7 MHz) der Firma *Bruker*. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf Tetramethylsilan  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ), 85%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ( $^{27}\text{Al}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) und  $\text{NH}_3(l)$  ( $^{15}\text{N}$ ) als externen Standard. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch das Restprotonensignal des Lösungsmittels ( $^1\text{H}$ ) bzw. dem Lösungsmittelsignal selbst ( $^{13}\text{C}$ ). Falls nicht anders vermerkt, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur, in Lösung und unter Anwendung der  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung durchgeführt. Die Protonen-, Kohlenstoff- und Stickstoffsignale wurde mit Hilfe zweidimensionaler  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw.  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -Korrelations-NMR-Spektroskopie (HSQC, HMBC) zugeordnet.

Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Vario MICRO cube* Instrument der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* unter Zugabe von Vanadiumpentoxid als Katalysator durchgeführt.

Die Bestimmung einer hochauflösenden Masse wurde mittels HRMS-Messungen (high resolution mass spectroscopy) an einem *Thermo Scientific Exactive Plus Orbitrap* Massenspektrometer mit einer *LIFDI 700* Einheit als Ionenquelle bestimmt.

Die UV-Vis-Absorptionsmessungen wurden an einem *JASCO-V660* bzw. einem *Mettler Toledo UV5 Excellence* Spektrometer gemessen. Die Spektrometer wurden mit einer Lichtleitereinheit erweitert um Messungen unter Argonatmosphäre in einer Glovebox zu ermöglichen. Die Schichtdicke der eingesetzten Quarzküvetten betrug 10 mm.

IR-Spektren im Festkörper wurden auf einem *JASCO FT/IR-6200* Spektrometer mit Diamant-ATR-Probenkopf und einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  in der Region von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Photolyseexperimente wurden mit einer Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) der Firma *LOT-Oriel* mit einem Strahlungsspektrum von 210–600 nm und IR-Filter durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden ebenfalls in einer Glovebox mit einem *Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat* der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Als Leitsalz dient Tetra-*n*butylammoniumhexafluorophosphat ( $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , 0.1 M). Die Messungen wurden mit einem Drei-Elektroden-Setup, bestehend aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode, sowie einem Silberdraht als Referenzelektrode durchgeführt. Alle Potentiale wurden gegen das Potential des Redoxpaars Ferrocen<sup>\*</sup>/Ferrocenium<sup>\*</sup> referenziert. Decamethylferrocen wurde als interner Standard angegeben ( $E_{1/2} = -0.532\text{ V}$  in DCM).

ESR-Spektren von potentiellen radikalischen Spezies wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma *Bruker* gemessen.

Die Kristalldaten wurden mit einem *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073\text{ ppm}$ ) bzw. mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator gesammelt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[229]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden, wenn möglich, direkt gefunden bzw. idealisierten Positionen zugewiesen. Die in den Publikationen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Die wichtigen Kristalldaten und Parameter sowie CCDC-Nummern der publizierten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel 6.2 entnommen werden.

### 5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift bzw. in Anlehnung an diese dargestellt:

Acetylene:	1,2-Bis(piperidyl)acetylen ( <b>1</b> ), <sup>[112]</sup> 1-Mesitylboryl-2-phenylacetylen ( <b>54</b> ), <sup>[230]</sup> Bis(catecholboryl)acetylen ( <b>56</b> ). <sup>[189]</sup>
Borane:	Diphenylbromboran. <sup>[231]</sup>
Borole:	Pentaphenylborol, <sup>[232]</sup> <i>B</i> -Thienyl-tetraphenylborol. <sup>[233]</sup>
Azide:	Catecholborylazid ( <b>35</b> ). <sup>[234]</sup>

Folgende Verbindungen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

Azide:	Phenylazid ( <b>2</b> ), <i>m</i> -Terphenylazid ( <b>3</b> ), <i>o</i> -Tolylazid ( <b>4</b> ), 4-Fluorphenylazid ( <b>5</b> ), 4-Trifluormethylphenylazid ( <b>6</b> ), 2-Trifluormethyl-4-fluorphenylazid ( <b>7</b> ), 4-Cyano- phenylazid ( <b>8</b> ), 4-Nitrophenylazid ( <b>9</b> ), 4-Methoxyphenylazid ( <b>10</b> ), 4-Dimethylamino- phenylazid ( <b>11</b> ), Mesitylazid ( <b>23</b> ), Trimethylsilylazid ( <b>24</b> ), Azidoperfluorbenzol ( <b>27</b> ), 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol ( <b>29</b> ), <i>m</i> -Termesitylazid ( <b>31</b> ).
Borane:	Tribromboran ( <b>37</b> ), Phenyldibromboran ( <b>38</b> ), <i>o</i> -Bis(dichlorboryl)benzol ( <b>52</b> )
Borole:	Bromdibenzoborol ( <b>41</b> ), Bis(borolyl)terthiophen ( <b>48</b> ), Bis(borolyl)dimethylfluoren ( <b>49</b> )
ÜM-Verbindungen:	Wolframhexacarbonyl, Perfluorphenylkupfer ( <b>65</b> )
Aluminiumverbindungen:	Cp <sup>3f</sup> Al(I) ( <b>59</b> ), (Cp <sup>+</sup> AlBr) <sub>2</sub> ( <b>61</b> ), Cp <sup>3f</sup> -Aluminol ( <b>62</b> ),
Anderweitige Verbindungen:	Li-Sand, Natrium, KC <sub>8</sub>

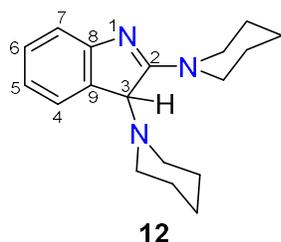
Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben:

Piperidin wurde destilliert und über Molekularsieb getrocknet.

*N,N*-Dimethylacetamididimethylacetal wurde in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

## 5.4 Synthese und Charakterisierung

## 5.4.1 Umsetzungen mit Arylaziden

5.4.1.1 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-3*H*-indols (**12**)

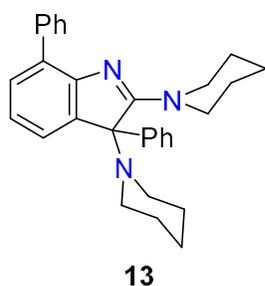
Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von Phenylazid (**2**) (19 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 d auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebende Rückstand mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **12** konnte als beiger, amorpher Feststoff erhalten werden (35.4 mg, 125  $\mu\text{mol}$ , 80%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung von Produkt **12** bei –30 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.12–1.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.26–1.44 (m, 10H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 2.22 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 2.50–2.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 2.94–3.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 4.07 (s, 1H, CH, 3-Indol), 6.88–6.94 (m, 1H, CH, Indol), 7.22–7.27 (m, 2H, CH, Indol), 7.49–7.53 (m, 1H, CH, Indol) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.6 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 24.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 47.7 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 49.9 (br s, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 51.7 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 54.2 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 70.8 (CH, 3-Indol), 117.2 (CH, Indol), 120.1 (CH, Indol), 124.3 (CH, Indol), 129.4 (CH, Indol), 131.9 (C<sub>q</sub>, CC–N=C), 158.5 (C<sub>q</sub>, C–N=C), 171.5 (C<sub>q</sub>, N=C) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR** (50.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –267 (s, N-Indol), –333 (s, N-Pip) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  (C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>) = ber.: 283.2043, gef.: 283.2032.

5.4.1.2 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-3,7-diphenylindols (**13**)

Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von *m*-Terphenylazid (**3**) (42 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebende Rückstand mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **13** konnte als beiger Feststoff isoliert werden

(50.9 mg, 117  $\mu\text{mol}$ , 75%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung von Produkt **13** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

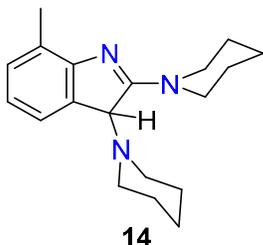
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.72\text{--}0.94$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 0.99–1.12 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.16–1.42 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.48–1.57 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 2.63 (br s, 3H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.64 (br s, 3H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 6.80–6.88 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 6.91–6.95 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Phenyl), 6.98–7.03 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Phenyl), 7.05–7.10 (m, 2H,  $\text{CH}$ , Phenyl), 7.20–7.24 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Phenyl), 7.35–7.39 (m, 2H,  $\text{CH}$ , Indol), 7.40–7.44 (m, 2H,  $\text{CH}$ , Phenyl), 7.57–7.59 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Phenyl), 8.30–8.32 (m, 2H,  $\text{CH}$ , Phenyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.5$  ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 46.5 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.2 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 81.3 ( $\text{C}_q$ , 3-Indol), 120.9 ( $\text{CH}$ , Aryl), 124.2 ( $\text{CH}$ , Aryl), 126.7 ( $\text{CH}$ , Aryl), 127.0 ( $\text{CH}$ , Aryl), 128.3 (br s,  $\text{C}_q$ , C(Ph)), 128.6 ( $\text{CH}$ , Aryl), 129.1 ( $\text{CH}$ , Aryl), 129.6 ( $\text{CH}$ , Aryl), 130.0 ( $\text{CH}$ , Aryl) 138.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CC-N=C}$ ), 140.1 ( $\text{C}_q$ , Aryl), 140.6 ( $\text{C}_q$ , Aryl), 155.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-N=C}$ ), 173.8 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{N=C}$ ) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  (50.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -264$  (s,  $\text{N-Indol}$ ),  $-329$  (s,  $\text{N-Pip}$ ) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_3^+$ ) = ber.: 435.2669, gef.: 435.2668.

#### 5.4.1.3 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-7-methyl-3*H*-indols (**14**)



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von *o*-Tolylazid (**4**) (20 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebende Rückstand mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen.

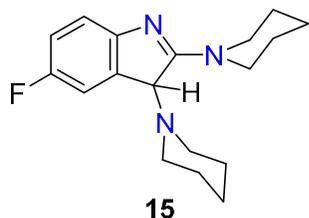
Verbindung **14** konnte als amorpher Feststoff erhalten werden (29.2 mg, 98.3  $\mu\text{mol}$ , 63%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von Verbindung **14** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.34\text{--}1.45$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.46–1.62 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.63–1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36–2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.56–2.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.32–3.69 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.77–4.26 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.47 (s, 1H,  $\text{CH}$ , 3-Indol), 6.70–6.73 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 6.95–7.00 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 7.13–7.14 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 16.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.0 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 50.1 (br s,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 71.1 ( $\text{CH}$ , 3-Indol), 119.7 ( $\text{CH}$ , Indol), 121.9 ( $\text{CH}$ , Indol), 125.3 ( $\text{CH}$ , Indol), 130.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CCH}_3$ ), 131.3 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CC-N=C}$ ), 155.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-N=C}$ ), 171.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{N=C}$ ) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3^+$ ) = ber.: 297.2199, gef.: 297.2184.

#### 5.4.1.4 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-fluor-3*H*-indols (**15**)



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (40 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 4-Fluorphenylazid (**5**) (29 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebende Rückstand mit Pentan

(7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **15** konnte als oranger, amorpher Feststoff isoliert werden (53.3 mg, 177  $\mu\text{mol}$ , 85%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung von Verbindung **15** bei -30 °C erhalten.

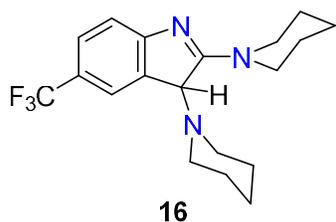
**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.07–1.19 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.21–1.35 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.35–1.47 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.49–1.60 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.02–2.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.36–2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.10–3.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.30–3.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.94 (s, 1H,  $\text{CH}$ , 3-Indol), 6.87–6.92 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 7.01–7.05 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 7.20–7.24 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 24.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 49.8 (br s,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 51.1 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 53.8 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 70.9 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.17$  Hz,  $\text{CH}$ , 3-Indol), 112.2 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 23.1$  Hz,  $\text{CH}$ , Indol), 115.2 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 23.1$  Hz,  $\text{CH}$ , Indol), 116.9 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 23.1$  Hz,  $\text{CH}$ , Indol), 133.2 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.60$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CC-N=C}$ ), 154.2 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 1.77$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C-N=C}$ ), 158.3 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 236.7$  Hz,  $\text{CF}$ ), 171.4 (d,  $^5J_{\text{C,F}} = 2.10$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{N=C}$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -124.5 (m) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -NMR** (50.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -267 (s, *N*-Indol), -333 (s, *N*-Pip) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{FN}_3^+$ ) = ber.: 301.1949, gef.: 301.1940.

5.4.1.5 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-trifluormethyl-3*H*-indols (**16**)

Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 4-Trifluormethylphenylazid (**6**) (29 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebende Rückstand mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **16** konnte in Form eines orangen, amorphen Feststoffes erhalten werden (50.9 mg, 145  $\mu\text{mol}$ , 93%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Einengen einer gesättigten Benzollösung von Produkt **16** bei Raumtemperatur erhalten werden.

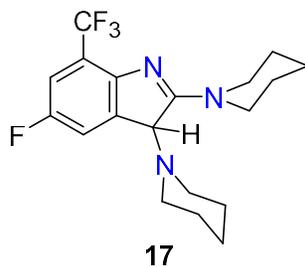
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.36–1.44 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.49–1.80 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.45 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.60 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.32–3.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.03 (br s, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.11 (br s, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.52 (s, 1H, CH, Indol), 6.99–7.03 (m, 1H, CH, Indol), 7.40–7.44 (m, 1H, CH, Indol), 7.48 (br s, 1H, CH, Indol) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 24.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 46.8 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 48.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.2 (br s,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 51.1 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 70.5 (CH, 3-Indol), 115.5 (CH, Indol), 121.0 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 4.02$  Hz, CH, Indol), 121.2 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 95.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 124.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CC-N=C}$ ), 126.9 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 4.02$  Hz, CH, Indol), 132.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-N=C}$ ), 161.4 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 1.14$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CCF}_3$ ), 173.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{N=C}$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (470.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = –60.9 (s) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  (50.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = –274 (s, *N*-Indol), –333 (s, *N*-Pip) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_3^+$ ) = ber.: 351.1917, gef.: 351.1903.

5.4.1.6 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-fluor-7-trifluormethyl-3*H*-indols (**17**)

Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (40 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 2-Trifluormethyl-4-fluorphenylazid (**7**) (36 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **17** konnte in Form eines

amorphen Feststoffes erhalten werden (69.1 mg, 187  $\mu\text{mol}$ , 90%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von Verbindung **17** bei Raumtemperatur erhalten.

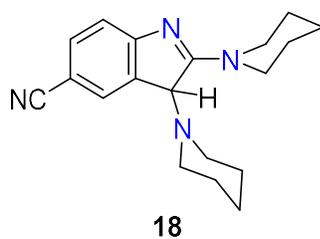
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.05–1.33 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.94 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.21–2.30 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.89 (br s, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.19 (br s, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.52 (br s, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.69 (br s, 1H,  $\text{CH}$ , 3-Indol), 4.14 (br s, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 6.89–6.94 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 7.26–7.29 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 24.3 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 46.5 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 47.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 49.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 53.3 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 69.9 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.10$  Hz,  $\text{CH}$ , Indol), 112.2 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 25.7$  Hz,  $\text{CH}$ , Indol), 115.3 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 24.0$  Hz,  $\text{CH}$ , Indol), 117.3 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 32.3$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CCF}_3$ ), 124.7 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 272.7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 135.3 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.28$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{CC-N=C}$ ), 152.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-N=C}$ ), 156.7 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 238.4$  Hz,  $\text{CF}$ ), 172.2 (d,  $^5J_{\text{C,F}} = 1.58$  Hz,  $\text{C}_q$ ,  $\text{N=C}$ ) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -124.2 (d,  $^3J_{\text{F,F}} = 7.53$  Hz, 1F,  $\text{CF}$ ), -60.8 (s, 3F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{N}_3^+$ ) = ber.: 369.1813, gef.: 369.1823.

#### 5.4.1.7 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-cyano-3H-indols (**18**)



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (40 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 4-Cyano-phenylazid (**8**) (30 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit

Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **18** konnte in Form eines amorphen Feststoffes isoliert werden (44.9 mg, 145  $\mu\text{mol}$ , 70%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Einengen einer gesättigten Pentanlösung von Produkt **18** bei -30 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.04–1.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.14–1.22 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.24–1.35 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.94 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.15–2.26 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.88–2.98 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.16–3.27 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.47–3.57

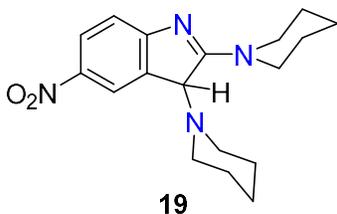
(m, 1H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.73 (s, 1H, CH, 3-Indol), 4.03–4.13 (m, 1H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 7.06–7.09 (m, 1H, CH, Indol), 7.19–7.22 (m, 1H, CH, Indol), 7.26–7.28 (m, 1H, CH, Indol) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 24.1 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 24.5 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.7 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 46.6 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 48.0 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 50.6 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 53.8 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 69.9 (CH, 3-Indol), 102.7 (C<sub>q</sub>, C(CN)), 116.9 (CH, Indol), 120.7 (C<sub>q</sub>, CN), 127.1 (CH, Indol), 132.2 (C<sub>q</sub>, CC–N=C), 134.6 (CH, Indol), 162.3 (C<sub>q</sub>, C–N=C), 173.3 (C<sub>q</sub>, N=C) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR** (50.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –262 (s, N-Indol), –333 (s, N-Pip) ppm. Hinweis: Das Signal des CN-Substituenten liegt nicht im ppm-Bereich des aufgenommenen, zweidimensionalen <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-Korrelations-NMR-Spektrums.

**HRMS** (LIFDI): m/z (C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>) = ber.: 308.1995, gef.: 308.1984.

#### 5.4.1.8 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-nitro-3*H*-indols (**19**)



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (40 mg, 208 μmol, 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 4-Nitrophenylazid (**9**) (34 mg, 208 μmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung bildete sich ein beiger Feststoff, der, nach Abtrennen

der Benzollösung, mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen wurde. Verbindung **19** konnte in Form eines beigen Feststoffes erhalten werden (49.9 mg, 152 μmol, 73%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Einengen einer gesättigten Benzollösung von Verbindung **19** bei Raumtemperatur erhalten.

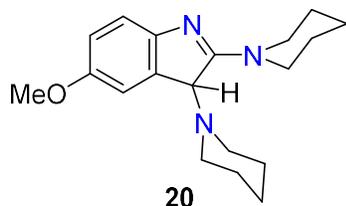
**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.35–1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.50–1.82 (m, 10H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 2.48 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 2.62 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.40–3.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 4.00–4.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 4.55 (s, 1H, CH, 3-Indol), 6.94–6.98 (m, 1H, CH, Indol), 8.10–8.13 (m, 2H, CH, Indol) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 24.5 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 24.7 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.2 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 27.1 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 47.3 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 48.9 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 70.1 (CH, 3-Indol), 114.9 (CH, Indol), 119.9 (CH, Indol), 127.1 (CH, Indol), 131.8 (C<sub>q</sub>, CC–N=C), 140.9 (C<sub>q</sub>, CNO<sub>2</sub>) 165.1 (C<sub>q</sub>, C–N=C), 175.3 (C<sub>q</sub>, N=C) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR** (50.65 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –9.6 (s, NO<sub>2</sub>), –265 (s, N-Indol), –334 (s, N-Pip) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $C_{18}H_{24}N_4O_2^+$ ) = ber.: 328.1894, gef.: 328.1882.

#### 5.4.1.9 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-methoxy-3*H*-indols (**20**)



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (40 mg, 208  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 4-Methoxyphenylazid (**10**) (31 mg, 208  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit

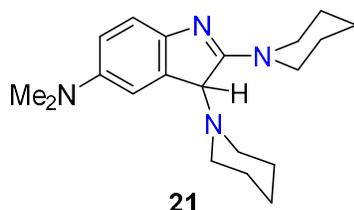
Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **20** konnte in Form eines amorphen, beigen Feststoffes isoliert werden (44.4 mg, 141  $\mu$ mol, 68%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Einengen einer gesättigten Toluollösung von Produkt **20** bei -30 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.26–1.37 (m, 6H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 1.40–1.50 (m, 2H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 1.58–1.70 (m, 4H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 2.88–2.89 (m, 4H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.22 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.27–3.32 (m, 4H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.47 (s, 1H,  $CH$ , 3-Indol), 6.65–6.71 (m, 2H,  $CH$ , Indol), 7.56–7.62 (m, 1H,  $CH$ , Indol) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 24.2 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 24.6 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 26.4 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 26.6 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 26.9 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 51.4 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 54.2 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 54.9 (OCH<sub>3</sub>), 71.1 (CH, 3-Indol), 114.3 (CH, Indol), 125.6 (CH, Indol), 131.4 ( $C_q$ , CC=N=C), 135.9 ( $C_q$ , COMe), 148.4 ( $C_q$ , C=N=C), 159.7 ( $C_q$ , N=C) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $C_{19}H_{27}N_3O^+$ ) = ber.: 313.2149, gef.: 313.2142.

#### 5.4.1.10 Darstellung des 2,3-Dipiperidyl-5-dimethylamino-3*H*-indols (**21**)



Zu einer Toluollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wurde eine Toluollösung (1 mL) von 4-Dimethylaminophenylazid (**11**) (25 mg, 156  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 100 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der

Rückstand mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **21** konnte in Form eines orangen, amorphen Feststoffes isoliert werden (42.3 mg, 129  $\mu$ mol, 83%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Einengen einer gesättigten

Benzollösung von Produkt **21** innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden.

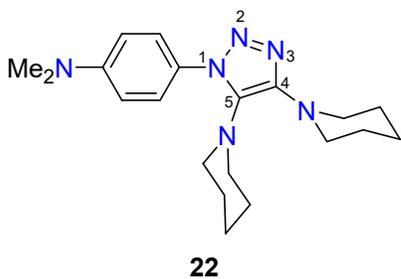
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.30\text{--}1.53$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.27–2.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.68 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69–2.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.48–3.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.19 (s, 1H,  $\text{CH}$ , 3-Indol), 6.67–6.70 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 6.98–7.00 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol), 7.44–7.49 (m, 1H,  $\text{CH}$ , Indol) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.7$  ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.0 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 42.2 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NMe}_2$ ), 47.3 (br s,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.1 (br s,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 71.7 ( $\text{CH}$ , 3-Indol), 112.2 ( $\text{CH}$ , Indol), 114.6 ( $\text{CH}$ , Indol), 117.2 ( $\text{CH}$ , Indol), 133.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CC-N=C}$ ), 146.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CNMe}_2$ ), 150.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C-N=C}$ ), 169.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{N=C}$ ) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  (50.65 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -18.4$  (s,  $\text{NMe}_2$ ),  $-333$  (s,  $\text{N-Pip}$ ) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4^+$ ) = ber.: 326.2465, gef.: 326.2464.

#### 5.4.1.11 Darstellung des 1-(4-Dimethylaminophenyl)-4,5-dipiperidyl-1,2,3-triazols (**22**)



Zu einer Benzollösung (6 mL) von Acetylen **1** (100 mg, 520  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von 4-Dimethylaminophenylazid (**11**) (84.0 mg, 520  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen

und anschließend der entstandene, beige Feststoff **22** unter vermindertem Druck getrocknet (128 mg, 364  $\mu\text{mol}$ , 70%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden *via* Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von Verbindung **22** bei  $-30$  °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.20\text{--}1.29$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.31–1.39 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.41–1.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.60–1.66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.36$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.32 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.36$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 6.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.22$  Hz, 2H,  $\text{CH}$ , Aryl), 7.62 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.22$  Hz, 2H,  $\text{CH}$ , Aryl) ppm.

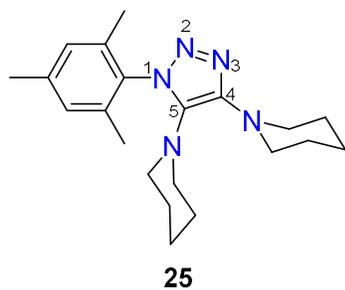
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.3$  ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.7 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.7 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 39.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NMe}_2$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 54.1 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip),

112.2 (CH, Aryl), 125.4 (CH, Aryl), 135.8 (C<sub>q</sub>, 4,5-Triazol), 148.2 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>-Aryl), 150.3 (C<sub>q</sub>, C<sub>para</sub>-Aryl) ppm.

<sup>15</sup>N-NMR (50.65 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -138 (s, 1-N-Triazol), -334 (s, NMe<sub>2</sub>), -342 (s, N-Pip) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub><sup>+</sup>) = ber.: 354.2526, gef.: 354.2529.

#### 5.4.1.12 Darstellung des 1-Mesityl-4,5-dipiperidyl-1,2,3-triazols (**25**)



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156 μmol, 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von Mesitylazid (**23**) (25 mg, 156 μmol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (7 x 2 mL) gewaschen. Verbindung **25** konnte als amorpher,

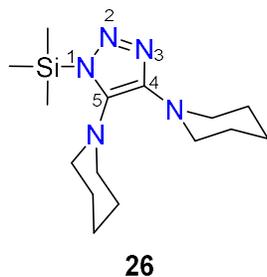
beiger Feststoff erhalten werden (24 mg, 67.1 μmol, 43%).

<sup>1</sup>H-NMR (400.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.10–1.24 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.42–1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.60–1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, Mes), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, Mes), 2.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.41 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.41 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 6.65–6.72 (m, 2H, CH, Mes) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 17.8 (CH<sub>3</sub>, Mes), 21.03 (CH<sub>3</sub>, Mes), 24.2 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 24.7 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.6 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 50.8 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 53.6 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 129.2 (CH, Mes), 134.4 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>-Mes), 136.1 (C<sub>q</sub>, C(CH<sub>3</sub>), Mes), 139.0 (C<sub>q</sub>, C(CH<sub>3</sub>), Mes), 146.9 (C<sub>q</sub>, 4,5-Triazol) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>) = ber.: 353.2574, gef.: 353.2570.

#### 5.4.1.13 Darstellung des 1-Trimethylsilyl-4,5-dipiperidyl-1,2,3-triazols (**26**)

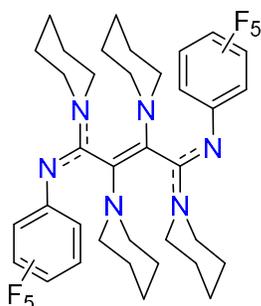


Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156 μmol, 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von Trimethylsilylazid (**24**) (18 mg, 156 μmol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für vierzehn Tage auf 80 °C erhitzt. Ein quantitativer Umsatz zu Verbindung **26** wurde mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.07$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38–1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.45–1.54 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.63–1.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.80 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.41$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.99 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.41$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.09–3.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.25–3.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.21$  ( $\text{CH}_3$ , TMS), 25.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.7 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.2 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.3 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 50.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.8 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 54.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 55.2 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 158.5 ( $\text{C}_q$ , 4,5-Triazol) ppm.

#### 5.4.1.14 Darstellung des Dimers **28**



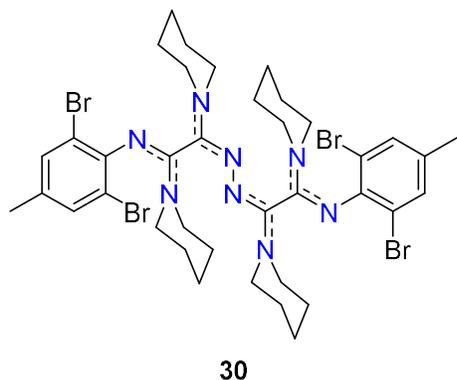
**28**

Zu einer Benzollösung (3 mL) von Acetylen **1** (30.0 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (2 mL) von Azidoperfluorbenzol (**27**) (33.0 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Waschen des Rückstandes mit Pentan konnte Verbindung **28** in Form blassgelber Kristalle erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von Dimer **28** bei  $-30$  °C erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.08$ –1.42 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.53–2.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.96–3.06 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.06–3.21 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.21–3.34 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.73–3.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -169.7$  (m, 1F,  $p\text{-CF}_{\text{Aryl}}$ ),  $-166.5$  (m, 2F,  $m,m\text{-CF}_{\text{Aryl}}$ ),  $-150.0$  (m, 2F,  $o,o\text{-CF}_{\text{Aryl}}$ ) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{F}_{10}\text{N}_6^+$ ) = ber.: 746.3149, gef.: 746.3157.

5.4.1.15 Darstellung des Azins **30**

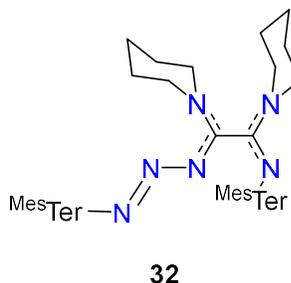
Zu einer Benzollösung (4 mL) von Acetylen **1** (80 mg, 415  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine äquimolare Benzollösung (3 mL) von 1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol (**29**) (120 mg, 415  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebene Rückstand mit Pentan (5 x 3 mL) gewaschen.

Verbindung **30** konnte in Form eines amorphen, gelben Feststoffes erhalten werden (128 mg, 136  $\mu\text{mol}$ , 33%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung von Azin **30** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.83–1.04 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.09–1.28 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.31–1.46 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.52–1.65 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ , 2,3,4,5,6-Pip), 1.71 (br s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.75–1.79 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.80–2.93 (m, 1H,  $\text{CH}_2$  2,6-Pip), 2.95–3.01 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.16–3.35 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.38–3.58 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 7.10 (s, 1H, CH, Aryl), 7.13 (s, 1H, CH, Aryl), 7.19 (s, 1H, CH, Aryl), 7.22 (s, 1H, CH, Aryl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.9 ( $\text{CH}_3$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.6 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 50.2 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 54.0 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 54.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 55.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 113.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoBr}}$ ), 114.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoBr}}$ ), 116.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoN}}$ ), 128.3 (CH, Aryl), 131.9 (CH, Aryl), 132.7 (CH, Aryl), 133.2 (CH, Aryl), 136.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoCH}_3}$ ), 150.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoCH}_3}$ ), 165.9 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{N}_2\text{C}_2\text{N}_2$ ), 167.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{N}_2\text{C}_2\text{N}_2$ ) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{N}_8^+$ ) = ber.: 938.0846, gef.: 938.0832.

5.4.1.16 Darstellung des Triazens **32**

Zu einer Toluollösung (1 mL) von Acetylen **1** (16 mg, 83.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Toluollösung (2 mL) von *m*-Termesitylazid (**31**) (60 mg, 166  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbliebene Rückstand in deuteriertem Benzol gelöst um Verbindung **32** analysenrein zu erhalten. Für die

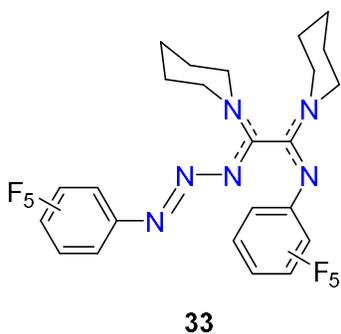
Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Einengen einer gesättigten Toluollösung von Triazen **32** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.92\text{--}1.04$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.11–1.19 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.35–1.37 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , 4-Mes), 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , 2,6-Mes), 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , 4-Mes), 2.17–2.20 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ , 2,6-Mes), 2.22–2.23 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ , 2,6-Mes), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , 4-Mes), 2.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , 4-Mes), 2.52 (br s, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , 4-Mes), 2.90–3.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 6.70 (s, 1H, CH, Ter), 6.71 (s, 1H, CH, Ter), 6.76 (s, 1H, CH, Ter), 6.82 (s, 1H, CH, Ter), 6.86–6.90 (m, 3H, CH, Ter), 6.90–6.92 (m, 1H, CH, Ter), 6.95–6.98 (m, 1H, CH, Ter), 6.99–7.02 (m, 1H, CH, Ter), 7.03 (s, 1H, CH, Ter), 7.05 (s, 1H, CH, Ter), 7.06 (s, 1H, CH, Ter), 7.07–7.10 (m, 1H, CH, Ter) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 20.0$  ( $\text{CH}_3$ , Mes), 21.0 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 21.1 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 21.2 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 21.2 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 21.3 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 21.5 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 22.4 ( $\text{CH}_3$ , Mes), 24.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 46.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 55.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 120.9 (CH, Ter), 124.5 (CH, Ter), 127.4 (CH, Ter), 127.8 (CH, Ter), 128.3 (CH, Ter), 128.4 (CH, Ter), 128.5 (CH, Ter), 128.7 (CH, Ter), 128.9 (CH, Ter), 129.1 (CH, Ter), 129.2 (CH, Ter), 129.9 (CH, Ter), 131.3 (CH, Ter), 131.9 (CH, Ter), 144.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoN}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{ipsoN}_3}$ ), 153.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 166.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ppm. Hinweis: Aufgrund der Überlagerung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale konnten nicht alle quartären Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{N}_6^+$ ) = ber.: 874.5656, gef.: 874.5631.

#### 5.4.1.17 Darstellung des Triazens **33**



Zu einer Benzollösung (3 mL) von Acetylen **1** (30.0 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (2 mL) von Azidoperfluorbenzol (**27**) (66.0 mg, 312  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und Waschen des Rückstandes mit Pentan konnte Triazen **33** in Form eines amorphen, gelben Feststoffes erhalten werden (59.0 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 65%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.04\text{--}1.17$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.19–1.47 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.77–2.86 (m, 1H, axiale  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.98–3.10 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip),

3.25–3.35 (m, 1H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.50–3.61 (m, 1H, axiale  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.84–3.92 (m, 1H, äquatoriale  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.92–3.99 (m, 1H, äquatoriale  $CH_2$ , 2,6-Pip) ppm.

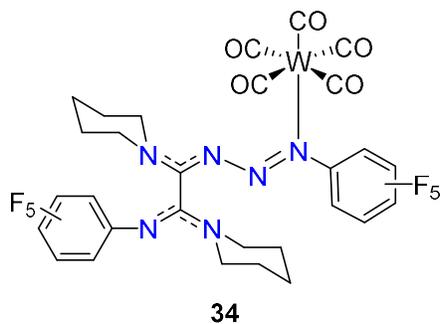
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 23.7 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 24.4 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 25.3 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 26.3 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 26.6 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 43.7 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 45.8 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 48.6 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 49.2 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 136.6 (CF,  $C_6F_5$ ), 138.2 (CF,  $C_6F_5$ ), 139.7 (CF,  $C_6F_5$ ), 140.8 (CF,  $C_6F_5$ ), 141.6 (CF,  $C_6F_5$ ), 155.4 ( $C_q$ , NCN), 166.4 ( $C_q$ , NCN) ppm. Hinweis: Aufgrund von Linienverbreiterung konnten die quartären *ipso*- $C_{Aryl}$  nicht detektiert werden.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -165.1 (m, 3F, *m,p,m*- $CF_{Aryl}$ ), -163.8 (m, 2F, *m,m*- $CF_{Aryl}$ ), -157.7 (t,  $^3J_{F,F}$  = 21.4 Hz, 1F, *p*- $CF_{Aryl}$ ), -151.3 (d,  $^3J_{F,F}$  = 28.0 Hz, 2F, *o,o*- $CF_{Aryl}$ ), -150.8 (d,  $^3J_{F,F}$  = 28.0 Hz, 2F, *o,o*- $CF_{Aryl}$ ) ppm.

HRMS (LIFDI):  $m/z$  ( $C_{24}H_{20}F_{10}N_6^+$ ) = ber.: 582.1584, gef.: 582.1577.

Elementaranalyse ber. für  $C_{24}H_{20}F_{10}N_6$ : C: 49.49, H: 3.46, N: 14.43; gef.: C: 50.22, H: 3.60, N: 14.21.

#### 5.4.1.18 Darstellung des Wolframcarbonylkomplex **34**



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Triazen **33** (20 mg, 34.4  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wurde Wolframhexacarbonyl [ $W(CO)_6$ ] (12 mg, 34.4  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* vollständig entfernt und der Rückstand mit Pentan (4 x 1 mL) gewaschen. Verbindung **34** konnte in Form eines roten, amorphen

Feststoffes erhalten werden (13 mg, 12.7  $\mu$ mol, 37%). Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von Komplex **34** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.99–1.07 (m, 2H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 1.08–1.15 (m, 6H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 1.16–1.25 (m, 4H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 2.70–2.80 (m, 2H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 2.80–2.90 (m, 2H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.23–3.26 (m, 1H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.32–3.41 (m, 1H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 3.43–3.51 (m, 1H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 4.26–4.28 (m, 1H,  $CH_2$ , 2,6-Pip) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.3$  ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.6 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.3 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.6 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 44.1 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 47.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 48.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 138.1 (CF,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 138.3 (CF,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 140.7 (CF,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 140.8 (CF,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 153.1 ( $\text{C}_q$ , NCN), 164.8 ( $\text{C}_q$ , NCN), 191.8 (CO), 198.9 (CO), 205.2 (CO) ppm.

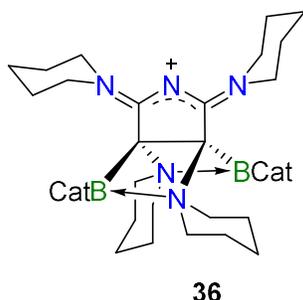
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -164.3$  (m, 3F,  $\text{CF}_{\text{Aryl}}$ ),  $-163.6$  (m, 2F,  $\text{CF}_{\text{Aryl}}$ ),  $-154.8$  (m, 2F,  $\text{CF}_{\text{Aryl}}$ ),  $-151.7$  (m, 3F,  $\text{CF}_{\text{Aryl}}$ ) ppm.

HRMS (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{O}_5\text{W}^+$ ) = ber.: 906.0839, gef.: 906.0831.

FT-IR (Lösung, Benzol): 2186 (m,  $\tilde{\nu}$   $\text{N}_3$ ), 2023 (m,  $\tilde{\nu}$  CO), 1974 (s,  $\tilde{\nu}$  CO), 1928 (s,  $\tilde{\nu}$  CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV-Vis (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 449$  nm (Schulter bei 344 nm).

#### 5.4.1.19 Darstellung des Pyrrolidiniumsalzes **36**



Zu einer Benzollösung (7 mL) von Acetylen **1** (60 mg, 312  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (3 mL) von Catecholborylazid (**35**) (50 mg, 312  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Benzollösung mit Pentan (3 mL) versetzt und die Bildung

eines Niederschlags konnte beobachtet werden. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurde ein Abscheiden eines roten Öls beobachtet und die überstehende Lösung abdekantiert. Anschließend wurde das verbleibende Öl *in vacuo* getrocknet und nach Waschen mit Pentan (2 x 3 mL) konnte Verbindung **36** als roter, amorpher Feststoff isoliert werden (50 mg, 57.9  $\mu\text{mol}$ , 19%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Pentandiffusion in eine gesättigte THF-Lösung von Verbindung **36** erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.12$  (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.20–1.26 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.26–1.31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.36 (br s, 12H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.74–2.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.43–3.52 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.70–3.78 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.81–3.89 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.92 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.04 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 6.75–6.78 (m, 2H, CH, 2,5-BCat $_2^-$ ), 6.79–6.81 (m, 4H, CH, 2,5-BCat), 6.89–6.93 (m, 4H, CH, 3,4-BCat), 6.97–6.99 (m, 2H, CH, 3,4-BCat $_2^-$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 23.2 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.6 ( $\text{CH}_2$ , 4-Pip, Pyrrolidinium), 25.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.2 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,5-Pip, Pyrrolidinium), 47.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 47.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 51.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 51.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 52.5 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 108.6 (CH, 3,4-BCat), 117.8 (CH, 2,5-BCat), 111.8 (CH, 3,4-BCat $_2^-$ ), 121.9 (CH, 2,5-BCat $_2^-$ ), 153.5 ( $\text{C}_q$ , 1,2-BCat), 161.5 ( $\text{C}_q$ , 3,4-Pyrrolidinium), 169.4 ( $\text{C}_q$ , 2,5-Pyrrolidinium) ppm.

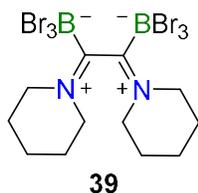
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 10.0 (BCat $_2^-$ ), 15.4 (N $\rightarrow$ BCat) ppm.

HRMS (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_5\text{O}_4^+$ ) = ber.: 636.3887, gef.: 636.3890.

UV-Vis (DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  = 349, 281 nm.

## 5.4.2 Darstellungen von Boranverbindungen

### 5.4.2.1 Darstellung des Bis(tribromboran)addukts **39**



Zu einer Hexanlösung (5 mL) von Acetylen **1** (100 mg, 520  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Hexanlösung von Tribromboran (**37**) (130 mg, 0.50 mL, 1.20 mmol, 2.40 M, 2.10 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben, woraufhin sich ein farbloser Feststoff bildete. Die überschüssige Reaktionslösung wurde vom Feststoff abgetrennt, dieser mit Pentan gewaschen (5 x 3 mL) und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **39** konnte als amorpher Feststoff erhalten werden (292 mg, 421  $\mu\text{mol}$ , 81%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung von Bisaddukt **39** bei  $-30$  °C erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 1.33–1.50 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.79–1.93 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.06–2.21 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 3.44–3.50 (m, 2H, axiale  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.67–3.74 (m, 2H, axiale  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.97–4.10 (m, 2H, äquatoriale  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.86–4.98 (m, 2H, äquatoriale  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  = 18.2 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 21.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 22.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 53.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 57.4 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 241.7 (br s,  $\text{C}_q$ ) ppm.

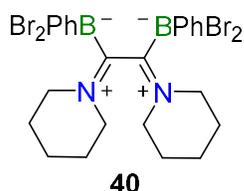
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ):  $\delta$  =  $-15.1$  ppm.

**HRMS** (ASAP):  $m/z$  ( $C_{12}H_{20}B_2Br_6N_2^-$ ) = ber.: 693.6857, gef.: 693.6858.

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda_{max}$  = 362 nm.

**CV** (MeCN, 0.1 M  $[Bu_4N][PF_6]$ ):  $E_{pa}$  = 0.5, 0.29 V;  $E_{pc}$  = -1.12 V.

#### 5.4.2.2 Darstellung des Bis(phenyldibromboran)addukts **40**



Zu einer Hexanlösung (7 mL) von Acetylen **1** (100 mg, 520  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wurde Phenyldibromboran (**38**) (307 mg, 1.24 mmol, 2.40 Äq.) in Hexan (4 mL) bei Raumtemperatur zugegeben, woraufhin sich eine Suspension bildete. Die Suspension wurde für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die überschüssige Lösung vom Feststoff abgetrennt und dieser mit Pentan gewaschen (5 x 3 mL). Unter vermindertem Druck wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Verbindung **40** konnte als beiger Feststoff erhalten werden (332 mg, 483  $\mu$ mol, 93%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung von Bisaddukt **40** bei -30 °C erhalten werden.

**$^1H$ -NMR** (400.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1.76–1.95 (m, 7H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 1.99–2.08 (m, 3H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 2.32–2.51 (m, 2H,  $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 4.11–4.36 (m, 4H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 4.36–4.61 (m, 4H,  $CH_2$ , 2,6-Pip), 7.15–7.46 (m, 10H, CH, Aryl) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 22.8 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 25.8 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 27.3 ( $CH_2$ , 3,4,5-Pip), 59.2 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 62.8 ( $CH_2$ , 2,6-Pip), 127.5 (CH, Aryl), 135.3 (CH, Aryl) ppm.

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -3.1 ppm.

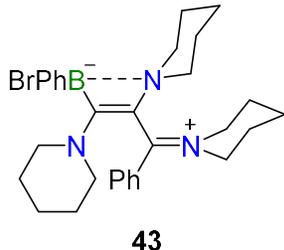
**HRMS** (ASAP):  $m/z$  ( $C_{24}H_{30}B_2Br_4N_2^-$ ) = ber.: 686.9215, gef.: 686.9232.

**UV/VIS** (DCM):  $\lambda_{max}$  = 379 nm.

**CV** (MeCN, 0.1 M  $[Bu_4N][PF_6]$ ):  $E_{pa}$  = 0.56, 0.30 V;  $E_{pc}$  = -1.25 V.

**Elementaranalyse** ber. für  $C_{24}H_{30}B_2Br_4N_2$ : C: 41.91, H: 4.40, N: 4.07, gef.: C: 42.77, H: 4.65, N: 4.12.



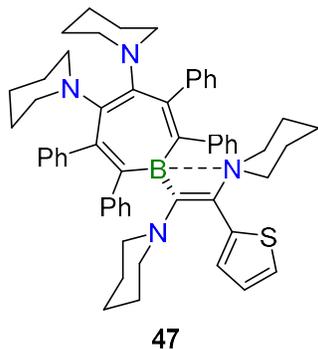
5.4.2.4 Reduktion von **40** mit  $\text{KC}_8$ 

Verbindung **40** (20 mg, 29.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{KC}_8$  (16 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äq.) wurden als Feststoffe vorgelegt und anschließend in Toluol suspendiert. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend alle festen Bestandteile abgetrennt. Von der Reaktionslösung wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Einengen einer gesättigten Toluollösung von der reduzierten Spezies **43** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.87\text{--}1.05$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.15–1.41 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.24–3.05 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.19–3.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 4.73–4.95 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 7.04–7.08 (m, 2H, CH, Aryl), 7.31–7.41 (m, 5H, CH, Aryl), 7.76–7.90 (m, 1H, CH, Aryl), 8.00–8.15 (m, 2H, CH, Aryl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.0$  ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{BBrN}_3^+$ ) = ber.: 532.2602, gef.: 532.2601.

5.4.2.5 Darstellung des Borepins **47**

Zu einer Toluollösung (5 mL) von *B*-Thienyl-tetraphenylborol (120 mg, 228  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Toluollösung (5 mL) von Acetylen **1** (118 mg, 613  $\mu\text{mol}$ , 2.60 Äq.) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 16 h bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene rote Öl wurde mit Pentan (3 mL) versetzt. Der entstandene beige Feststoff wurde von der Pentanlösung abdekantiert und anschließend mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen. Das Borepin **47** konnte als beiger, amorpher Feststoff isoliert werden (80.0 mg, 94.9  $\mu\text{mol}$ , 42%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.44\text{--}0.85$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 0.91–1.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.04–1.33 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.34–1.45 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.46–1.54 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 1.55–1.65 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 1.66–1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 2.38–2.48 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 2.50–2.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 2.73–2.82 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 2.82–2.93 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 2.93–3.11 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 3.11–3.53 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 3.53–3.67 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ,

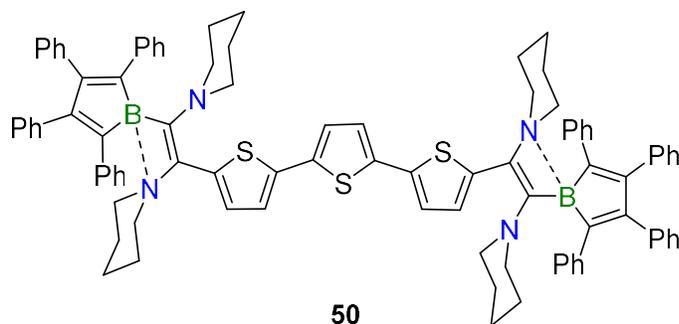
Pip), 3.67–3.92 (m, 1H, CH<sub>2</sub>, Pip), 3.92–4.06 (m, 1H, CH<sub>2</sub>, Pip), 6.86–6.97 (m, 1H, CH, Aryl), 6.97–7.14 (m, 5H, CH, Aryl), 7.14–7.39 (m, 13H, CH, Aryl), 7.41–7.46 (m, 1H, CH, Aryl), 7.65–7.73 (m, 3H, CH, Thiophen) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.6 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 23.7 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 24.4 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 25.5 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 25.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.2 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.6 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.7 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 49.2 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 51.6 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 52.7 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 113.2 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Thiophen), 115.9 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Aryl), 122.6 (CH, Aryl), 125.0 (CH, Aryl), 125.4 (CH, Aryl), 125.8 (CH, Aryl), 125.9 (CH, Aryl), 126.6 (CH, Aryl), 126.9 (CH, Aryl), 128.7 (CH, Aryl), 128.8 (CH, Aryl), 128.9 (CH, Aryl), 129.5 (CH, Aryl), 142.1 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Ph), 142.2 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Ph), 142.4 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Ph), 146.9 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Pip, Borepin), 148.7 (C<sub>q</sub>, C<sub>ipso</sub>Pip, Borepin), 172.4 (C<sub>q</sub>, *endo*-B–C=C), 184.7 (C<sub>q</sub>, C=C(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)(SC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –0.8 ppm.

**Elementaranalyse** ber. für C<sub>56</sub>H<sub>63</sub>BN<sub>4</sub>S: C: 80.36, H: 7.83, N: 6.69, S: 3.83; gef.: C: 79.20, H: 7.48, N: 6.32, S: 3.49.

#### 5.4.2.6 Darstellung des Bisboroladdukts **50**



Zu einer Benzolsuspension (10 mL) von Bis(borolyl)terthiophen **48** (200 mg, 204 μmol, 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (5 mL) von Acetylen **1** (78 mg, 409 μmol, 2.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Die erhaltene Reaktions-

lösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das erhaltene grüne Öl wurde mit Pentan (5 x 1 mL) gewaschen und das Bisboroladdukt **50** konnte als gelbgrüner, amorpher Feststoff isoliert werden (190 mg, 139 μmol, 68%).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.75–0.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 0.99–1.09 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.19–1.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.37 (br s, 5H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.40 (br s, 3H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.53–1.64 (m, 9H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 2.87–2.96 (m, 1H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 2.99–3.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.09–3.20 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.31–3.47 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.56–3.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 6.80–6.83 (m, 2H, CH, Thiophen), 6.83–6.85 (m,

4H, CH, Aryl), 6.92–6.95 (m, 6H, CH, Aryl), 6.99–7.05 (m, 12H, CH, Aryl), 7.06–7.10 (m, 5H, CH, Aryl), 7.19–7.21 (m, 7H, CH, Aryl), 7.31–7.35 (m, 6H, CH, Aryl), 7.35–7.38 (m, 4H, CH, Thiophen) ppm.

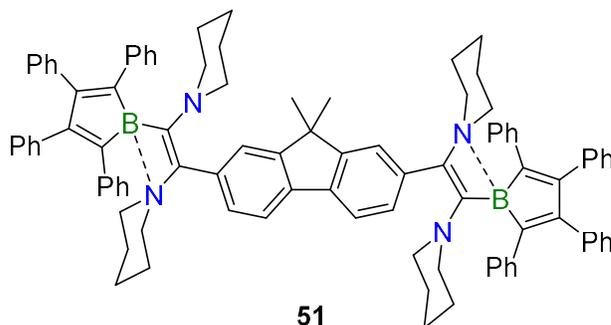
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 24.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.0 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.1 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 48.1 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 49.2 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 52.3 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 54.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 90.3 ( $\text{C}_q$ , Thiophen), 126.9 (CH, Aryl), 128.8 (CH, Aryl), 129.4 (CH, Aryl), 127.8 (CH, Aryl), 127.9 (CH, Aryl), 128.8 (CH, Aryl), 128.5 (CH, Aryl), 129.5 (CH, Aryl), 135.8 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{ipso}\text{Ph}$ ), 137.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{ipso}\text{Ph}$ ), 140.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{ipso}\text{Ph}$ ), 145.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{ipso}\text{Ph}$ ), 152.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{ipso}\text{Ph}$ ), 175.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{exo-B-C=C}$ ), 182.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{exo-B-C=C}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -2.8 ppm.

HRMS (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{92}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_3^+$ ) = ber.: 1365.6229, gef.: 1365.6219.

UV/VIS (DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  = 432 nm.

#### 5.4.2.7 Darstellung des Bisboroladdukts **51**



Zu einer Benzolsuspension (10 mL) von Bis(borolyl)dimethylfluoren **49** (200 mg, 216  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (5 mL) von Acetylen **1** (83 mg, 432  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 16 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Öl wurde mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und Bisboroladdukt **51** konnte als roter, amorpher Feststoff isoliert werden (190 mg, 144  $\mu\text{mol}$ , 67%).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.40 (br s, 6H,  $\text{CH}_3$ , Fluoren), 1.49–1.60 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip,  $\text{CH}_3$ ), 1.75–1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.87 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.02–3.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.34–3.36 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 6.68–6.77 (m, 8H, CH, Aryl), 6.80–6.90 (m, 16H, CH, Aryl), 7.04–7.16 (m, 16H, CH, Aryl), 7.30–7.42 (m, 6H, CH, Fluoren) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 23.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.3 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.8 ( $\text{CH}_3$ , Fluoren), 27.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 49.8 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 52.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 52.7 ( $\text{CH}_2$ ,

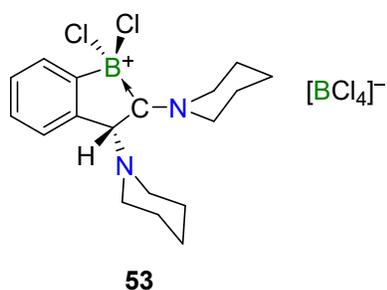
2,6-Pip), 54.6 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 68.3 (C<sub>q</sub>, Fluoren), 124.3 (CH, Aryl), 125.3 (CH, Aryl), 126.9 (CH, Aryl), 127.9 (CH, Aryl), 128.3 (CH, Fluoren), 128.8 (CH, Aryl), 129.2 (CH, Fluoren), 129.6 (CH, Aryl), 129.8 (CH, Fluoren), 132.1 (CH, Aryl), 152.8 (C<sub>q</sub>, *exo*-B-C=C), 168.3 (C<sub>q</sub>, *exo*-B-C=C) ppm. Hinweis: Aufgrund der Überlagerung der <sup>13</sup>C-NMR Signale konnten nicht alle quartären Kohlenstoffatome zugeordnet werden.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.2 ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C<sub>95</sub>H<sub>92</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>) = ber.: 1311.7536, gef.: 1311.7506.

UV/VIS (DCM): λ<sub>max</sub> = 382 nm (Schultern bei 319 und 298 nm).

#### 5.4.2.8 Darstellung des 1,2-Bis(piperidyl)-2*H*-benzoborolium-tetrachloroborats **53**



Zu einer -30 °C kalten Toluollösung (2 mL) von Acetylen **1** (30 mg, 156 μmol, 1.00 Äq.) wurde eine Toluollösung (3 mL) von *o*-Bis(dichloroboryl)benzol (**52**) (37 mg, 156 μmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt und die Toluollösung mit Hexan (1 mL) versetzt. Durch die Zugabe von Hexan bildete sich ein rotes Öl, welches von dem Toluol-Hexan-Gemisch abgetrennt werden konnte, und anschließend mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen wurde. Verbindung **53** konnte in Form eines roten Feststoffes erhalten werden (24 mg, 67.1 μmol, 43%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten 1,2-Difluorbenzollösung von Verbindung **53** bei -30 °C erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.70–1.83 (m, 6H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 1.84–1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 2.03–2.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 2.34 (s, 1H, CH, 2-BB<sup>+</sup>), 3.60–3.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.70–3.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.99–4.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip<sup>+</sup>), 4.96–5.13 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip<sup>+</sup>), 7.24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.64 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.28 Hz, 2H, CH, 4,5-BB<sup>+</sup>), 7.64 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.64 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.28 Hz, 2H, CH, 3,6-BB<sup>+</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 21.4 (CH, 2-BB<sup>+</sup>), 22.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.2 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 26.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 55.8 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip<sup>+</sup>), 59.9 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 125.6 (C<sub>q</sub>, Aryl),

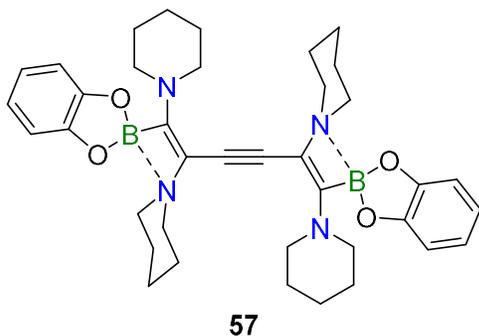
127.9 (CH, 4,5-Aryl), 128.6 (CH, 4,5-Aryl), 129.4 (CH, 3,6-Aryl), 131.1 (CH, 3,6-Aryl), 138.4 (C<sub>q</sub>, C<sub>BB</sub><sup>+</sup>-BCl<sub>2</sub>), 202.7 (C<sub>q</sub>, C→BCl<sub>2</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.6 (br s, C→BCl<sub>2</sub>), 6.9 (s, [BCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>BCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>) = ber.: 350.1482, gef.: 350.1473.

FT-IR (Festkörper): 2932 cm<sup>-1</sup> (m,  $\tilde{\nu}$  CH<sub>arom.</sub>), 2853 cm<sup>-1</sup> (m,  $\tilde{\nu}$  CH) cm<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2.9 Darstellung von Verbindung **57**



Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (37.5 mg, 195 μmol, 2.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (1 mL) von Bis(catecholboranyl)acetylen (**56**) (25 mg, 97.5 μmol, 1.00 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben und für 16 h auf 80 °C erhitzt. Die Benzollösung wurde vom entstandenen Feststoff abgetrennt. Nach Waschen mit Pentan (3 x 1 mL)

konnte Verbindung **57** erhalten werden (39 mg, 60.5 μmol, 62%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Chloroformlösung von Produkt **57** bei -30 °C erhalten.

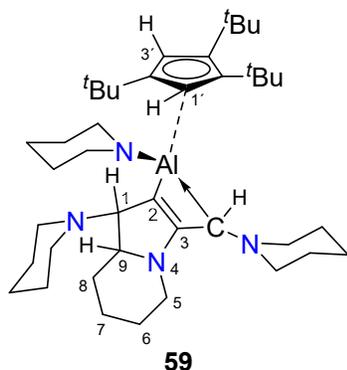
<sup>1</sup>H-NMR (400.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.47–1.60 (m, 24H, CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 3.10–3.35 (m, 12H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 3.42–3.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 6.50–6.85 (m, 4H, CH, 5,6-BCat), 6.86–6.95 (m, 4H, CH, 3,4-BCat) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.1 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 25.9 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 27.2 (CH<sub>2</sub>, 3,4,5-Pip), 45.4 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 49.8 (CH<sub>2</sub>, 2,6-Pip), 87.7 (C<sub>q</sub>, C≡C), 110.4 (CH, 5,6-BCat), 120.0 (CH, 3,4-BCat), 150.9 (C<sub>q</sub>, C=CN) ppm. Hinweis: Aufgrund der quadrupolaren Linienverbreiterung war es nicht möglich alle quartären <sup>13</sup>C-NMR Signale zu detektieren.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4 (s, BCat) ppm.

HRMS (LIFDI): m/z (C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>) = ber.: 646.3856, gef.: 646.3843.

## 5.4.3 Umsetzungen mit Aluminiumorganylen

5.4.3.1 Darstellung der Verbindung **59**

Zu einer Hexanlösung (1 mL) von Acetylen **1** (40.0 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) wurde  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$  (**58**) (24.0 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) bei Raumtemperatur zugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der verbliebene Rückstand mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Es konnte Verbindung **59** in Form eines gelblichen, amorphen Feststoffes erhalten werden (35 mg, 54.2  $\mu\text{mol}$ , 52%). Für die

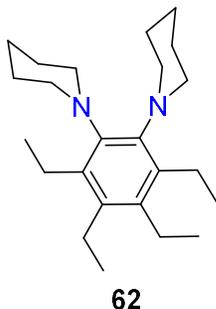
Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung von Verbindung **59** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (br s, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 1.50 (br s, 18H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 1.62–1.69 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.70–1.80 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.82–1.99 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.36 (br s, 2H,  $\text{CH}$ , Indolizidin), 2.66–2.71 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 2,3,4,5,6-Pip), 2.78–2.86 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 2,3,4,5,6-Pip), 3.58–3.71 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.74–3.88 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 5.30 (s, 1H,  $\text{CH}$ ,  $\text{AlC}_3\text{H}$ ), 7.17–7.20 (m, 2H,  $\text{CH}$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.6$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 23.5 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 23.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.3 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.5 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.5 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 49.7 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 50.0 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 51.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 52.5 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 68.1 ( $\text{CH}$ ,  $\text{AlC}_3\text{H}$ ), 118.2 ( $\text{C}_q$ , 2,5- $\text{Cp}^{3t}$ ), 125.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 128.5 ( $\text{CH}$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 129.2 ( $\text{CH}$ ,  $\text{Cp}^{3t}$ ), 135.5 ( $\text{C}_q$ , 3-Indolizidin), 168.5 ( $\text{C}_q$ , 2-Indolizidin) ppm.

Hinweis: Es konnte kein Signal im  $^{27}\text{Al-NMR}$  Spektrum von **59** detektiert werden. Dies ist auf die niedrige Symmetrie am Aluminiumzentrum zurückzuführen.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{AlN}_4^+$ ) = ber.: 645.5366, gef.: 645.5359.

5.4.3.2 Darstellung des Benzolderivats **62**

Zu einer Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (14.0 mg, 70  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (2 mL) von  $\text{Cp}^{3f}$ -Aluminol (**61**) (30.0 mg, 70.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen. Durch den Waschvorgang konnte durch die Reaktion entstandenes  $\text{Cp}^{3f}\text{Al(I)}$  (**58**) entfernt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch eine Diffusion von

Pentan in eine gesättigte THF-Lösung des Benzolderivats **62** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

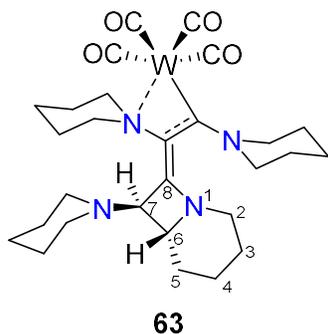
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.15 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.31 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ , Et), 1.28 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.31 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ , Et), 1.40–1.48 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.68–1.76 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 2.67 (q,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.47 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ , Et), 2.88 (q,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.36 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ , Et), 3.04–3.09 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.26–3.32 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 16.5 ( $\text{CH}_3$ , Et), 16.9 ( $\text{CH}_3$ , Et), 22.4 ( $\text{CH}_2$ , Et), 25.3 ( $\text{CH}_2$ , Et), 27.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 52.9 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 139.4 ( $\text{C}_q$ , C(Et)), 141.8 ( $\text{C}_q$ , C(Et)), 149.2 ( $\text{C}_q$ , C(Pip)) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2^+$ ) = ber.: 356.3186, gef.: 356.3173.

Die gemessenen NMR-spektroskopischen Daten von  $\text{Cp}^{3f}\text{Al(I)}$  (**58**) stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.<sup>[194]</sup>

## 5.4.4 Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen

5.4.4.1 Darstellung des Wolframkomplexes **63**

Eine Benzollösung (1 mL) von Acetylen **1** (40 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) wurde mit  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  (37 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) für 16 h bestrahlt. Der entstandene Feststoff wurde von der Reaktionslösung abgetrennt und dieser unter vermindertem Druck getrocknet. Verbindung **63** konnte als roter Feststoff erhalten werden (30 mg, 44.1  $\mu\text{mol}$ , 42%). Geeignete Einkristalle

für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von Komplex **63** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.64$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$  Hz, 1H, CH, 6-Bicyclus), 1.17–1.28 (m, 7H,  $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 1.29–1.50 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ , Pip), 1.52–1.65 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 2.63 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.06$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ , 5-Bicyclus), 2.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.80$  Hz, 1H, CH, 7-Bicyclus), 3.25–3.31 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.33–3.43 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.50–3.57 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 3.73–3.84 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip) ppm.

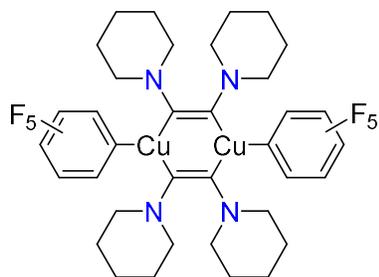
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.0$  (CH, 6-Bicyclus), 23.8 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 24.4 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 25.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 26.7 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 27.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 28.9 ( $\text{CH}_2$ , 3,4,5-Pip), 33.4 (CH, 7-Bicyclus), 48.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 53.0 ( $\text{CH}_2$ , 5-Bicyclus), 49.4 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 51.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 54.0 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 58.3 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 75.6 ( $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip), 104.4 ( $\text{C}_q$ , 8-Bicyclus), 140.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{NC}=\text{C}$ ), 181.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}-\text{W}(\text{CO})_4$ ), 191.2 ( $\text{C}_q$ , CO), 202.3 ( $\text{C}_q$ , CO) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{W}^+$ ) = ber.: 680.2553, gef.: 680.2552.

**FT-IR** (Lösung, Benzol):  $1975\text{ cm}^{-1}$  (s,  $\tilde{\nu}$  CO),  $1908\text{ cm}^{-1}$  (s,  $\tilde{\nu}$  CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV-VIS** (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 344, 395\text{ nm}$ .

#### 5.4.4.2 Darstellung des $\sigma$ -Kupferkomplexes **65**



**65**

Zu einer Benzollösung (5 mL) von Acetylen **1** (223 mg, 1.17 mmol, 4.00 Äq.) wurde eine Benzollösung (5 mL) von  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$  (**64**) (67 mg, 293  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde von dem ausgefallenen Feststoff abdekantiert und dieser mit Pentan (5 x 2 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo*

entfernt und Verbindung **65** konnte in Form eines roten, amorphen Feststoffes isoliert werden (124 mg, 147  $\mu\text{mol}$ , 50%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von Komplex **65** erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.11$ – $1.20$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , 4-Pip), 1.30– $1.40$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , 3,5-Pip), 3.01 (br s, 8H,  $\text{CH}_2$ , 2,6-Pip) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -110.9$  (s, 2F),  $-160.3$  (br s, 1F),  $-161.9$  (s, 2F) ppm.

**HRMS** (LIFDI):  $m/z$  ( $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{F}_{10}\text{N}_4^+ + \text{Cu}$ ) = ber.: 909.0958, gef.: 909.0934.



## 6 Anhang

## 6.1 Verbindungsübersicht

<b>I</b>	1,3-Diphenyl-2-(trichlormethyl)imidazolidin		
<b>II</b>	SIPh	<b>XXVI</b>	cAAC <sup>Me</sup> →B(Dur)Cl
<b>III</b>	(SIPh) <sub>2</sub>	<b>XXVII</b>	cAAC <sup>Me</sup> →AlCl <sub>2</sub> ←cAAC <sup>Me</sup>
<b>IV</b>	lAd	<b>XXVIII</b>	cAAC <sup>Et</sup> (C <sub>5</sub> NF <sub>4</sub> )
<b>V</b>	<i>i</i> Pr	<b>XXIX</b>	cAAC <sup>Me</sup> PPh <sub>2</sub>
<b>VI</b>	lDip	<b>XXX</b>	cAAC <sup>Cy</sup>
<b>VII</b>	SlDip	<b>XXXI</b>	cAAC <sup>Cy</sup> (H)(H)
<b>VIII</b>	cAAC <sup>Me</sup>	<b>XXXII</b>	cAAC <sup>Cy</sup> (H)(NH <sub>2</sub> )
<b>IX</b>	( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C (aDC)	<b>XXXIII</b>	cAAC <sup>Me</sup> (H)(Tol)
<b>X</b>	<i>Grubbs I</i>	<b>XXXIV</b>	cAAC <sup>Me</sup> (F)(R); R = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ( <b>a</b> ), C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ( <b>b</b> ), C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -CF <sub>3</sub> ( <b>c</b> ), C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N ( <b>d</b> )
<b>XI</b>	<i>Grubbs II</i>	<b>XXXV</b>	cAAC <sup>Me</sup> (Bpin)(R); R = Ph ( <b>a</b> ), Tol ( <b>b</b> ), C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -OMe ( <b>c</b> )
<b>XII</b>	<i>Hoveyda-Grubbs II</i>	<b>XXXVI</b>	DurBCl <sub>2</sub>
<b>XIII</b>	cAAC <sup>Me</sup> -HG II	<b>XXXVII</b>	( <i>i</i> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C→BCl <sub>2</sub> Dur
<b>XIV</b>	cAAC <sup>Me*</sup> -HG II	<b>XXXVIII</b>	2-Duryl-1,2-azaboretidin
<b>XV</b>	cAAC <sup>Cy</sup> -HG II	<b>XXXIX</b>	Ph <sub>2</sub> C–O(TMS)(Li(THF) <sub>3</sub> )
<b>XVI</b>	(lMe) <sub>2</sub> C	<b>XL</b>	Cl <sub>2</sub> (H)C–Li(Py) <sub>3</sub>
<b>XVII</b>	cAAC <sup>Me</sup> <sub>2</sub> Be	<b>XLI</b>	Li/Cl-Carbenoid
<b>XVIII</b>	lDip <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	<b>XLII</b>	1,1-Dibromo-2,2-di(amino)ethen
<b>XIX</b>	lDip <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	<b>XLIII</b>	1-Br-2-Li-2,2-di(amino)ethen
<b>XX</b>	cAAC <sup>Cy</sup> <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	<b>XLIV</b>	2,2-Bis(amino)ethen-carbenoid
<b>XXI</b>	cAAC <sup>Cy</sup> <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	<b>XLV</b>	1,2-Bis(amino)acetylen
<b>XXII</b>	lDip <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	<b>XLVI</b>	Bis(dimethylamino)acetylen
<b>XXIII</b>	cAAC <sup>Me</sup> <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	<b>XLVII</b>	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]
<b>XXIV</b>	lMe→BMes <sub>2</sub>	<b>XLVIII</b>	[( <i>η</i> <sup>2</sup> -Me <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> ]
<b>XXV</b>	<i>i</i> Bu→BR <sub>2</sub> ; R = Ph ( <b>a</b> ), <i>p</i> -Tolyl ( <b>b</b> ), <i>p</i> -CF <sub>3</sub> -Ph ( <b>c</b> )	<b>XLIX</b>	[M(L)(CO) <sub>5</sub> ]; M = Cr, L = COE ( <b>a</b> ), M = W, L = THF ( <b>b</b> )

<b>L</b>	$[(\text{PipC}_2\text{Pip})(\text{M}(\text{CO})_5)_2]$ ; M = Cr ( <b>a</b> ), W ( <b>b</b> )	<b>LXXVIII</b>	$(\text{TMP})\text{B}\equiv\text{N}\text{Ter}$
<b>LI</b>	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	<b>LXXIX</b>	$(\text{Pip})(\text{TMP})\text{BC}(\text{Pip})\text{CN}\text{Ter}$
<b>LII</b>	$[(\text{PipC}_2\text{Pip})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$	<b>LXXX</b>	$[\text{Cu}]$
<b>LIII</b>	$[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$	<b>LXXXI</b>	$\pi$ -Komplex
<b>LIV</b>	$[(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PipC}_2\text{Pip})\text{Pd}(\text{Cl})_2]$	<b>LXXXII</b>	Cu(I)-Acetylid-Komplex
<b>LV</b>	$[(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PipC}_2\text{Pip})\text{Pd}(\text{Cl})_2]_2$	<b>LXXXIII</b>	Cu-Acetylid-Azid-Komplex I
<b>LVI</b>	$[\text{Cp}_2\text{M}(\text{btmsa})]$ , M = Ti ( <b>a</b> ), Zr ( <b>b</b> )	<b>LXXXIV</b>	Cu-Acetylid-Azid-Komplex II
<b>LVII</b>	$[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PipC}_2\text{Pip})_2]$ ; M = Ti ( <b>a</b> ), Zr ( <b>b</b> )	<b>LXXXV</b>	Triazol-Cu-Derivat
<b>LVIII</b>	$[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]$ ; M = Ti ( <b>a</b> ), Zr ( <b>b</b> )	<b>LXXXVI</b>	1,4-disubstituiertes 1,2,3-Triazol
<b>LIX</b>	$[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^2\text{-PipC}_2\text{Pip})]$ ; M = Ti ( <b>a</b> ), Zr ( <b>b</b> )	<b>LXXXVII</b>	$(\text{SiMe})_2$
<b>LX</b>	$[\text{Cp}^*\text{Zr}(\eta^1\text{-PipC}_2\text{Pip})(\text{H})]$	<b>LXXXVIII</b>	$[\text{cis-Cr}(\text{CO})_4(\text{SiMe})_2]$
<b>LXI</b>	$[(\text{PipC}_2\text{Pip})_2\text{SnMe}_2\text{Cl}_2]$	<b>LXXXIX</b>	$\text{Cp}^{3t}\text{Al}\rightarrow\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
<b>LXII</b>	$[(\text{PipC}_2\text{Pip})_2\text{SnCl}_2]$	<b>XC</b>	$\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{PhBAICp}^{3t}$
<b>LXIII</b>	$[(\text{PipC}_2\text{Pip})_2\text{GeCl}_2]$	<b>XC I</b>	<i>anti</i> -1,2-Dialuminierung von <b>1</b>
<b>LXV</b>	$\text{PhBCl}_2$	<b>XCII</b>	$[\text{Pt}_2(\text{nbe})_2(\text{dmpm})_2]$
<b>LXVI</b>	$(\text{PhBCl}_2)_2(\text{PipC}_2\text{Pip})$	<b>XCIII</b>	$[\text{Pt}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{Pip}_2)_2(\text{dmpm})_2]$
<b>LXVII</b>	$\text{BPh}_3$	<b>XCIV</b>	$[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$
<b>LXVIII</b>	Z-1-BPh <sub>2</sub> -2-Ph-1,2-Bispiperidylethen	<b>XC V</b>	rhodiumstabilisiertes Cyclobutadien-derivat von <b>1</b>
<b>LXIX</b>	<i>E</i> -1-BPh <sub>2</sub> -2-Ph-1,2-Bispiperidylethen	<b>XCVI</b>	Benzolderivat von <b>1</b>
<b>LXX</b>	Z-1-(IMe)BPh <sub>2</sub> -2-Ph-1,2-Bispiperidylethen	<b>XC VII</b>	1,2-Bis(CF <sub>3</sub> )-1-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -2-Cu-C <sub>2</sub>
<b>LXXI</b>	B <sub>2</sub> R <sub>2</sub> , R = Cat ( <b>a</b> ), CIMes ( <b>b</b> ), CIDur ( <b>c</b> ), Mes <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> ( <b>d</b> )	<b>XC VIII</b>	B <sub>2</sub> Dur <sub>2</sub> IMe <sub>2</sub> -CuCl
<b>LXXII</b>	Z-1,2-BR <sub>2</sub> -1,2-Bispiperidylethen	<b>XC IX</b>	B <sub>2</sub> Dipp <sub>2</sub> -(CuC <sub>2</sub> TMS) <sub>2</sub>
<b>LXXIII</b>	$[(\text{BCat})\text{C}_2(\text{Pip})_2]_2$		
<b>LXXIV</b>	<i>E</i> -1,2-Di-(BCIMes)-1,2-Bispiperidylethen		
<b>LXXV</b>	<i>E</i> -1,2-Di-(BCIDur)-1,2-Bispiperidylethen		
<b>LXXVI</b>	<i>E</i> -1-BF <sub>2</sub> -2-BMes <sub>2</sub> -1,2-Bispiperidylethen		
<b>LXXVII</b>	1-BMes <sub>2</sub> -2,3-Pip,Pip-4-BF <sub>2</sub> -4-Pip-5-Pipborol		

---

1	1,2-Bis(piperidyl)acetylen
2	Phenylazid
3	<i>m</i> -Terphenylazid
4	<i>o</i> -Tolylazid
5	4-Fluorphenylazid
6	4-Trifluormethylphenylazid
7	2-Trifluormethyl-4-fluorphenylazid
8	4-Cyanophenylazid
9	4-Nitrophenylazid
10	4-Methoxyphenylazid
11	4-Dimethylaminophenylazid
12	2,3-Dipiperidyl-3 <i>H</i> -indol
13	2,3-Dipiperidyl-3,7-diphenylindol
14	2,3-Dipiperidyl-7-methyl-3 <i>H</i> -indol
15	2,3-Dipiperidyl-5-fluor-3 <i>H</i> -indol
16	2,3-Dipiperidyl-5-trifluormethyl-3 <i>H</i> -indol
17	2,3-Dipiperidyl-5-fluor-7-trifluormethyl-3 <i>H</i> -indol
18	2,3-Dipiperidyl-5-cyano-3 <i>H</i> -indol
19	2,3-Dipiperidyl-5-nitro-3 <i>H</i> -indol
20	2,3-Dipiperidyl-5-methoxy-3 <i>H</i> -indol
21	2,3-Dipiperidyl-5-dimethylamino-3 <i>H</i> -indol
22	1-(4-Dimethylaminophenyl)-4,5-dipiperidyl-1,2,3-triazol
23	Mesitylazid
24	Trimethylsilylazid
25	1-Mesityl-4,5-dipiperidyl-1,2,3-triazol
26	1-Trimethylsilyl-4,5-dipiperidyl-1,2,3-triazol
27	Azidoperfluorbenzol
28	<i>N,N</i> -Di(Ter <sup>Ph</sup> )-1,2,3,4-tetra(piperidyl)-but-2-en-1,4-diimin
29	1,3-Dibromo-2-azido-5-methylbenzol
30	2,2'-(Hydrazin-1,2-diyliden)-bis( <i>N</i> -2,6-dibromo-4-methylphenyl)-1,2-di(piperidyl)-ethan-1-imin
31	<i>m</i> -Termesitylazid
32	Triazenderivat von Ter <sup>Mes</sup>
33	Triazenderivat von Ar <sup>F</sup>
34	Wolframcarbonylkomplex des Triazenderivats (Ar <sup>F</sup> )

- 
- |    |  |
|----|--|
| 35 | Catecholborylazid  |
| 36 | Pyrrolidinium <sup>+</sup> ·Biscatecholboranat   |
| 37 | Tribromboran   |
| 38 | Phenyldibromboran  |
| 39 | (BBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub>   |
| 40 | (PhBBr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub>   |
| 41 | Bromdibenzoborol (BdB)   |
| 42 | (BdB) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub>   |
| 43 | Reduktionsprodukt von (PhBBr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub> ( <b>40</b> ) mit KC <sub>8</sub> |
| 44 | Reduktionsprodukt von (BdB) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub> ( <b>42</b> ) mit KC <sub>8</sub>                 |
| 45 | 2-Bora-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-Derivat  |
| 46 | Phenylborepinaddukt  |
| 47 | Thienylborepinaddukt   |
| 48 | Bis(borolyl)terthiophen  |
| 49 | Bis(borolyl)dimethylfluoren  |
| 50 | Bis(borolyl)terthiophenbisaddukt   |
| 51 | Bis(borolyl)dimethylfluorenbisaddukt   |
| 52 | <i>o</i> -Bis(dichlorboryl)benzol  |
| 53 | 1,2-Bis(piperidyl)-2 <i>H</i> -benzoborolium-tetrachloroborat  |
| 54 | 1-Mesitylboryl-2-phenylacetylen  |
| 55 | <i>syn</i> -1,2-(Mes <sub>2</sub> B)(C <sub>2</sub> Ph)-1,2-Pip <sub>2</sub> -ethen  |
| 56 | Bis(catecholboryl)acetylen   |
| 57 | (1,2-BCat-1,2-Bis(piperidyl)ethen)C <sub>2</sub>   |
| 58 | Cp <sup>3t</sup> Al(I)   |
| 59 | Cp <sup>3t</sup> Al(I)·(C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 60 | (Cp <sup>*</sup> AlBr) <sub>2</sub>  |
| 61 | Cp <sup>3t</sup> -Aluminol   |
| 62 | C <sub>6</sub> Et <sub>4</sub> Pip <sub>2</sub>  |
| 63 | [W(CO) <sub>4</sub> ]·(C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 64 | [Cu(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]   |
| 65 | [Cu(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> Pip <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]                                       |

## 6.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung

**Tabelle 13:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **12** und **13**.

Verbindung	12	13
CCDC-Nummer	2103235	2103238
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	283.41	435.59
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	6.071(3)	8.7901(17)
b [Å]	13.890(5)	9.3624(14)
c [Å]	9.126(4)	16.873(4)
α [°]	90	93.673(5)
β [°]	95.97(3)	91.942(8)
γ [°]	90	109.928(4)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	765.4(6)	1300.4(4)
Z	2	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.230	1.112
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.074	0.065
F(000)	308	468
Beugungsbereich	2.681 – 26.019°	2.423 – 26.372°
Gesammelte Reflexe	7615	39208
Unabhängige Reflexe	2958	5302
Min./ Max. Transmission	0.4806/0.6942	0.7100/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	2958 / 190 / 1	5302 / 407 / 642
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.002	1.054
Finale R-Werte [ >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0319, wR <sup>2</sup> = 0.0804	R <sub>1</sub> = 0.0404, wR <sup>2</sup> = 0.0985
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0331, wR <sup>2</sup> = 0.0815	R <sub>1</sub> = 0.0453, wR <sup>2</sup> = 0.1017
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.200 / -0.149	0.250 / -0.236

**Tabelle 14:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **14** und **15**.

Verbindung	14	15
CCDC-Nummer	2103234	2103233
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> FN <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	297.43	301.40
Temperatur [K]	103(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	5.617(3)	6.3289(19)
b [Å]	9.249(4)	11.536(4)
c [Å]	32.279(13)	11.603(4)
α [°]	90	108.626(9)
β [°]	94.18(2)	102.536(7)
γ [°]	90	92.226(7)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1672.5(13)	778.2(5)
Z	4	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.181	1.286
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.070	0.085
F(000)	648	324
Beugungsbereich	1.265 – 26.020°	3.095 – 26.019°
Gesammelte Reflexe	16192	8609
Unabhängige Reflexe	3289	3053
Min./ Max. Transmission	0.5157/0.7456	0.6331/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	3289 / 200 / 0	3053 / 199 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.917	1.031
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0548, wR <sup>2</sup> = 0.1398	R <sub>1</sub> = 0.0513, wR <sup>2</sup> = 0.1235
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0968, wR <sup>2</sup> = 0.1654	R <sub>1</sub> = 0.0731, wR <sup>2</sup> = 0.1356
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.191 / -0.188	0.246 / -0.280

**Tabelle 15:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **16** und **17**.

Verbindung	16	17
CCDC-Nummer	2103232	2103242
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	351.41	369.40
Temperatur [K]	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	6.2027(18)	25.7461(8)
b [Å]	11.891(4)	9.7101(3)
c [Å]	12.512(4)	16.6172(5)
α [°]	68.122(8)	90
β [°]	76.813(8)	121.8730(10)
γ [°]	86.440(8)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	833.5(4)	3527.88(19)
Z	2	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.400	1.391
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.107	0.113
F(000)	372	1552
Beugungsbereich	2.048 – 26.373°	2.295 – 26.370°
Gesammelte Reflexe	9142	58203
Unabhängige Reflexe	3408	3604
Min./ Max. Transmission	0.1996/0.7454	0.7009/0.7471
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	3408 / 226 / 0	3604 / 235 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.960	1.124
Finale R-Werte [ >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0724, wR <sup>2</sup> = 0.1552	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sup>2</sup> = 0.0901
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1416, wR <sup>2</sup> = 0.1948	R <sub>1</sub> = 0.0347, wR <sup>2</sup> = 0.0935
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.304 / -0.331	0.339 / -0.260

**Tabelle 16:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **18** und **19**.

Verbindung	18	19
CCDC-Nummer	2103239	2103236
Empirische Formel	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	386.53	367.46
Temperatur [K]	103(2)	175(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	6.249(9)	6.3966(14)
b [Å]	29.67(4)	12.352(4)
c [Å]	11.62(4)	12.817(4)
α [°]	90	105.134(12)
β [°]	99.92(2)	102.564(10)
γ [°]	90	91.997(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2122(9)	949.6(5)
Z	4	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.210	1.285
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.072	0.085
F(000)	832	394
Beugungsbereich	2.247 – 26.732°	3.279 – 26.785°
Gesammelte Reflexe	41175	18220
Unabhängige Reflexe	4507	4019
Min./ Max. Transmission	0.5763/0.7375	0.6533/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	4507 / 262 / 0	4019 / 244 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038	1.052
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0423, wR <sup>2</sup> = 0.1055	R <sub>1</sub> = 0.0410, wR <sup>2</sup> = 0.1069
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sup>2</sup> = 0.1171	R <sub>1</sub> = 0.0479, wR <sup>2</sup> = 0.1118
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.247 / -0.226	0.279 / -0.185

**Tabelle 17:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **20** und **21**.

Verbindung	20	21
CCDC-Nummer	2103237	2103241
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	313.43	326.48
Temperatur [K]	100(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	6.133(2)	8.002(9)
b [Å]	11.723(4)	12.763(13)
c [Å]	12.936(6)	34.89(3)
α [°]	114.651(15)	90
β [°]	96.357(16)	90
γ [°]	95.980(14)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	828.4(6)	3563(6)
Z	2	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.257	1.217
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.079	0.073
F(000)	340	1424
Beugungsbereich	3.132 – 26.022°	3.061 – 26.370°
Gesammelte Reflexe	11291	33618
Unabhängige Reflexe	3247	3623
Min./ Max. Transmission	0.5820/0.7454	0.5990/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	3247 / 209 / 0	3623 / 219 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.047	1.024
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0477, wR <sup>2</sup> = 0.1312	R <sub>1</sub> = 0.0621, wR <sup>2</sup> = 0.0990
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0517, wR <sup>2</sup> = 0.1362	R <sub>1</sub> = 0.1295, wR <sup>2</sup> = 0.1213
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.306 / -0.307	0.223 / -0.227

**Tabelle 18:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **22** und **28**.

Verbindung	22	28
CCDC-Nummer	2103240	-
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> F <sub>10</sub> N <sub>6</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	354.50	746.74
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	9.1184(16)	9.917(3)
b [Å]	10.4276(18)	10.634(3)
c [Å]	10.849(2)	16.915(7)
α [°]	88.78(2)	89.372(8)
β [°]	72.367(9)	88.619(14)
γ [°]	76.798(9)	73.038(7)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	955.9(3)	1705.7(10)
Z	2	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.232	1.454
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.077	0.126
F(000)	384	776
Beugungsbereich	2.410 – 26.371°	2.341 – 26.372°
Gesammelte Reflexe	21531	51441
Unabhängige Reflexe	3892	6961
Min./ Max. Transmission	0.6865/0.7457	0.6295/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	3892 / 237 / 0	6961 / 469 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.041	1.030
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.1002	R <sub>1</sub> = 0.0442, wR <sup>2</sup> = 0.0966
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0483, wR <sup>2</sup> = 0.1039	R <sub>1</sub> = 0.0665, wR <sup>2</sup> = 0.1074
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.263 / -0.186	0.230 / -0.237

**Tabelle 19:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **30** und **32**.

Verbindung	30	32
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>9.50</sub> H <sub>12.50</sub> BrN <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>70</sub> N <sub>6</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	234.62	874.26
Temperatur [K]	103(2)	286(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	8.9456(11)	12.100(5)
b [Å]	10.7870(14)	12.659(6)
c [Å]	13.7121(17)	21.027(9)
α [°]	107.206(3)	95.78(3)
β [°]	96.214(3)	96.27(3)
γ [°]	103.936(3)	110.99(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1203.5(3)	2955(2)
Z	4	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.295	1.039
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.375	0.062
F(000)	474	924
Beugungsbereich	2.391 – 26.019°	0.985 – 25.647°
Gesammelte Reflexe	13464	25275
Unabhängige Reflexe	4724	8921
Min./ Max. Transmission	0.5015/0.6200	0.1795/0.7452
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	4724 / 227 / 0	8921 / 305 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038	1.401
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sup>2</sup> = 0.0729	R <sub>1</sub> = 0.2203, wR <sup>2</sup> = 0.4458
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0503, wR <sup>2</sup> = 0.0776	R <sub>1</sub> = 0.3815, wR <sup>2</sup> = 0.5323
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.680 / -0.656	1.324 / -0.546

**Tabelle 20:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **34** und **36**.

Verbindung	34	36
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> F <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> W	C <sub>52</sub> H <sub>64</sub> B <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	906.36	935.51
Temperatur [K]	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	10.290(3)	10.993(3)
b [Å]	12.760(4)	18.569(5)
c [Å]	13.071(4)	23.694(8)
α [°]	96.64(4)	90
β [°]	102.84(2)	95.586(13)
γ [°]	104.32(3)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1594.6(9)	4814(2)
Z	2	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.888	1.291
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.730	0.087
F(000)	880	1992
Beugungsbereich	1.675 – 26.732°	2.259 – 26.776°
Gesammelte Reflexe	38842	79179
Unabhängige Reflexe	6758	10085
Min./ Max. Transmission	0.4756/0.5557	0.6809/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	6758 / 460 / 0	10085 / 643 / 155
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.048	1.033
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0175, wR <sup>2</sup> = 0.0427	R <sub>1</sub> = 0.0524, wR <sup>2</sup> = 0.1448
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0189, wR <sup>2</sup> = 0.0435	R <sub>1</sub> = 0.0573, wR <sup>2</sup> = 0.1499
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.147 / -0.916	0.564 / -0.300

**Tabelle 21:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **39** und **40**.

Verbindung	39	40
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>66</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	778.30	1630.29
Temperatur [K]	100(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	7.2056(6)	34.842(3)
b [Å]	26.784(2)	11.5235(10)
c [Å]	12.1454(11)	16.9041(14)
α [°]	90	90
β [°]	95.998(2)	114.181(2)
γ [°]	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2331.1(3)	6191.6(9)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.218	1.749
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	10.565	5.478
F(000)	1472	3208
Beugungsbereich	1.521 – 26.372°	1.281 – 26.372°
Gesammelte Reflexe	19546	53187
Unabhängige Reflexe	4754	6336
Min./ Max. Transmission	0.0578/0.1647	0.2301/0.3633
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	4754 / 226 / 0	6336 / 330 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.095	1.055
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0345, wR <sup>2</sup> = 0.0802	R <sub>1</sub> = 0.0407, wR <sup>2</sup> = 0.0838
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0398, wR <sup>2</sup> = 0.0828	R <sub>1</sub> = 0.0600, wR <sup>2</sup> = 0.0909
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.744 / -1.113	1.507 / -0.866

**Tabelle 22:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **42** und **43**.

Verbindung	42	43
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>48</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>41</sub> BBrN <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	849.42	534.39
Temperatur [K]	106(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	13.717(4)	8.999(2)
b [Å]	13.797(4)	11.225(3)
c [Å]	14.281(4)	15.326(4)
α [°]	69.563(12)	71.096(9)
β [°]	66.392(10)	78.434(10)
γ [°]	63.459(13)	67.660(8)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2167.2(11)	1349.3(6)
Z	2	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.371	1.313
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.914	1.547
F(000)	932	562
Beugungsbereich	2.548 – 26.021°	2.605 – 20.834°
Gesammelte Reflexe	44128	3549
Unabhängige Reflexe	8516	2359
Min./ Max. Transmission	0.5126/0.6655	0.3708/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	8516 / 587 / 420	2359 / 316 / 48
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028	1.252
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.1267	R <sub>1</sub> = 0.0940, wR <sup>2</sup> = 0.2136
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0578, wR <sup>2</sup> = 0.1326	R <sub>1</sub> = 0.1460, wR <sup>2</sup> = 0.2517
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.656 / -1.400	0.487 / -0.780

**Tabelle 23:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **53** und **57**.

Verbindung	53	57
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> BCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	351.11	323.21
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	9.019(3)	8.142(4)
b [Å]	9.530(2)	18.764(6)
c [Å]	10.959(2)	15.199(4)
α [°]	105.260(13)	90
β [°]	90.731(10)	104.19(2)
γ [°]	102.405(14)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	885.0(4)	2251.1(14)
Z	2	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.318	0.954
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.367	0.061
F(000)	372	692
Beugungsbereich	2.274 – 25.026°	2.171 – 26.372°
Gesammelte Reflexe	7384	24699
Unabhängige Reflexe	7384	4593
Min./ Max. Transmission	0.621363/0.745555	0.6926/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	7384 / 209 / 0	4593 / 217 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	2.084	1.029
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1638, wR <sup>2</sup> = 0.3897	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.1012
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.3117, wR <sup>2</sup> = 0.5152	R <sub>1</sub> = 0.0512, wR <sup>2</sup> = 0.1072
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	3.420 / -1.098	0.328 / -0.180

**Tabelle 24:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **59** und **62**.

Verbindung	59	62
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>41</sub> H <sub>70</sub> AlN <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>0.50</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	645.99	392.63
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	9.449(4)	9.218(2)
b [Å]	10.860(5)	11.922(4)
c [Å]	20.134(9)	21.648(6)
α [°]	100.331(16)	90
β [°]	96.972(16)	97.375(7)
γ [°]	106.196(15)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1919.5(15)	2359.2(12)
Z	2	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.118	1.105
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.086	0.065
F(000)	714	872
Beugungsbereich	2.282 – 26.021°	2.553 – 26.763°
Gesammelte Reflexe	42268	38256
Unabhängige Reflexe	7428	5009
Min./ Max. Transmission	0.5297/0.7454	0.6798/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	7428 / 424 / 0	5009 / 331 / 155
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.173	1.060
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0969, wR <sup>2</sup> = 0.2632	R <sub>1</sub> = 0.0547, wR <sup>2</sup> = 0.1197
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1078, wR <sup>2</sup> = 0.2679	R <sub>1</sub> = 0.0741, wR <sup>2</sup> = 0.1332
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.759 / -0.716	0.369 / -0.317

**Tabelle 25:** Kristallographische Daten und Parameter der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **63** und **65**.

Verbindung	63	65
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> W	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> CuF <sub>5</sub> N <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	680.49	422.90
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	10.535(5)	10.491(4)
b [Å]	11.738(6)	12.330(5)
c [Å]	14.723(7)	14.376(4)
α [°]	77.218(14)	90
β [°]	73.29(3)	104.42(4)
γ [°]	71.092(18)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1633.1(14)	1801.1(11)
Z	2	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.384	1.560
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.571	1.265
F(000)	684	864
Beugungsbereich	1.459 – 27.662°	2.167 – 26.019°
Gesammelte Reflexe	56021	45468
Unabhängige Reflexe	7583	3539
Min./ Max. Transmission	0.1151/0.1575	0.6458/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	7583 / 334 / 0	3539 / 235 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.138	1.078
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0335, wR <sup>2</sup> = 0.0906	R <sub>1</sub> = 0.0224, wR <sup>2</sup> = 0.0575
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0364, wR <sup>2</sup> = 0.0919	R <sub>1</sub> = 0.0246, wR <sup>2</sup> = 0.0596
Max./ Min. Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.763 / -1.517	0.354 / -0.307



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *ChiuZ* **1998**, 32, 6.
- [2] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [3] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9678.
- [4] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.
- [5] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023.
- [6] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027.
- [7] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72.
- [8] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518.
- [9] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2055.
- [10] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2057.
- [11] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [12] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem. C* **1991**, 95, 4180.
- [13] H. W. Wanzlick, H. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80.
- [14] H. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176.
- [15] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [16] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6812.
- [17] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1021.
- [18] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1121.
- [19] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.
- [20] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 256.
- [21] U. S. D. Paul, M. J. Krahfuß, U. Radius, *ChiuZ* **2019**, 53, 212.
- [22] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3845.
- [23] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3825.
- [24] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832.
- [25] D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7262.
- [26] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953.
- [27] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674.
- [28] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787.
- [29] J. Zhang, S. Song, X. Wang, J. Jiao, M. Shi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9491.
- [30] V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1919.
- [31] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829.
- [32] M. J. Fuchter, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12286.
- [33] D. P. Curran, A. Solov'yev, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10294.
- [34] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 389.
- [35] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1681.
- [36] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206.
- [37] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 890.
- [38] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069.
- [39] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530.
- [40] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiu, G. Bertrand, **2009**, 48, 5530.
- [41] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14970.
- [42] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [43] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755.

- [44] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [45] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082.
- [46] S. H. Ueng, M. Makhlof Brahmī, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082.
- [47] S. H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256.
- [48] J. C. Walton, M. M. Brahmī, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350.
- [49] J. Lalevée, S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958.
- [50] S. H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002.
- [51] J. C. Walton, M. M. Brahmī, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312.
- [52] S. H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3415.
- [53] X. Pan, E. Lacôte, J. Lalevée, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669.
- [54] S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J. P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromol.* **2013**, *46*, 43.
- [55] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252.
- [56] M. F. Silva Valverde, P. Schweyen, D. Gisinger, T. Bannenberg, M. Freytag, C. Kleeberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1135.
- [57] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360.
- [58] B. Li, S. Kundu, A. C. Stückl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 397.
- [59] S. Styra, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, T. Augenstein, F. Breher, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8441.
- [60] L. Gu, Y. Zheng, E. Haldón, R. Goddard, E. Bill, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8790.
- [61] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [62] G. J. Kubas, *Science* **2006**, *314*, 1096.
- [63] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267.
- [64] L. H. Gade, *ChiuZ* **2002**, *36*, 168.
- [65] D. C. H. Do, A. V. Protchenko, M. Á. Fuentes, J. Hicks, P. Vasko, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4684.
- [66] Z. R. Turner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11461.
- [67] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444.
- [68] A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10164.
- [69] A. F. Eichhorn, S. Fuchs, M. Flock, T. B. Marder, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10209.
- [70] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833.
- [71] B. Dhudshia, A. N. Thadani, *Chem. Commun.* **2006**, 668.
- [72] G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2465.
- [73] C. Bartolomé, Z. Ramiro, P. Pérez-Galán, C. Bour, M. Raducan, A. M. Echavarren, P. Espinet, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11391.
- [74] C. Bartolomé, Z. Ramiro, D. García-Cuadrado, P. Pérez-Galán, M. Raducan, C. Bour, A. M. Echavarren, P. Espinet, *Organometallics* **2010**, *29*, 951.
- [75] L. M. Slaughter, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1802.
- [76] L. Biasiolo, G. Ciancaleoni, L. Belpassi, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1558.
- [77] A. Pazio, K. Woźniak, K. Grela, B. Trzaskowski, *Organometallics* **2015**, *34*, 563.
- [78] S. Montanel-Pérez, R. Elizalde, A. Laguna, M. D. Villacampa, M. C. Gimeno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4273.
- [79] U. S. D. Paul. *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2017**.
- [80] T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, W. Baumann, D. Selent, T. Porsch, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6834.

- [81] D. Poliakov, A. Rogalyov, I. Shevchenko, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6798.
- [82] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [83] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159.
- [84] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590.
- [85] H. Braunschweig, A. Gackstatter, T. Kupfer, T. Scheller, F. Hupp, A. Damme, N. Arnold, W. C. Ewing, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3461.
- [86] S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901.
- [87] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- [88] G. Closs, R. J. J. o. t. A. C. S. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042.
- [89] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thummler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265.
- [90] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1518.
- [91] E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1849.
- [92] T. Cantat, X. Jacques, L. Ricard, X. F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5947.
- [93] S. Molitor, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11858.
- [94] K. S. Feichtner, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14399.
- [95] C. Kupper, S. Molitor, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 347.
- [96] S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15517.
- [97] V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12011.
- [98] S. Molitor, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 7712.
- [99] S. Molitor, K. S. Feichtner, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2527.
- [100] G. Köbrich, H. Trapp, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18*, 1125.
- [101] H. G. Viehe, S. I. Miller, J. I. Dickstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 582.
- [102] H. G. Viehe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 767.
- [103] T. Sueda, A. Oshima, N. Teno, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3996.
- [104] K. A. DeKorver, M. C. Walton, T. D. North, R. P. Hsung, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4862.
- [105] R. E. Beveridge, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 540.
- [106] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1198.
- [107] L. D. Pierre Duhamel, Gerard Ple, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *11*, 4169.
- [108] W. P. Buttenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 324.
- [109] P. Fritsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 319.
- [110] H. Wiechell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 337.
- [111] S. Ohashi, S. Inagaki, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5361.
- [112] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804.
- [113] A. C. Filippou, T. Rosenauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2393.
- [114] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10503.
- [115] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, D. J. A. C. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 451.
- [116] Ö. Arias, A. R. Petrov, T. Bannenberg, K. Altenburger, P. Arndt, P. G. Jones, U. Rosenthal, M. Tamm, *Organometallics* **2014**, *33*, 1774.
- [117] R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, H. Kelch, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13249.
- [118] L. Hackl, A. R. Petrov, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16148.
- [119] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931.
- [120] H. Kelch, S. Kachel, M. A. Celik, M. Schäfer, B. Wennemann, K. Radacki, A. R. Petrov, M. Tamm, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13815.
- [121] J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deissenberger, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, S. Kachel, H. Kelch, D. Prieschl, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12132.
- [122] C. W. Chiu, F. P. J. A. C. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 7002.
- [123] L. Winner, A. Hermann, G. Bélanger-Chabot, O. F. González-Belman, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Kelch, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8210.
- [124] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230.
- [125] L. Mailänder, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.
- [126] E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 2637.
- [127] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3331.
- [128] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 1957.

- [129] A. Werner, H. Buss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2193.
- [130] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98.
- [131] K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863.
- [132] R. Huisgen, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*. Wiley: New York, **1984**; Vol. 1, p 1.
- [133] A. Padwa, Pergamon Press: Oxford, **1991**; Vol. 4.
- [134] L. I. Smith, *Chem. Rev.* **1938**, 23, 193.
- [135] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt, R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 48.
- [136] L. M. Stanley, M. P. Sibi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2887.
- [137] J. Totobenazara, A. J. Burke, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2853.
- [138] N. Balasubramanian, *Org. Prep. Proced. Int* **1985**, 17, 23.
- [139] R. Huisgen, **1963**, 2, 633.
- [140] R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2285.
- [141] P. N. Confalone, E. M. Huie, The [3 + 2] Nitron–Olefin Cycloaddition Reaction. In *Organic Reactions*, John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, **2004**; pp 1.
- [142] D. Black, R. Crozier, I. Rae, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 2239.
- [143] K. N. Houk, R. A. Firestone, L. L. Munchausen, P. H. Mueller, B. H. Arison, L. A. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7227.
- [144] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
- [145] R. Sustmann, H. Trill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 838.
- [146] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 2717.
- [147] T. Deb, J. Tu, R. M. Franzini, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 6850.
- [148] K. Banert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 911.
- [149] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952.
- [150] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057.
- [151] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188.
- [152] C. I. Schilling, S. Bräse, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 3586.
- [153] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, 340, 457.
- [154] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8923.
- [155] M. Whiting, J. Muldoon, Y. C. Lin, S. M. Silverman, W. Lindstrom, A. J. Olson, H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, J. H. Elder, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1435.
- [156] J. A. Codelli, J. M. Baskin, N. J. Agard, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11486.
- [157] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3097.
- [158] J. F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2182.
- [159] S. S. van Berkel, A. J. Dirks, M. F. Debets, F. L. van Delft, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, F. P. J. T. Rutjes, *ChemBioChem* **2007**, 8, 1504.
- [160] X. Ning, J. Guo, M. A. Wolfert, G.-J. Boons, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2253.
- [161] P. Grieb, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1864**, 13, 377.
- [162] R. Kreher, In *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th Edition ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1994; Vol. E 6 b/1.
- [163] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [164] C. Katan, P. Savel, B. M. Wong, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-L. Fillaut, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9064.
- [165] J. Luis M. Abboud, C. Foces-Foces, R. Notario, Rostislav E. Trifonov, Anna P. Volovodenco, Vladimir A. Ostrovskii, I. Alkorta, J. Elguero, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 3013.
- [166] Stephanie Kachel, A. Jayaraman, Alexander Okorn, Ivo Krummenacher, Regina Drescher, Carina Brunecker, Sonja Fuchs, Merlin Heß, Tom E. Stennett, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, *Manuskript akzeptiert*.
- [167] W. Palitzsch, C. Beyer, U. Böhme, B. Rittmeister, G. Roewer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1813.
- [168] Y. Sheng, D. G. Musaev, K. S. Reddy, F. E. McDonald, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4149.
- [169] C. Elschenbroich, *Organometalchemie*. Wiesbaden, **2008**; Vol. 6.
- [170] D. Sellmann, A. Brandl, R. Endeil, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1978**, 33.
- [171] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958.
- [172] H. Winberg, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2776.

- [173] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9407.
- [174] S. Dotzauer. *Master Thesis*, Julius-Maximilians Universität, Würzburg, **2021**.
- [175] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5478.
- [176] A. Brandl, H. Nöth, **1990**, *123*, 53.
- [177] S. Schwendemann, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1842.
- [178] M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, A. Tweedale, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2426.
- [179] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1.
- [180] X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**.
- [181] C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1475.
- [182] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594.
- [183] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436.
- [184] H. Kelch, S. Kachel, J. Wahler, M. A. Celik, A. Stoy, I. Krummenacher, T. Kramer, K. Radacki, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15387.
- [185] M. Meier. *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2018**.
- [186] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1.
- [187] H. Kelch. *Dissertation*, Julius-Maximilians Universität, Würzburg, **2017**.
- [188] M. Suginome, M. Shirakura, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14438.
- [189] H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1593.
- [190] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, *56*, 96.
- [191] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197.
- [192] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. Mkhalid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem Rev* **2016**, *116*, 9091.
- [193] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564.
- [194] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421.
- [195] A. Hofmann. *Dissertation*. Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2019**.
- [196] A. Hofmann, A. Lamprecht, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Tröster, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11795.
- [197] J. D. Queen, S. Irvankoski, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**.
- [198] S. G. Minasian, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 4043.
- [199] I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11264.
- [200] A. Hofmann, A. Lamprecht, O. F. Gonzalez-Belman, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, S. Kachel, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1639.
- [201] H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29.
- [202] T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148.
- [203] R. Drescher, S. Lin, A. Hofmann, C. Lenczyk, S. Kachel, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5559.
- [204] T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9568.
- [205] J. J. Eisch, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 257.
- [206] Ó. Arias, K. Brandhorst, D. Baabe, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4737.
- [207] G. D. Frey, K. Öfele, H. G. Krist, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 2622.
- [208] W. Hieber, E. Romberg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1935**, *221*, 349.
- [209] M. F. Lappert, P. L. Pye, A. J. Rogers, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 701.
- [210] C. Brunecker, J. H. Müssig, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Stoy, J. Böhnke, A. Hofmann, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8518.
- [211] C. Brunecker, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, J. Böhnke, A. Stoy, M. Heß, A. Hofmann, C. Lenczyk, C. Lichtenberg, J. Ramler, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3506.
- [212] C. Brunecker, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16864.
- [213] C. Brunecker, *Mündliche Mitteilungen*.
- [214] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krauß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603.
- [215] H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500.

- [216] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034.
- [217] M. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuß, C. Hörl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8212.
- [218] M. Heß, *Mündliche Mitteilungen*.
- [219] A. Cairncross, W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2186.
- [220] N. Krause, A. Hoffmann-Röder, Copper-mediated Addition and Substitution Reactions of Extended Multiple Bond Systems. In *Modern Organocopper Chemistry*, **2002**; pp 145.
- [221] K. J. MacNeil, D. J. Burton, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4411.
- [222] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362.
- [223] J. Mies. *Dissertation*. Julius-Maximilians Universität, Würzburg, **2013**.
- [224] T. Asada, Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9772.
- [225] A. Sundararaman, R. A. Lalancette, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **2003**, *22*, 3526.
- [226] F. Jäkle, *Dalton Trans.* **2007**, 2851.
- [227] M. A. D. D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*. 2nd ed.; Wiley: **1986**.
- [228] D. B. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351.
- [229] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.
- [230] N. M. D. Brown, F. Davidson, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 1.
- [231] A. Lik, L. Fritze, L. Müller, H. Helten, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5692.
- [232] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951.
- [233] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169.
- [234] M. Muller, C. Maichle-Mossmeyer, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5478.

## Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, der mir die Möglichkeit gab meine Promotion in seinem Arbeitskreis unter optimalen Arbeitsbedingungen anzufertigen. Vielen herzlichen Dank für das Vertrauen und die wissenschaftliche Freiheit, mit der ich die Forschungsgebiete selbstbestimmt bearbeiten durfte. Danke für deine stets offene Tür und, viel wichtiger noch, ein offenes Ohr für jede Problemstellung. Deine sehr menschliche Art, deine Begeisterung für die Wissenschaft und Forschung und nicht zuletzt den harmonischen und herzlichen Umgang mit allen Mitarbeiter\*innen haben das Institut für Anorganische Chemie zu einem angenehmen Arbeitsplatz gemacht.

Mein besonderer Dank gilt *Dr. Benedikt Wennemann* und *Dr. Hauke Kelch*, die mich die Grundlagen meines Handwerks gelehrt und für die Elementorganik begeistert haben. Insbesondere dir, *Hauke*, möchte ich danken, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast, die abenteuerlichen Wege des Alkins fortzuführen. Es war auf jeden Fall herausfordernd und abwechslungsreich zugleich, und trotz mancher Durststrecke möchte ich das Alkin nicht missen. Dank euer entgegengebrachtes Vertrauen, bin ich dort wo ich jetzt stehe. Ohne euch beide wäre dies nie möglich gewesen.

Für die Anfertigung von quantenmechanischen Rechnungen möchte ich mich bei *Dr. Arumugam Jayaraman*, *Merlin Heß* und *Sonja Fuchs* bedanken. Dir, *Sonja*, insbesondere für die etlichen Diskussionen und Synthesevorschläge über unser gemeinsames Thema und darüber hinaus.

*Dr. Ivo Krummenacher* und *Dr. Arumugam Jayaraman* danke ich außerordentlich für das Anfertigen von Manuskripten!

Danke *Dr. Carsten Kollann*, *Dr. Christian Saalfrank* und *Alexander Okorn* für das gewissenhafte Korrekturlesen meiner Arbeit!

Ein großes Dankeschön geht an meine Praktikanten *Maximilian Kolm* und *Daniel Wagner*, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Auch dir, *Simon Dotzauer*, danke ich für die Übernahme dieses grandiosen Themas, welches noch sehr viel Potential in sich trägt. Viel Spaß und Glück hierbei!

Des Weiteren danke ich meinem neuem Labor 02.002: *Carina Brunecker*, *Dr. Regina Drescher*, *Anna Lamprecht*, *Alexander Okorn*, *Samuel Nees* *Alena Häfner* und *Sonja Fuchs*

für die räumlich beengte, jedoch musikalisch gute und schöne Laborzeit! Danke euch allen für die großen Bemühungen und Geduld, die ihr als X-Ray-Minions für meine teils obskuren Moleküle aufgebracht habt.

Für anderweitige Messungen, wie NMR, CHN, CV, ESR und HRMS möchte ich mich bei *Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer, Laura Wolz, Lieselotte Michels, Sabine Timmroth, Dr. Ivo Krummenacher* und *Christoph Mahler* bedanken. Ich danke den Laboranten des ehemaligen 204er Labor: *Kai Hammond* und *Marcel Müller* für das Bereitstellen von Startmaterialien und Hilfestellung bei Versuchen. Ebenso danke ich den Mitarbeiterinnen der Sekretariate des Instituts *Birgit Vogel-Zepke* und *Cornelia Walter* für die Bearbeitung aller organisatorischen Fragestellungen. *Dr. Carsten Kollann* danke ich für die einwandfreie Durchführung der Anorganischen Praktika, die mir als Betreuende immer sehr viel Freude bereitet haben. Ein weiterer Dank gebührt *Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Manfred Reinhart, Bernhard Werner* und *Alfred Schertzer* für die Unterstützung bei den täglichen Herausforderungen des Laboralltags.

Vielen Dank an meine Boys-Crew: *Dr. Michael Meier aka Schlonzi, Alexander Okorn* und *Merlin Heß*. Ohne euch wäre das Arbeitsleben, sowie Privatleben, sehr viel trister und langweiliger. Ich habe jeden unserer gemeinsamen Wein-Schorle-Rave-Abende sehr genossen und hoffe, dass auch nach unserer gemeinsamen Laborzeit, unsere Freundschaft nicht enden wird. Besonders danke ich *Alexander Okorn* (mein persönlicher X-Ray-Minion), der mich seit dem ersten Semester unterstützt und ertragen hat, sei es in Praktika, bei Klausurvorbereitungen oder im Nachtleben. Du bist der Entspanntere von uns beiden und ich danke dir für deine geniale Art, bleib so wie du bist! Vielen Dank auch an die Kolleginnen und Kollegen *Alena Häfner, Sonja Fuchs, Anna Lamprecht, Melanie Thaler, Samuel Nees, Dr. Regina Drescher, Dr. Christian Saalfrank, Dr. Lena Winner, Dr. Anna Rempel, Dr. Felix Lindl, Simon Dotzauer, Robert Witte* und *Theresa Swoboda* für freundschaftliche Diskussionen und Unternehmungen auch außerhalb des Arbeitskreises. Auf hoffentlich noch viele weitere Laborausflüge!

Besonderer Dank gilt meinen Freunden außerhalb der Chemie, die mich seit Jahren begleiten und immer hinter mir stehen! Ohne euch wäre das Leben nur halb so schön! Danke *Lisa Scheblein, Tina Vollmuth* und *Yevgeniya Rokyta* für die schönen Mädelsabende.

Den wichtigsten Anteil an dieser Arbeit hat zweifellos meine Familie, insbesondere meine Mutter *Anni Czapp*, die mich mein ganzes Studium seelisch, wie auch finanziell unterstützt hat. Ohne dich hätte ich es nicht so weit geschafft! Danke, Mama, für alles!

*Elisabeth Kachel*, meine Schwester und zugleich beste Freundin, ich danke dir unendlich für deine Unterstützung, Zuspruch, Motivation und Aufmunterung in schweren Zeiten meines Studiums und in der Promotion. Danke, dass du immer an mich glaubst! Ich bin im Gegenzug genauso stolz auf dich, meine Mädchenrechts-Aktivistin!

Ein besonderer Dank gebührt *Klaus Schätzlein*, der mich die letzten Jahre auf meinem Weg ertragen, geliebt und ausgeglichen hat. Ohne deinen Rückhalt und Geduld in schwierigen Momenten hätte ich diese Zeit womöglich nicht durchgehalten. Danke für deinen Glauben an mich! Ich freue mich sehr auf unsere gemeinsame Zukunft!