

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT
VON BERYLLOLEN
SOWIE DIBENZOBERYLLOLEN**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Fakultät für Chemie und Pharmazie
Studienfach: Chemie

Vorgelegt von

Tobias Tröster

aus Gerolzhofen

Würzburg, 2022

DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT

VON BERYLLOLEN

SOWIE DIBENZOBERYLLOLEN



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

vorgelegt von

Tobias Florian Elmar Tröster

aus

Gerolzhofen

Würzburg 2022

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2019 bis Juni 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigt.

DANKSAGUNG

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, bedanken. Danke Holger, für die Möglichkeit ohne Einschränkungen an meinem Thema forschen zu dürfen und für deine stets offene Tür, falls ich doch nicht recht wusste, welche Rechnungen man für eine spezielle Verbindung benötigt.

Für das Schreiben von Manuskripten möchte ich DR. RIAN DEWHURST und DR. MERLE ARROWSMITH danken. Vor allem Merle möchte ich hier betonen, die trotz meines „continental english“ mein erstes Manuskript korrigiert hat, ohne dabei komplett durchzudrehen.

Riesen Dank auch an meine Laborkollegen PETER ENDRES, NICOLA HENSIEK, CARINA HEER, MARCEL MÜLLER, KAI HAMMOND, DR. BENEDIKT RITSCHEL, SILVIA HUYNH, DR. ALEXANDER MATLER und CORINNA CZERNETZKI ohne die meine Doktorarbeit sicher nicht so gut funktioniert hätte. Hierbei möchte ich mich nochmal extra bei meinem Partner in crime Corinna bedanken, die mit mir durch alle Höhen und Tiefen der Berylliumchemie gegangen ist. Ich werde unsere Gespräche während der „neuen“ BeCl_2 -Synthese sicher nicht vergessen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit will ich PETER ENDRES, CORINNA CZERNETZKI, SILVIA HUYNH, DR. REBECCA RENNER und DR. IVO KRUMMENACHER danken.

Meinen Praktikanten FRANZISKA ENDRES und MARCO WEBER möchte ich ebenfalls ein großes Dankeschön für den Beitrag zu dieser Arbeit aussprechen.

Ich möchte PROF. DR. FELIPE FANTUZZI SOARES, DR. KRZYSZTOF RADACKI, MARCEL HÄRTERICH und LUKAS MEIER für quantenchemische Rechnungen danken.

Bei DR. KRZYSZTOF RADACKI, MARCEL HÄRTERICH, TOBIAS BISCHOF, PROF. DR. CONOR PRANCKEVICIUS und DR. TOM STENNETT möchte ich für jegliche Fragen rund um das Thema X-Ray danken.

Ein weiteres Dankeschön geht an DR. IVO KRUMMENACHER für Messungen und Erklärungen von CV- und EPR-Messungen.

Für Diskussionen rund um meine Arbeit möchte ich mich bei TOBIAS BISCHOF, SONJA FUCHS, DR. TOM STENNETT, PROF. DR. CONOR PRANCKEVICIUS, CORINNA CZERNETZKI, PETER ENDRES, FELIX LINDL und DR. MERLE ARROWSMITH bedanken.

Bei CORINNA CZERNETZKI, MARCEL MÜLLER, CARINA HEER und KAI HAMMOND möchte ich außerordentlich für die Bereitstellung von diversen Startmaterialien danken. Ihr habt mir damit sehr viel Zeit gespart!

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

Ein riesiger Dank geht auch an meine Freunde von daheim und insbesondere an BERNWARD WEIGAND, der immer ein offenes Ohr für alle meine Probleme hatte.

Meiner Familie und REBECCA möchte ich für die Unterstützung und das Ertragen all meiner Launen während der gesamten Doktorarbeit danken. Ohne euch wäre es nicht gegangen!

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

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ACID Anisotropie der induzierten Stromdichte

ASE Aromatische Stabilisierungsenergie

BDE Bindungsdissoziationsenergie

CAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden)

CAAC^{Et} (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-5,5-diethyl-3,3-dimethylpyrrolidin-2-yliden)

CBD Chronische Berylliumkrankheit

COE Cyclooctaen

Cp* Pentamethylcyclopentadienyl

Cp^{3t} Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl

°C Grad Celsius

DCM Dichlormethan

DFT Dichtefunktionaltheorie

Dipp Diisopropylphenyl

ESI Elektronenspray-Ionisation

ESR Elektronenspinresonanz

h Stunde

HOMO Höchstest besetztes Molekülorbital

LIFDI englisch: *liquid injection field desorption/ionization*

LUMO Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

M Mol/Liter

mM Millimol/Liter

min Minute

IBO Intrinsische Bindungorbitale

IR Infrarot

NBO Natürliches Bindungorbital

NHC *N*-Heterocyclisches Carben

NICS Kernunabhängige Verschiebung

NMR Kernspinresonanz

OLED englisch: *organic light-emitting diodes*

OSC englisch: *organic solar cells*

pin pinacolato

pm pikometer

SIMes 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden

SMes* 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

SOMO Einfach besetztes Molekülorbital

THF Tetrahydrofuran

TMS Trimethylsilyl

VT variable Temperatur

$\omega_{1/2}$ Signalbreite auf halber Höhe

Danksagung	i
Abkürzungsverzeichnis	iii
Vorbemerkung.....	viii
I Einleitung.....	1
1. Cyclisch π -konjugierte Systeme	1
2. Borole als antiaromatische Modellsysteme.....	4
2.1 Eigenschaften von Borolen	4
2.2 Synthesestrategien für Borole	7
2.3 Reaktivität von Borolen.....	10
2.4 Eigenschaften und Darstellung von 9-Borafluorenen.....	25
2.5 Reaktivität von 9-Borafluorenen.....	27
3. Beryllium-Heterocyclen	35
3.1 Allgemeines zum Element Beryllium	35
3.2 Biologische Wirksamkeit von berylliumhaltigen Verbindungen	37
3.3 ^9Be -NMR-Spektroskopie	39
3.4 Cyclische Berylliumverbindungen	42
3.5 Darstellung und Eigenschaften des CAAC-substituierten Tetraphenylberyllols 109 ...	46
II Ergebnisse und Diskussion	48
1. Reaktivität des CAAC-substituierten Tetraphenylberyllols	48
1.1 Reaktivität gegenüber Insertionsreagenzien	49
1.2 Cycloadditionen des Beryllols 109	59
1.3 E–H-Bindungsaktivierung durch das Beryllol 109	64
2. Darstellung neuer nicht-anellierter Beryllole.....	69
3. Darstellung und Eigenschaften anellierter Beryllole.....	72
3.1 Darstellung der Dibenzoberyllole 129 , 130 , 131 und 132	73
3.2 Thermische Zersetzungsreaktion des Dibenzoberyllols 132	77

3.3 Reduktion der Dibenzoberyllole 131 und 132	80
4. Reaktivität anellierter Beryllole.....	84
4.1 Reaktivität gegenüber Lewisbasen	85
4.2 Reaktivität gegenüber Insertionsreagenzien	88
4.3 E–H-Bindungsaktivierung durch Dibenzoberyllole	97
4.4 Metathesereaktionen der Dibenzoberyllole	102
III Zusammenfassung	110
IV Summary.....	116
V Experimenteller Teil.....	122
1. Allgemeine Arbeitstechniken	122
2. Analytische Methoden.....	122
3. Ausgangsverbindungen.....	123
4. Synthese und Charakterisierungen	125
4.1 Nicht anellierte Beryllole	125
4.2 Anellierte Beryllole.....	133
VI Anhang.....	147
1. Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	147
VII Literaturverzeichnis	158

VORBEMERKUNG

In der eigens am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Reaktivität eines CAAC substituierten Beryllols“ wurde bereits über die Reaktivität eines CAAC-substituierten 2,3,4,5-Tetraphenylberyllols berichtet.^[1] Einige Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden, fanden bereits dort Erwähnung. Wegen unvollständiger Charakterisierungen bzw. unzureichender Qualität der analytischen Daten der Verbindungen **112**, **114**, **116** und **120** werden diese in den entsprechenden Kapiteln (II. 1) erneut aufgeführt, um den wissenschaftlichen Kontext adäquat wiedergeben zu können.

I EINLEITUNG

1. Cyclisch π -konjugierte Systeme

Das Prinzip der Aromatizität wurde bereits 1930 von E. HÜCKEL aufgestellt und beschreibt die energetische Stabilisierung von cyclischen planaren Systemen mit $[4n+2]$ π -Elektronen, durch die Konjugation der π -Elektronen.^[2-5] Der prominenteste Vertreter dieser Stoffklasse ist das Benzol, welches ausschließlich C–C-Bindungslängen von 139 pm aufweist, die somit zwischen C–C-Einfach- und Doppelbindungen einzuordnen sind.^[6] In der Vergangenheit wurde Benzol vor allem in Benzin, Farben und Lacken eingesetzt,^[7] doch nachdem die hohe Kanzerogenität dieser Verbindung nachgewiesen wurde, ging deren Einsatz drastisch zurück.^[8]

Das Konzept der Aromatizität wurde in der Mitte der 1960er Jahre durch die Gruppe um BRESLOW um das Konzept der Antiaromatizität erweitert.^[9,10] Antiaromatische Verbindungen sind laut dieser Definition Verbindungen, in denen es durch eine cyclische Delokalisierung der π -Elektronen zu einer energetischen Destabilisierung kommt, im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen. Seitdem hat sich das Konzept erheblich weiterentwickelt, insbesondere bezüglich des Verständnisses der Antiaromatizität, der verfügbaren Messmethoden zu ihrer Messung und der Anzahl der isolierten antiaromatischen Moleküle.^[11 - 13] Folgende Voraussetzungen müssen dabei erfüllt sein, um als aromatisches bzw. als antiaromatisches System zu gelten: Das jeweilige Molekül muss cyclisch und planar sein und über eine ununterbrochene Abfolge von Orbitalen verfügen, die für π -Bindungen im Ringsystem zur Verfügung stehen. Neben diesen Eigenschaften unterscheiden sich aromatische und antiaromatische Verbindungen in mehreren Hinsichten. Hierbei sind aromatische Verbindungen stabiler als deren antiaromatischen Verwandten, was sich in der Höhe der aromatischen Stabilisationsenergie (ASE) ausdrückt. Weiterhin unterscheidet sich die Anzahl der Elektronen in deren π -Systemen, wobei sich aromatische Verbindungen durch $[4n+2]$ π -Elektronen und antiaromatische Verbindungen durch $[4n]$ π -Elektronen auszeichnen. Außerdem ist der, durch die Delokalisierung der π -Elektronen entstehende magnetische Ringstrom in Aromaten diamagnetisch, während er in Antiaromaten paramagnetischen Charakter aufweist. Der Bindungslängenausgleich in aromatischen Verbindungen kann in antiaromatischen Verbindungen ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Durch die Verwendung von Einkristall-Röntgendiffraktionsanalysen zur Bestimmung der Planarität und

der Bindungslängen und von theoretischen Berechnungen ist es möglich, Aussagen über den aromatischen bzw. antiaromatischen Charakter von neuen Verbindungsklassen zu treffen. Eine der wichtigsten Methoden der quantenchemischen Berechnungen ist die Bestimmung des NICS-Wertes (NICS = kernunabhängige Verschiebung), welcher die magnetische Abschirmung durch den Ringstrom im Zentrum oder oberhalb des Ringes beschreibt.^[12,13]

Die bekanntesten Vertreter der Antiaromaten sind das Cyclopropenylanion **1**, das Cyclobutadien **2** und das Cyclopentadienylkation **3** (Abbildung 1).

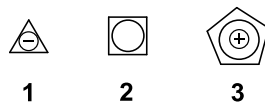


Abbildung 1 Beispielverbindungen für Antiaromaten nach BRESLOW.

Bereits 1970 gelang der Gruppe um BRESLOW die Isolierung des Cyclopropenylkations, während die Isolierung des Cyclopropenylanions bis heute erfolglos blieb.^[14] Jedoch konnten Derivate von **1** durch die Einführung von geeigneten Substituenten so weit stabilisiert werden, dass sie vorübergehend erzeugt und ihre Existenz durch Abfangreaktionen bestätigt werden konnte.^[15-18] Durch quantenchemische Berechnungen konnte zudem gezeigt werden, dass das hypothetische antiaromatische Cyclopropenylanion **1** eine JAHN-TELLER-Verzerrung aufweist, um dem antiaromatischen Charakter und der damit einhergehenden energetischen Destabilisierung aus dem Weg zu gehen.^[19] Systeme, die durch geometrische Verzerrung keine Planarität und cyclische Konjugation aufweisen, werden im Allgemeinen als Nicht-Aromaten bezeichnet.^[20] Im Gegensatz zum Cyclopropenylanion **1** konnte das Cyclobutadien **2** unter Matrixbedingungen untersucht werden. Durch IR- (Infrarot), sowie ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Befunde in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen konnte belegt werden, dass das Cyclobutadien **2** im Grundzustand nicht in D_{4h}-Symmetrie vorliegt.^[21] Vielmehr konnte nachgewiesen werden, dass die cyclische Konjugation des antiaromatischen Systems durch die Aufweitung von zwei gegenüberliegenden C–C-Bindungen gestört wird, so dass eine rechteckige D_{2h}-symmetrische Struktur entsteht. Hierbei bleibt die Planarität von **2** bestehen, jedoch sind die π -Elektronen nicht mehr cyclisch konjugiert. Durch diese Verzerrung ist das Cyclobutadien **2** nicht mehr als antiaromatisches System, sondern als ein viergliedriges Ringsystem mit zwei isolierten Doppel- und Einfachbindungen zu beschreiben.^[22] Trotz dieser energetischen Stabilisierung handelt es sich bei dem Cyclobutadien **2** um eine hochreaktive

Verbindung, welche u. a. bereitwillig spontane Cycloadditionsreaktionen mit einer Vielzahl an Substraten eingeht.^[23-25] Die Stammverbindung des Cyclopentadienylkations **3** zeigt ebenfalls eine hohe Reaktivität, jedoch ist es möglich, **3** zu erzeugen und in einer Matrix ESR-spektroskopisch zu untersuchen.^[26] Arbeiten der Gruppe um SAUNDERS wiesen unter Matrixbedingungen einen Triplett-Grundzustand für das Cyclopentadienylkation **3** nach. Die bisherigen vorgestellten Vertreter der Antiaromaten **1** - **3** sind aufgrund ihrer außerordentlich hohen Reaktivität meist nur unter Matrixbedingungen analysierbar, weshalb kontrollierte Reaktivitäten kaum untersucht sind. Um das Verhalten von antiaromatischen Verbindungen trotz dessen zu untersuchen, wurde in der Vergangenheit nach verwandten Systemen gesucht, welche thermodynamisch stabil und kinetisch inert bei Raumtemperatur in Lösung sind.

2. Borole als antiaromatische Modellsysteme

2.1 Eigenschaften von Borolen

Ein Modellsystem, das diesen Eigenschaften gerecht wird, konnte im Jahr 1969 durch die Arbeitsgruppe um EISCH mit der Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols erhalten werden.^[27] Diese Verbindung kann durch den formalen Austausch eines $[C-Ph]^+$ -Fragments des Pentaphenylcyclopentadienylkations mit einem isoelektronischen, neutralen $[B-Ph]$ -Fragments beschrieben werden. Trotz der enormen Bedeutung dieser Synthese für die Chemie der Antiaromaten konnte die vollständige Charakterisierung erst durch die Arbeitsgruppe um BRAUNSCHWEIG im Jahr 2008 durchgeführt werden.^[28] Ihnen gelang die strukturelle Aufklärung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und somit die Offenbarung der Planarität der zentralen BC_4 -Einheit sowie eine, verglichen mit quantenchemischen Berechnungen deutlich geringere Bindungsalternanz. Diese Erkenntnis deutet auf eine cyclische Konjugation der beteiligten vier π -Elektronen hin. Durch diese Strukturmerkmale kann das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol nach den Konzepten der Aromatizität bzw. der Antiaromatizität der Substanzklasse der Antiaromaten zugeordnet werden.^[29] Um den elektronischen Grundzustand dieser Verbindung zu untersuchen, wurden sowohl VT-NMR- (VT = variable Temperatur; NMR = Kernspinresonanz), ESR-Spektroskopie (ESR = Elektronenspinresonanz) als auch SQUID-Messungen (SQUID = engl. für *superconducting quantum interference device*) durchgeführt. Diese experimentellen Daten zeigen für Borole einen Singulett-Grundzustand, der durch das qualitative Molekülorbitalschema (MO-Schema) des hypothetischen 1H-Borols erklärt werden kann.^[28] Dieses MO-Schema lässt sich durch den Austausch eines $[C-H]^+$ -Fragments des Cyclopentadienylkations mit dem isoelektronischen $[B-H]$ -Fragment erhalten (Abbildung 2).^[30-32]

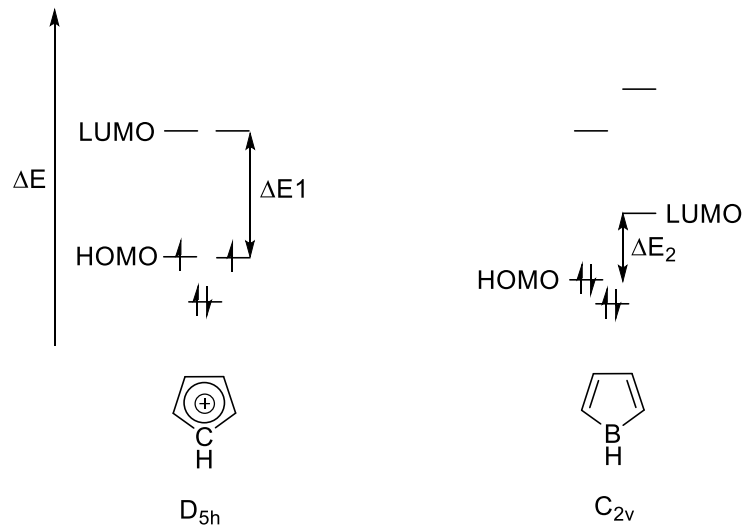
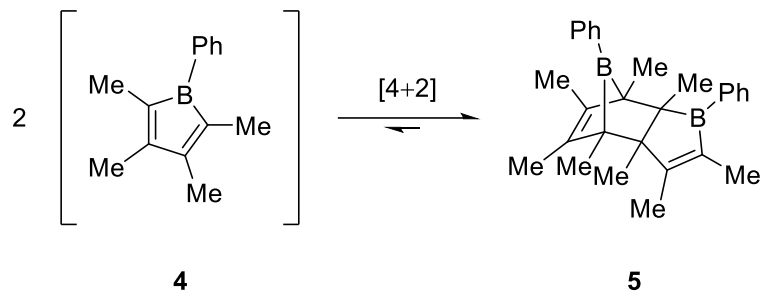


Abbildung 2 Darstellung des qualitativen MO-Schemas des Cyclopentadienylkations (links) und des 1H-Borols (rechts).

Das Cyclopentadienylkation liegt als regelmäßiges Pentagon, unter vollständiger Delokalisierung der π -Elektronen in der Punktgruppe D_{5h} vor und besitzt gemäß der Molekülorbitaltheorie von HÜCKEL, unter Beachtung der Hund'schen Regeln, einen Triplett-Grundzustand.^[31] Die SOMOs (einfach besetztes Molekülorbital) des Cyclopentadienylkations sind energetisch entartet und tragen deshalb jeweils ein Elektron mit parallelem Spin. Weiterhin sind sie von π -Symmetrie und bindender Natur. Durch die formale Substitution des $[C-H]^+$ -Fragments durch das $[B-H]$ -Fragment kommt es zu einer Erniedrigung der Symmetrie von D_{5h} auf C_{2v} . Durch diese Symmetrierniedrigung gemäß des JAHN-TELLER-Effekts erster Ordnung sind die SOMOs des Cyclopentadienylkations nicht mehr redundant, was zu einer energetischen Absenkung der Grenzorbitale und zu einem Singulett-Grundzustand führt.^[33] Weiterhin resultiert aus dem geringeren HOMO-LUMO-Abstand, dass der erste elektronische Übergang (π - π^* -Übergang) im Anregungsbereich des sichtbaren Lichts liegt, weshalb Borole stets intensiv gefärbt in Erscheinung treten. Das eingangs erwähnte 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol zeigt beispielsweise eine Dunkelblaufärbung. Eine weitere Besonderheit der Grenzorbitale des 1H-Borols weist das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) auf. Dieses hat einen π -bindenden Charakter, wodurch eine außergewöhnliche Reduktionschemie dieser Substanzklasse ermöglicht wird.^[34] Das Zusammenspiel dieser optischen und chemischen Eigenschaften der Borole macht sie zu möglichen Bausteinen in elektronischen Anwendungen.

Die hohe Reaktivität von Borolen, welche im Einklang mit den eingangs erwähnten Antiaromaten **1 - 3** steht, verhindert eine Isolierung ihrer freien monomeren Form, bei

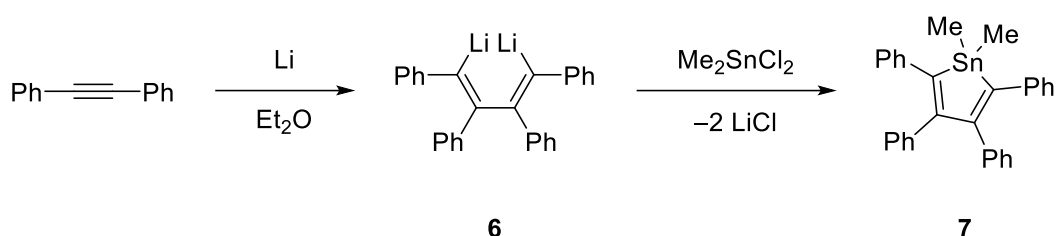
fehlender kinetischer Stabilisierung durch Substituenten mit großem sterischen Anspruch. Die Gruppe um FAGAN konnte bei der versuchten Darstellung des 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborols **4** beobachten, dass aufgrund der fehlenden Abschirmung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Butadienrückgrat, eine [4+2]-Cycloaddition zweier Moleküle von **4** zum entsprechenden Dimer **5** stattfindet (Schema 1).^[35, 36] Die Triebkraft dieser Reaktion kann auf die Vermeidung des antiaromatischen Charakters von **4** zurückgeführt werden.



Schema 1 Dimerisierung des Borols **4**.

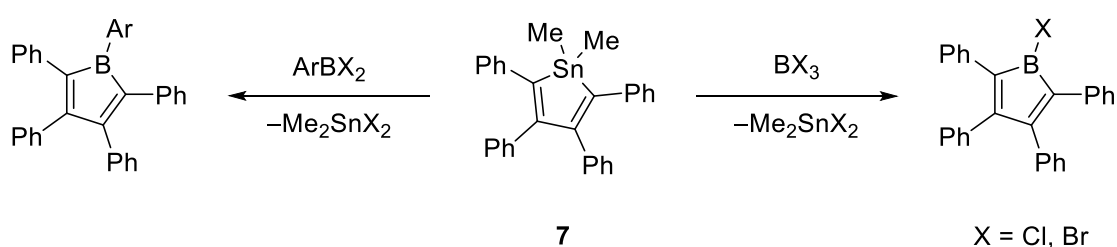
2.2 Synthesestrategien für Borole

Das erste freie Borol wurde, wie im vorherigen Kapitel erwähnt, erstmals von der Arbeitsgruppe um EISCH im Jahr 1969 dargestellt.^[27] Hierbei wurde zunächst Tolan mit elementarem Lithium in Diethylether zur Reaktion gebracht, um Dilithiotetraphenylbutadien zu erhalten,^[37 , 38] welches anschließend in einer Metathesereaktion mit Dichlorodimethylstannan zum luft- und wasserstabilen Stannol **7** umgesetzt wurde (Schema 2).^[39,40]



Schema 2 Darstellung des Stannols **7** durch reduktive Kupplung von Tolan und anschließender zweifacher Salzeliminierung mit Dimethyldichlorostannan.

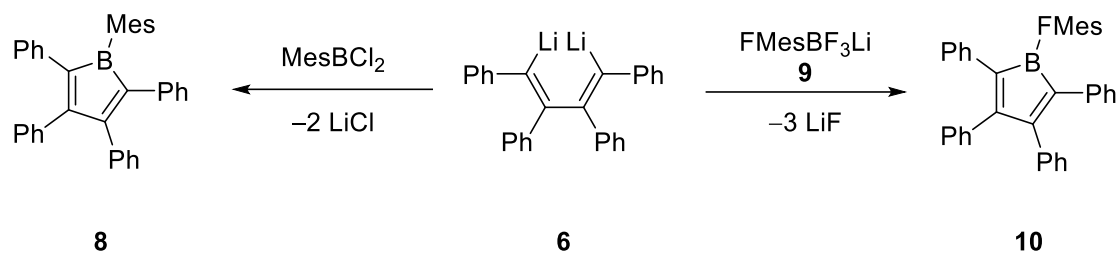
Das resultierende Stannol **7** gilt aufgrund seiner chemischen Eigenschaften als universelle Vorstufe zur Darstellung von Borolen. Der Grund hierfür ist der äußerst selektive Zinn-Bor-Austausch von **7** mit Aryl(dihalogen)boranen^[41] bzw. Trihalogenboranen,^[42, 43] welche zu den entsprechenden Borolen führt (Schema 3).



Schema 3 Synthese von Arylborolen (links) bzw. Halogenborolen (rechts) durch eine Zinn-Bor-Austauschreaktion.

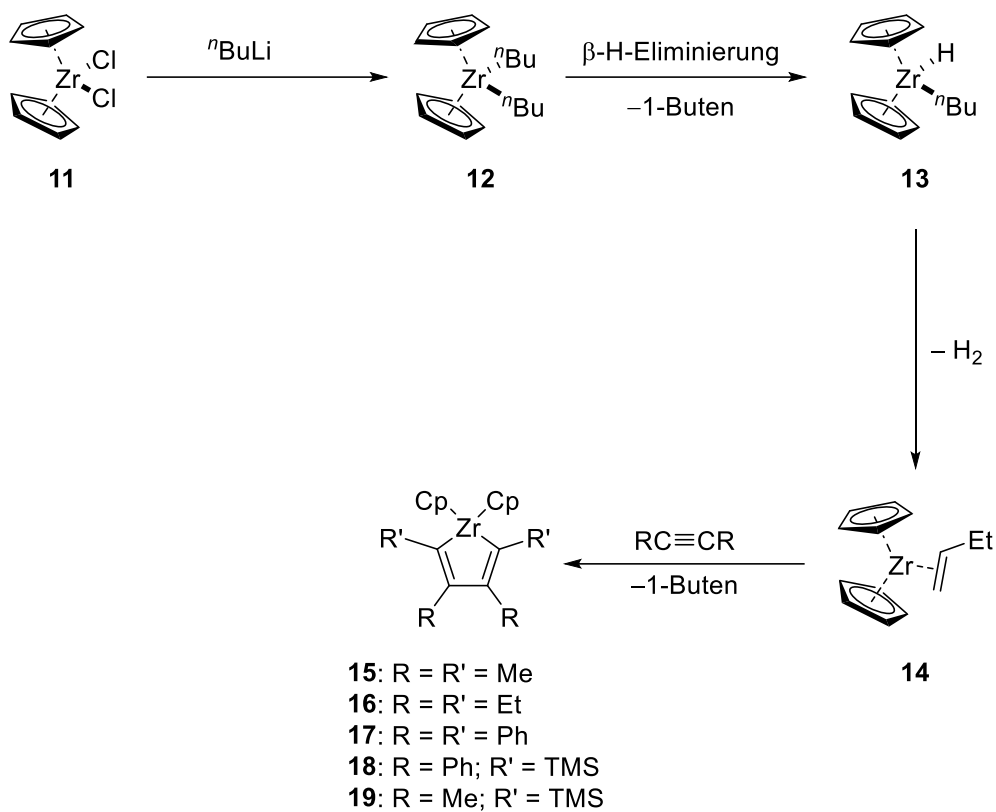
Die Triebkraft dieser Metathesereaktion basiert auf den Bindungsenergien der Kohlenstoff-Element-Bindungen. Hierbei ist die Bor-Kohlenstoff-Bindung energetisch deutlich günstiger ($E = 365 \text{ kJ/mol}$) als die entsprechende Zinn-Kohlenstoff-Bindung ($E = 217 \text{ kJ/mol}$),^[44] weshalb die Reaktion exotherm und spontan abläuft. Diese Syntheseroute ist jedoch nicht für Aryl(dihalogen)borane mit sterisch anspruchsvollen *ortho*-Substituenten geeignet. In diesem Fall ist die direkte zweifache Salzeliminierung des Dilithiotetraphenylbutadiens **6** zu bevorzugen. Vorteile dieser Variante resultieren aus der offenkettigen Struktur von **6**, welche

eine höhere Zugänglichkeit des sterisch anspruchsvollen Edukts ermöglicht und der erhöhten thermodynamischen Triebkraft der zweifachen Salzeliminierung. Durch diese Herangehensweise gelang es der Arbeitsgruppe um BRAUNSCHWEIG, das Mesityl-substituierte Borol **8** darzustellen.^[45] Außerdem konnte die Gruppe um MARDER das FMes-substituierte Borol **10** (FMes= 2,4,6-Trifluoromethylphenyl), durch eine dreifache Salzeliminierung von **6** mit dem Organofluoroborat **9**, zugänglich machen. Durch die Fluorierung der Methylgruppen und der damit einhergehenden erhöhten Hydrophobie der CF₃-Gruppen kann eine signifikant erhöhte Hydrolyse- und Luftstabilität beobachtet werden (Schema 4).^[46]



Schema 4 Darstellung des Mesityl-substituierten Borols **8** (links) und des FMes-substituierten Borols **10** durch doppelte bzw. dreifache Salzeliminierungsreaktion.

Die beiden bisher erwähnten Darstellungsweisen sind weitestgehend auf die symmetrische Phenylsubstitution des Butadienrückgrats beschränkt, was auf die reduktive Kupplung von Acetylderivaten zum Dilithiotetraphenylbutadien **6** zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Limitierung entwickelte die Gruppe um FAGAN 1994 einen neuen Darstellungsweg, welcher eine Variation des Butadienrückgrats ermöglicht.^[35] Diese Syntheseroute geht von Zirkonacyclopentadienen aus, welche durch die Arbeiten der Gruppe um FARONA zugänglich gemacht wurden und von NEGISHI und Mitarbeitern weiterentwickelt wurden.^[47-55] Hierbei wird Dichlorozirkonocen **11** mit *n*BuLi zum Dibutylzirkonocen **12** umgesetzt, das durch eine β -H-Eliminierung zum Hydridkomplex **13** unter Freisetzung von 1-Buten reagiert. Durch die Freisetzung eines weiteren Moleküls 1-Buten entsteht *in situ* ein reaktiver 14-Valenzelektronen-Komplex, der vorübergehend durch die Anwesenheit von 1-Buten als 16-Valenzelektronen-Komplex **14** stabilisiert wird. Komplex **14** bietet die Möglichkeit, Acetylderivate reduktiv zu kuppeln, wodurch eine Vielzahl an Derivaten des Zirkonols zugänglich gemacht werden konnten (Schema 5).



Schema 5 Syntheseroute zu vielfältigen Zirkonolen.

2.3 Reaktivität von Borolen

Der antiaromatische Charakter zusammen mit dem intrinsischen Elektronenmangel des Borzentrums der Borole führt zu vielfältigen Reaktivitäten (Abbildung 3). Die Triebkraft der meisten Reaktionen dieser Substanzklasse ist die Aufhebung des antiaromatischen Charakters. Im Jahre 1986 konnte die Arbeitsgruppe um EISCH bereits zeigen, dass es möglich ist, Alkalimetalle mit Borolen zu oxidieren.^[29] Durch die Auswahl geeigneter Substrate können drei verschiedene reaktive Stellen des Borols gezielt zur Reaktion gebracht werden.^[33,34] Zum einen kann das vakante $2p_z$ -Orbital, welches an der cyclischen Delokalisierung der 4π -Elektronen beteiligt ist, durch Lewis-Basen bzw. Nucleophile jeglicher Art angegriffen werden. Weiterhin kann das Butadienrückgrat für Cycloadditionen als elektronenarmes Dien, bevorzugt für inverse Diels-Alder-Reaktionen, zur Verfügung stehen. Ein weiterer verbreiteter Reaktionstyp ist die Insertionsreaktion in die endocyclischen B–C-Bindungen, welche zu einer Vielzahl neuer borhaltiger Heterocyclen führt.^[56]

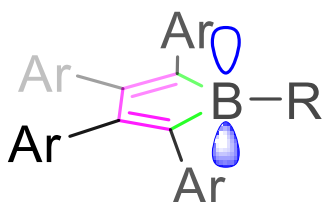
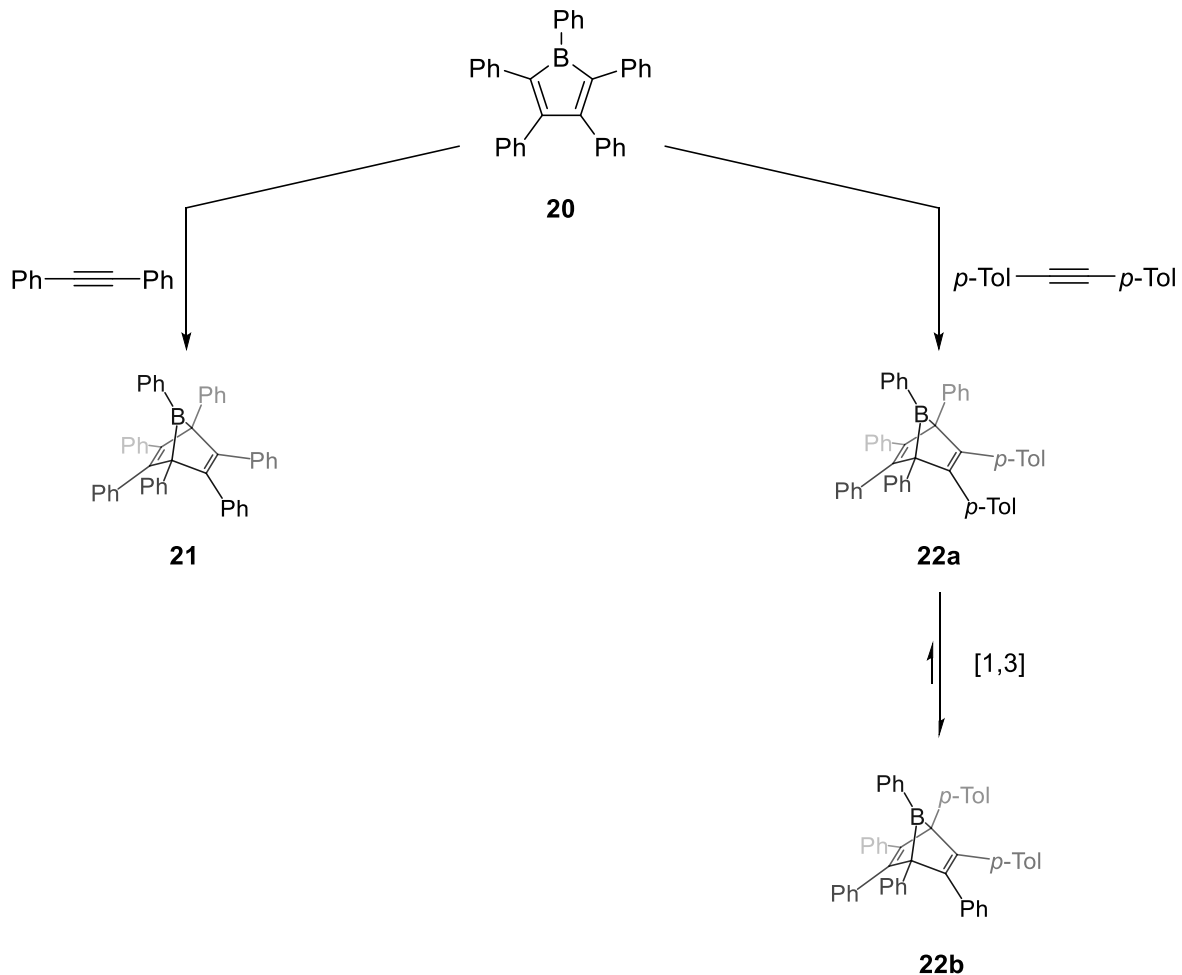


Abbildung 3 Schematische Darstellung der reaktiven Stellen eines beliebig Aryl-substituierten Borols: Das Butadienrückgrat (pink), das vakante p_z -Orbital (blau) und die endocyclischen B–C-Bindungen (grün).

Das erste Beispiel einer Cycloaddition konnte im Jahr 1969 durch die Arbeitsgruppe um EISCH durch die Umsetzung des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **20** mit Diphenylacetylen gezeigt werden. Hierbei agiert das Butadienrückgrat des Borols als elektronenarmes Dien und das Alkin als elektronenreiches Dienophil. Im ersten Schritt entsteht durch die Cycloaddition ein 7-Boranorbornadien **21**, welches zunächst mit einer wässrigen Zersetzungsreaktion nachgewiesen werden konnte (Schema 6, links).^[27] Im Jahr 1990 konnten erneut von der Arbeitsgruppe um EISCH neue Beispiele für Cycloadditionen von Borolen gefunden und näher untersucht werden.^[57] Hierzu wurde Di(*p*-tolyl)acetylen mit 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **20** zur Reaktion gebracht. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte das Vorliegen eines Produktgemisches zweier unsymmetrischer 7-Boranorbornadiene **22a/22b** vermutet werden. Bei Raumtemperatur liegen beide Verbindungen in einem dynamischen Gleichgewicht vor, da sie sich durch eine 1,3-sigmatrope Umlagerung der Brückenkopfeneinheit ineinander

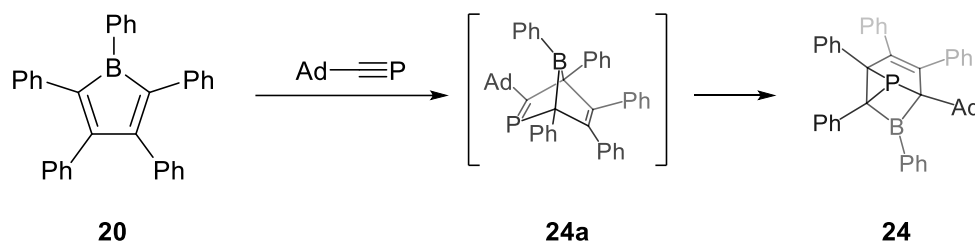
überführen lassen (Schema 6, rechts).^[57] Arbeiten der Gruppen um PIERS und BRAUNSCHWEIG konnten diesen Sachverhalt bestätigen.^[58, 59] Quantenchemische Rechnungen konnten zusätzlich belegen, dass das Borol grundsätzlich als elektronenarmes Dien aus dem LUMO reagiert und die Alkine als Dienophile aus dem HOMO. Deshalb können diese [4+2]-Cycloadditionen als inverse Diels-Alder-Reaktionen bezeichnet werden.^[60]



Schema 6 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols **20** mit Derivaten des Acetylens.

Im Jahr 2021 konnte die Gruppe um BRAUNSCHWEIG einen weiteren Beitrag zum Verständnis der Cycloadditionschemie von Borolen liefern. Hierbei konnte gezeigt werden, dass siebengliedrige Borepin-Systeme (d. h. Heptaphenylborepin und zwei Derivate, die mit einem Thiophen bzw. einem Chloratom substituiert sind), welche formal Produkte der Insertionsreaktion eines Borols mit einem Alkin sind und außerdem in einem dynamischen Gleichgewicht mit den entsprechenden bicyclischen Boranorborepinen stehen, aber keine isolierbaren Produkte der Reaktion darstellen. Weiterhin konnte bewiesen werden, dass

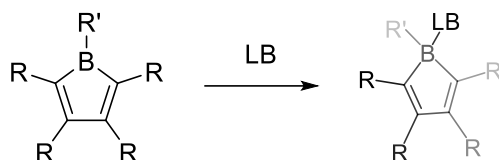
[4+2]-Cycloaddition zur kurzlebigen, intermediären Zwischenstufe **24a** und anschließend zum thermodynamisch begünstigten Reaktionsprodukt **24** weiterreagieren (Schema 9).



Schema 9 Reaktivität von **20** gegenüber des 1-Adamantylphosphaalkins.

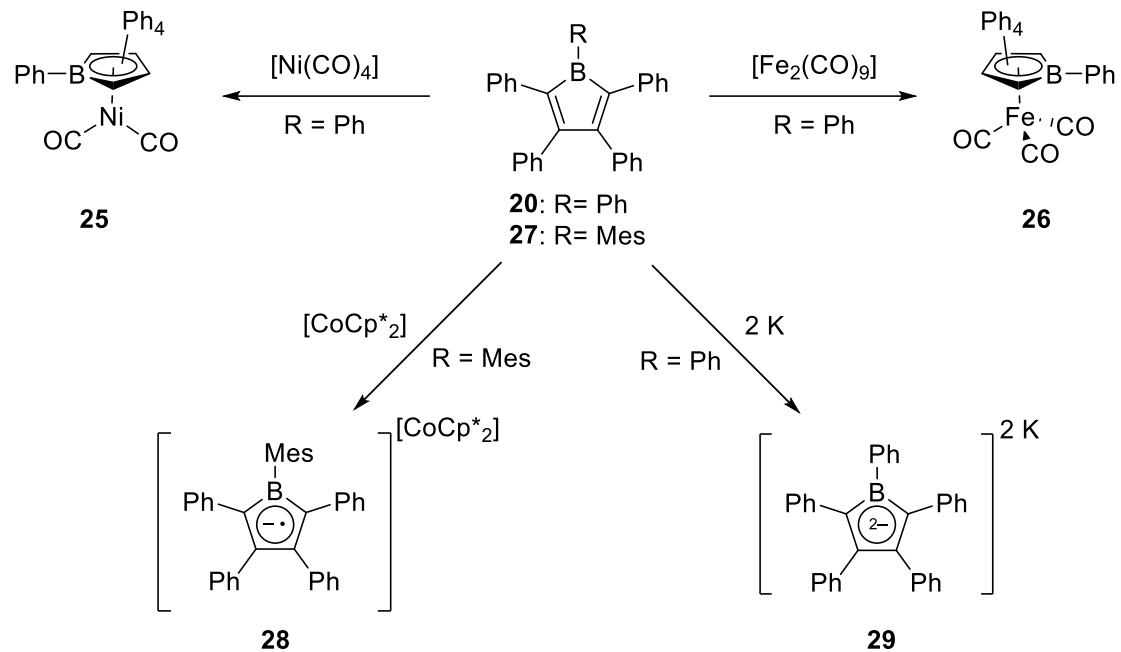
Da es sich bei Borolen um Verbindungen mit einem dreifach koordinierten Boratom handelt, ist das Borzentrum in diesen Verbindungen koordinativ ungesättigt, weist ein Elektronensextett auf und kann deshalb als Elektronenmangelverbindung beschrieben werden. Durch die Zugabe von Lewis-Basen wie beispielsweise Derivaten des Pyridins, Phosphanen, Aminen und *N*-heterocyclischen Carbenen, können Lewis-Paare mit den elektronenarmen Borolen (Lewis-Säuren) gebildet werden. Das LUMO der Lewis-Base wechselwirkt hierbei mit dem HOMO des Borols, was zu einer energetischen Stabilisierung durch die Aufhebung der cyclischen Konjugation der π -Elektronen führt. Außerdem kann das Boratom durch die Koordination einer Lewis-Base ein Elektronenoktett erreichen. Die auf diese Weise ausgebildete Bindung wird als dative Bindung bezeichnet.

Eine chemische Verbindung weist eine hohe Lewis-Acidität auf, wenn das LUMO in seiner relativen Energie möglichst niedrig und das elektronenarme Zentrum eine gute räumliche Zugänglichkeit besitzt. Da Borole diese Eigenschaften aufweisen, zählen sie zu der Klasse der stärksten Lewis-Säuren.^[29] Abgesehen von der guten räumlichen Zugänglichkeit der Borole durch die planare BC_4 -Einheit, wird die Lewis-Acidität durch die mögliche Besetzung des vakanten p_z -Orbitals des Boratoms und der damit einhergehenden Aufhebung des antiaromatischen Charakters weiter erhöht. Deshalb ist es möglich, selbst mit schwachen Lewis-Basen wie z. B. Ethern, Nitrilen oder Isonitrilen und Borolen stabile Lewis-Paare auszubilden (Schema 10).



Schema 10 Schematische Darstellung der Lewis-Paar-Bildung eines Borols.

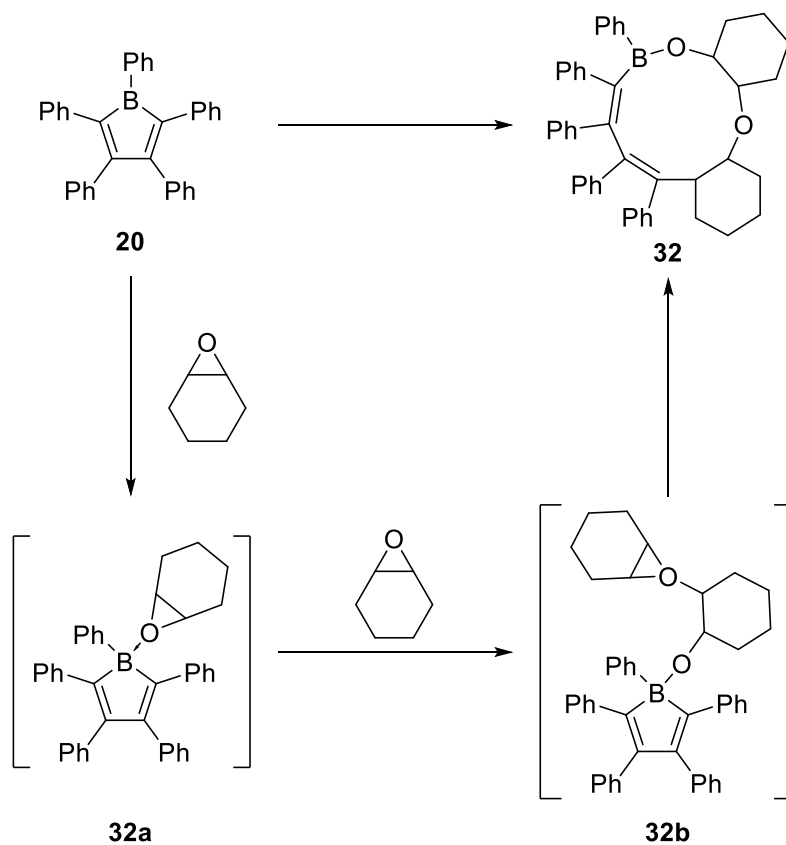
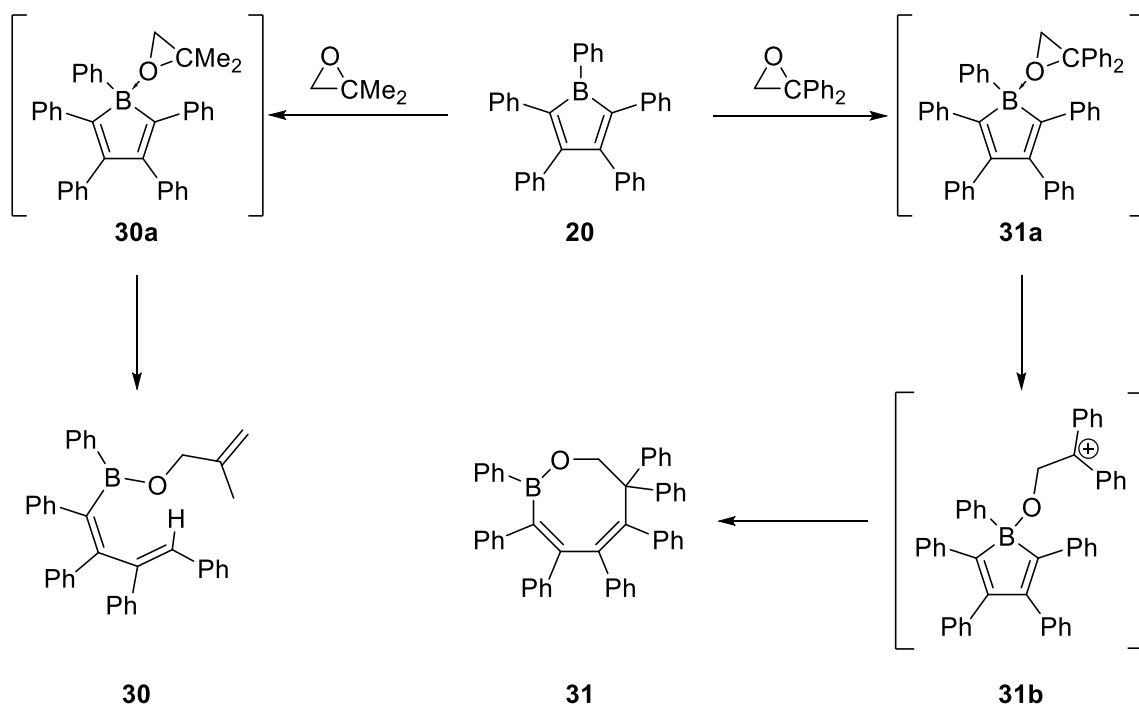
Ein weiterer Weg, um Borole zu stabilisieren, bietet die Besetzung des energetisch tiefliegenden LUMOs, welches einen bindenden Charakter aufweist. Hierbei kann das antiaromatische System durch eine Zweielektronenreduktion in ein aromatisches System mit 6π -Elektronen überführt werden. Die Arbeitsgruppe um HERBERICH konnte im Jahr 1980 erstmals das Dianion eines Borols zugänglich machen. Hierfür wurde das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **20** mit zwei Äquivalenten an elementarem Kalium umgesetzt (Schema 11).^[34] Außerdem konnte durch die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ mit **20** ebenso eine formale Reduktion zu den Halbsandwichkomplexen **25** bzw. **26** erhalten werden. Die Isolierung des Monoanions des Borols **20** durch eine Einelektronen-Reduktion gelang der Gruppe um BRAUNSCHWEIG erstmals 2012.^[64] Hierfür wurde das Borol **27** mit einem Äquivalent an Decamethylcobaltocen $[\text{CoCp}^*_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) umgesetzt. Eine weitere Darstellungsmethode solcher Monoanionen ist die Komproportionierung des entsprechenden Dianions **29** mit dem neutralen Borol **20**. Jedoch war es bisher nicht möglich, einen Strukturnachweis für das Reaktionsprodukt dieser Komproportionierung zu erhalten und lediglich EPR-spektroskopische Untersuchungen konnten zur Analyse herangezogen werden.^[60]



Schema 11 Reaktivität der Borole **20** und **27** unter reduktiven Reaktionsbedingungen.

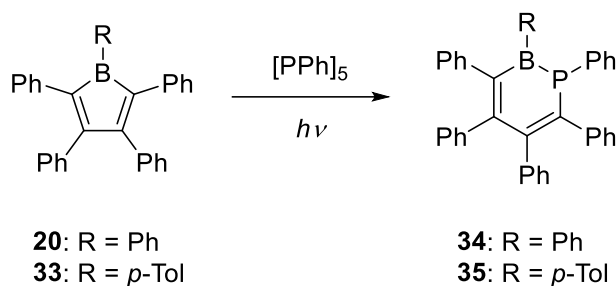
Ein großer Teil der Chemie der Borole ist durch Insertionsreaktionen in die B–C-Bindung geprägt. Der Arbeitsgruppe um MARTIN gelang es 2017, Epoxide in die endocyclischen B–C-Bindungen des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols **20** zu insertieren, wobei drei verschiedene Produkte in Abhängigkeit des Substituenten des Epoxids gebildet wurden (Schema 12).^[65] Die Reaktion von **20** mit *Isobutyl*enoxid führte zur Protoborylierung der Methylgruppe, so dass das Ringöffnungsprodukt **30** mit einer Borabutadienkette aufgrund des sauren β -Wasserstoffatoms der Methylgruppe erhalten werden konnte (Schema 12, oben links). Durch die Verwendung von 1,1-Diphenylethylenoxid, welches über keine aciden Protonen verfügt, konnte der BOC₆-Achtring **31** dargestellt werden. Wird der sterische Anspruch des Epoxids erhöht, wie beispielsweise mit dem Cyclohexenoxid, können als Resultat zwei C₂O-Fragmente in die endocyclische B–C-Bindung von **20** insertiert werden, wodurch das erste Exemplar eines elfgliedrigen Boracyclus erhalten werden konnte. Obwohl drei strukturell verschiedene Produkte gebildet wurden, ist davon auszugehen, dass die Mechanismen für alle Epoxid-Insertionsreaktionen von einer anfänglichen Koordination des Sauerstoffatoms des Epoxids an das Borzentrum von **20** ausgehen. **31a** würde daraufhin eine C–O-Bindungsspaltung am CPh₂-Kohlenstoff erfahren, um ein tertiäres Carbokation **31b** zu bilden, welches in den Ring insertiert und so zur Ausbildung von **31** führt (Schema 12, oben rechts). Bei der Reaktion des Cyclohexenoxids hingegen, würde der Kohlenstoff des koordinierenden Cyclohexenoxids von einem weiteren Äquivalent des Epoxids angegriffen,

wodurch eine Ringöffnung des borgebundenen Epoxids erfolgt, so dass **32b** entsteht, welches im folgenden Schritt in den BC₄-Ring insertiert, um **32** darzustellen (Schema 12, unten).



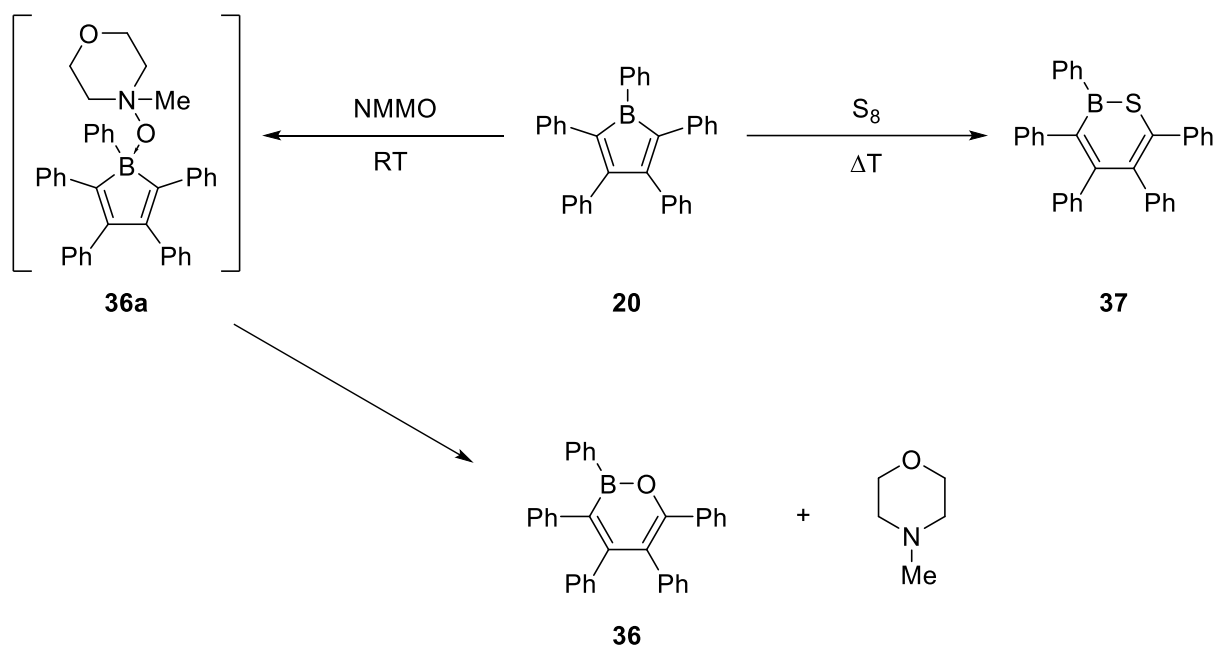
Schema 12 Mechanismen der Reaktionen von **20** mit ausgewählten Epoxiden.

Im Jahr 2015 gelang der Arbeitsgruppe um MARTIN ebenfalls das erste Beispiel einer Phosphinideninsertion in die endocyclische B–C-Bindung.^[66] Hierzu wurde das cyclische [PPh]₅ unter photolytischen Bedingungen mit dem Borol **20** und dem 1-*p*-Tolyl-2,3,4,5-tetraphenylborol **33** umgesetzt (Schema 13). Die Festkörperstruktur der entstandenen 1,2-Phosphaborine zeigen einen planaren BPC₄-Ring mit verkürzten C–C-Bindungslängen, welcher auf eine Delokalisierung der π -Elektronen hindeutet. Quantenchemische Rechnungen unterstützen die Annahme des aromatischen Charakters von **34** bzw. **35**.



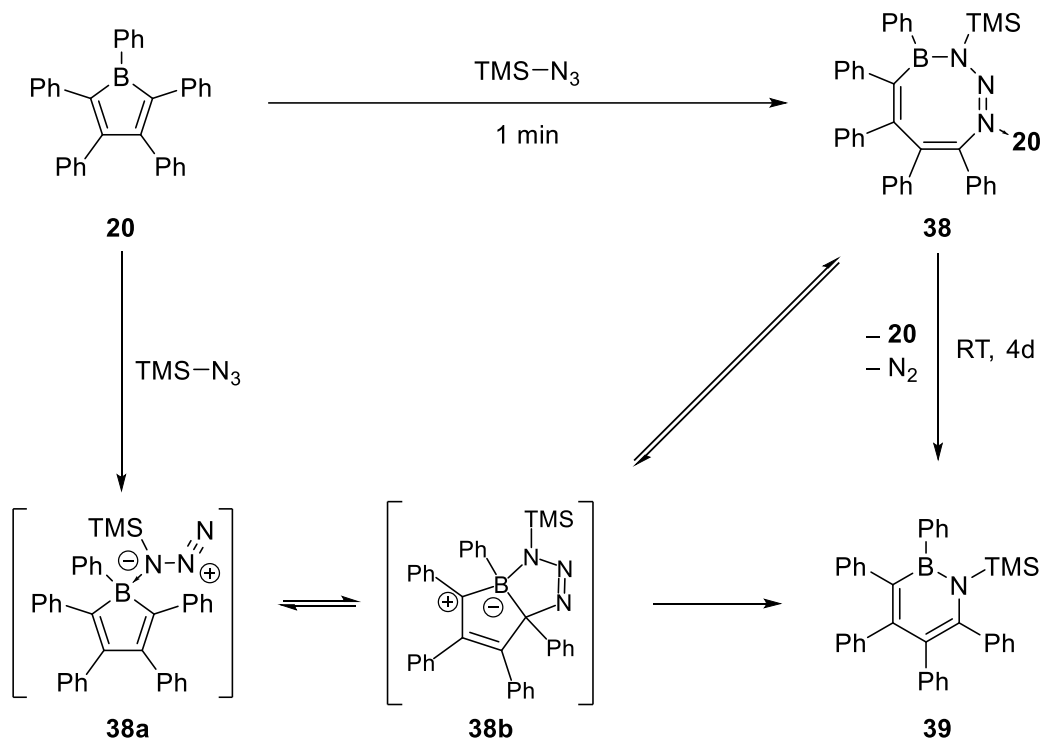
Schema 13 Darstellung der 1,2-Phosphaborine **34** und **35**.

Im Gegensatz zu dieser Reaktion konnte die Gruppe um MARTIN 2016 zeigen, dass es unter thermischen Bedingungen möglich ist, Sauerstoff bzw. Schwefel in die endocyclische B–C-Bindung zu insertieren. Als Reagenz zur Sauerstoffinsertion wurde *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid (NMMO) verwendet, welches bereits bei Raumtemperatur mit **20** reagiert (Schema 14, links). Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Insertion über einen zweistufigen Prozess abläuft. Im ersten Schritt kommt es zu einer Ausbildung eines Addukts über den Sauerstoff des NMMOs und anschließend im zweiten Schritt zu der zuvor beschriebenen Insertion.^[67] Mit elementarem Schwefel hingegen ist die entsprechende Insertion erst ab einer Temperatur von 65 °C möglich (Schema 14, rechts). Das entstandene Thiaborinin **37** ist erst das zweite Beispiel eines 1,2-Thiaborinins, welches in freier monocyclischer Form vorliegt und aufgrund der Bindungsparameter im Festkörper und unter Einbezug quantenchemischer Rechnungen als aromatisch bezeichnet werden kann.^[68]



Schema 14 Darstellung des 1,2-Oxaborinins **36** (links) und des 1,2-Thiaborinins **37** (rechts).

2014 berichtete die Gruppe um BRAUNSCHWEIG, dass durch Umsetzung von Trimethylsilylazid mit **20** das entsprechende 1,2-Azaborinin **39** erhalten werden konnte.^[69] Hierbei kommt es zunächst zur formalen Insertion des Trimethylsilylazids in die endocyclische B–C-Bindung. Anschließend wird ein Äquivalent des Borols und elementarer Stickstoff eliminiert, wodurch das Azaborinin **39** gebildet wird.

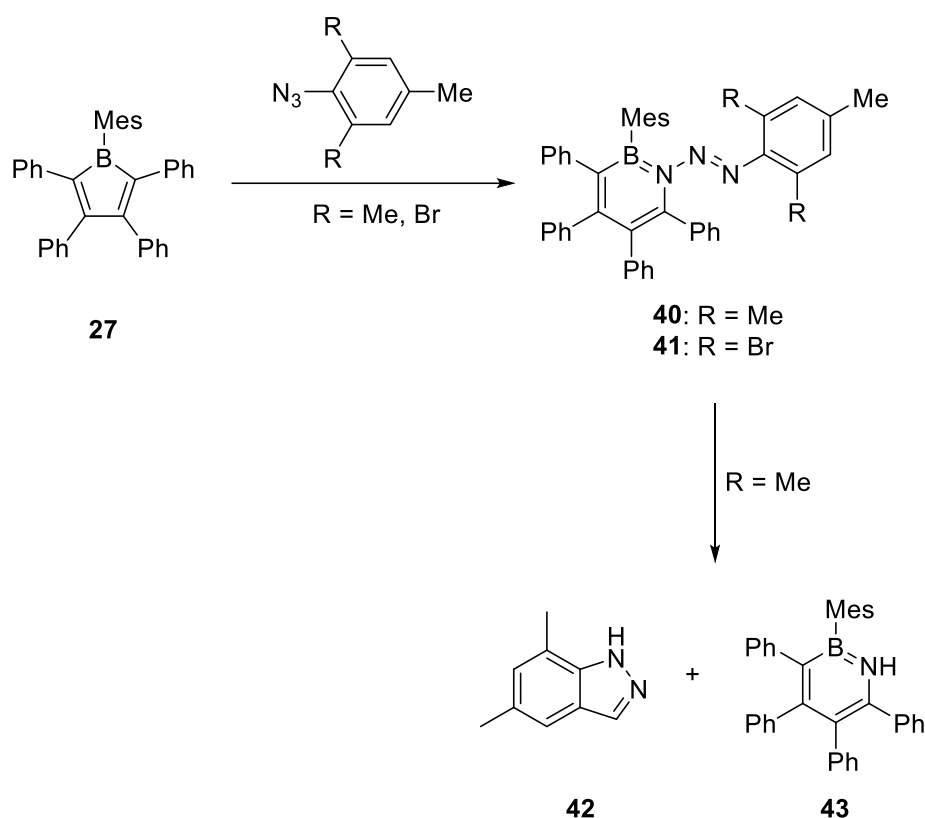


Schema 15 Aktivierung des Trimethylsilylazids mit **20** zur Darstellung von **39**.

Der Gruppe um MARTIN gelang im gleichen Jahr die genauere Aufklärung des komplexen Reaktionsmechanismus (Schema 15). Durch die Zuhilfenahme von DFT-Rechnungen (DFT= Dichtefunktionaltheorie) und der isolierten Verbindung **38** kann die Bildung von **39** als mehrstufiger Gleichgewichtsprozess beschrieben werden, wobei im letzten Schritt ein Äquivalent Borol und elementarer Stickstoff eliminiert wird. Zunächst koordiniert das α -Stickstoffatom des Azids an das lewisacide Borzentrum, welches anschließend elektrophil an die endocyclische B–C-Bindung addiert. Der dadurch entstandene Bicyclus **38b** kann im nächsten Schritt entweder durch die irreversible Freisetzung von elementarem Stickstoff direkt zu **39** oder in einer weiteren Gleichgewichtsreaktion zum achtgliedrigen borhaltigen Cyclus **38** reagieren. **38** wandelt sich jedoch nach einigen Tagen zum thermodynamisch stabileren 1,2-Azaborinin **39** um.

Seit 2014 konnte durch die Gruppe um BRAUNSCHWEIG eine Vielzahl verschiedener 1,2-Azaborinine, sowie Bis-1,2-azaborinine isoliert und charakterisiert werden. Hierzu wurden sowohl die Substituenten des Bors, als auch die Substituenten des Azids systematisch variiert.^[70,71] Der Initialschritt der Bildung eines 1,2-Azaborinins, also die Koordination des α -Stickstoffatoms an das Lewis-acide Borzentrum, konnte durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs des Borsubstituenten zusammen mit einem sterisch anspruchsvollen,

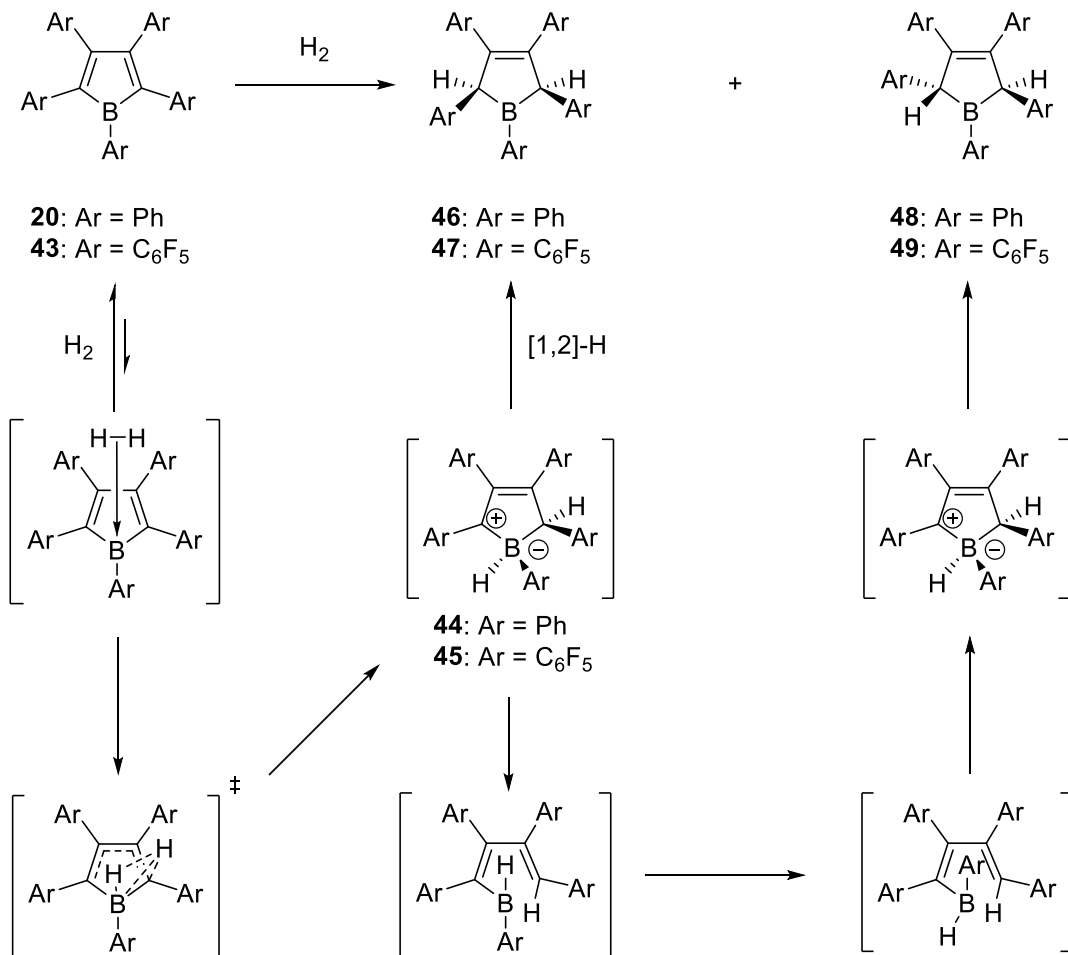
ortho-substituierten Arylazid vermieden werden. Anstelle der Koordination des α -Stickstoffatoms koordiniert nun das γ -Stickstoffatom des Azids an das Borzentrum, welches anschließend unter Erhalt der N_3 -Einheit in die endocyclische B–C-Bindung insertiert (Schema 16).^[72] Das Produkt dieser Reaktion kann als B–N-substituiertes Diaryldiazen bezeichnet werden und ist intensiv gelb gefärbt. Die erhaltenen Verbindungen **40** und **41** zeigen sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine *trans*-Konfiguration und ließen sich unter photolytischen Bedingungen nicht isomerisieren. Verbindung **40** zeigt nach einigen Tagen eine Jacobsen-artige Zersetzungsreaktion, wodurch das Indazol **42** und das entsprechende 1*H*-Azaborinin **43** erhalten werden kann.



Schema 16 Darstellung der B–N-isomeren Azofarbstoffe durch die Umsetzung des Borols **27** mit sterisch anspruchsvollen *ortho*-substituierten Arylaziden und anschließender Zersetzungsreaktion der Verbindung **40**.

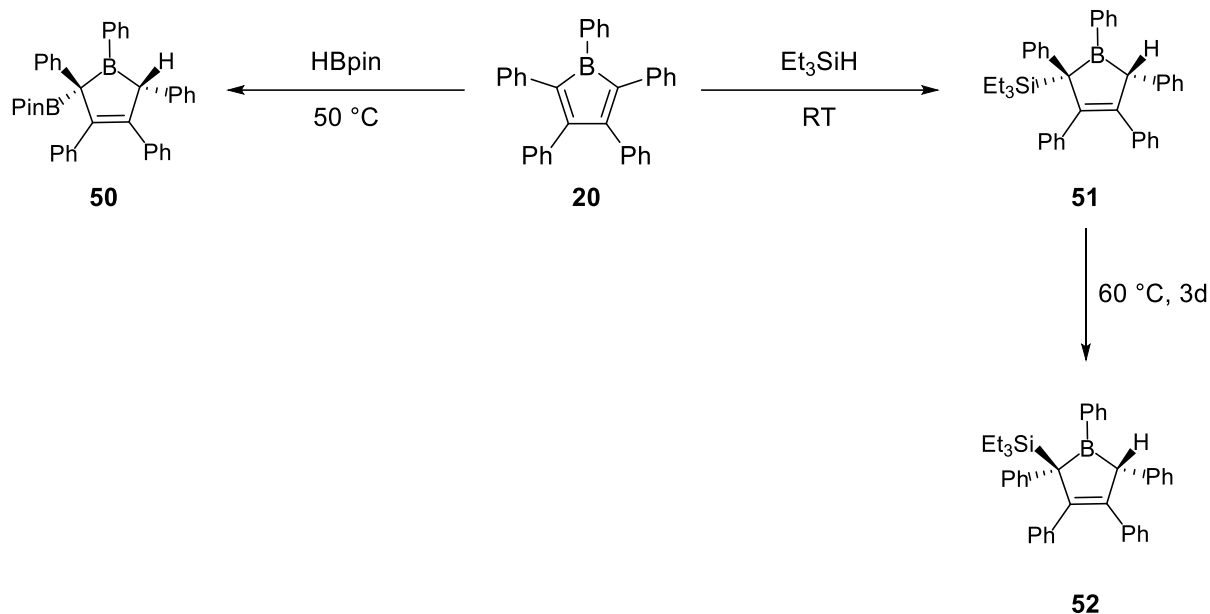
Eine weitere Besonderheit der Borole ist die Fähigkeit, elementaren Wasserstoff ohne die Anwesenheit eines Katalysators zu aktivieren. Die Gruppe um PIERS und TUONONEN konnten dies durch die Umsetzung des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols **20** bzw. des perfluorierten Borols **43** mit einer Atmosphäre Wasserstoff bei Raumtemperatur beweisen (Schema 17).^[73,74] Außerdem war es durch quantenchemische Berechnungen möglich, den Mechanismus der H–H-Bindungsaktivierung aufzuklären. Hierbei kommt es im ersten Schritt zu einer

Adduktbildung zwischen dem Borol und Wasserstoff, welche von einer heterolytischen Addition an die B–C-Bindung gefolgt wird. Das daraus entstandene Zwitterion **44/45** kann anschließend durch eine 1,2-Hydridumlagerung zum *cis*-Produkt **46/47** oder durch eine Ringöffnungsreaktion mit anschließender Rotation um die B–C-Bindung, Cyclisierung und abschließender 1,2-Hydridumlagerung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Produkt **48/49** reagieren.



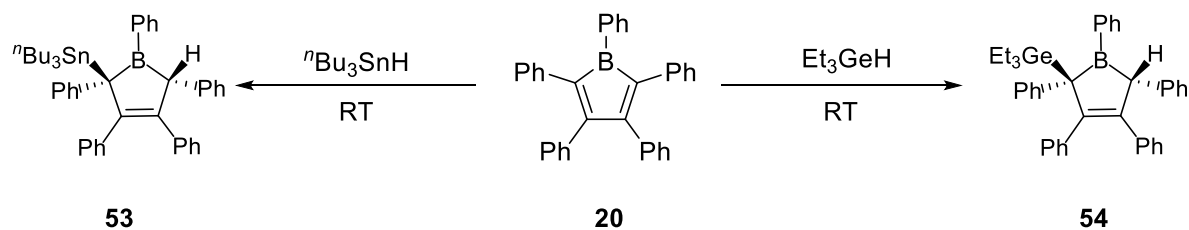
Schema 17 Aktivierung von elementarem Wasserstoff durch die Borole **20** bzw. **43**.

Weiterhin ist es möglich, sowohl B–H- als auch Si–H-Bindungen mit Borolen zu aktivieren. 2016 konnte die Gruppe um MARTIN zeigen, dass 2-HBPin (Pin = pinacolato) mit **20** umgesetzt werden kann, um das *trans*-Additionsprodukt zu erhalten.^[75] Bereits 2013 gelang es der Gruppe um BRAUNSCHWEIG, Triethylsilan mit **20** zur Reaktion zu bringen, wodurch ebenfalls das entsprechende *trans*-Additionsprodukt **51** erhalten werden konnte (Schema 18).^[76] Dieses kann jedoch durch Erhitzen auf 60 °C für drei Tage zum entsprechendem *cis*-Additionsprodukt **52** umgewandelt werden.



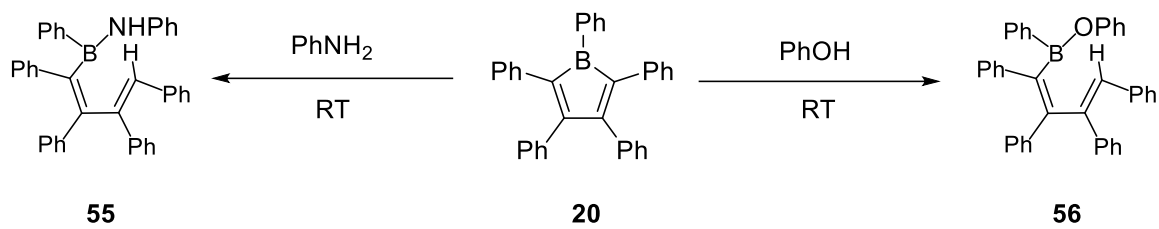
Schema 18 B–H- bzw. Si–H-Bindungsaktivierung durch das Borol **20**.

Neben den vorgestellten *trans*-Additionen, gibt es auch Beispiele für die Ge–H- bzw. Sn–H-Bindungsaktivierung mit Borolen, welche das *cis*-Additionsprodukt bilden. Der Gruppe um MARTIN gelang es 2016, diese durch Umsetzung von Triethylgermaniumhydrid bzw. Tri-*n*-butylzinnhydrid mit **20** zu entdecken (Schema 19).^[75]



Schema 19 Sn–H- bzw. Ge–H-Bindungsaktivierung durch das Borol **20**.

Über die vorgestellten 2,6-Additionen hinaus ist es für Borole außerdem möglich, E–H-Bindungen (E= N, O) durch eine 1,2-Addition unter Ringöffnung zu aktivieren. Beispiele hierfür konnten 2016 ebenfalls von der Gruppe um MARTIN erbracht werden. Hierzu wurde das Borol **20** mit Phenylamin bzw. mit Phenol umgesetzt (Schema 20).^[77]

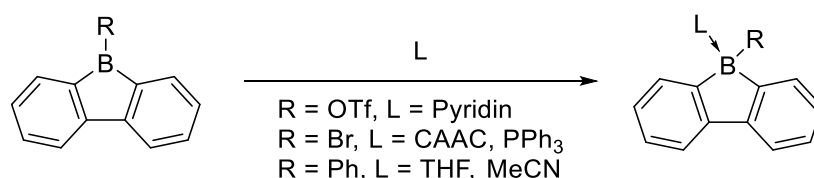


Schema 20 N–H- bzw. O–H-Bindungsaktivierung durch das Borol **20**.

die zusammen mit der geringen energetischen Differenz zwischen HOMO und LUMO, Anwendung in optoelektronischen Materialien wie OLEDs (OLED = engl. für *organic light-emitting diodes*)^[85] und OSCs (OSC = engl. für *organic solar cells*)^[86] finden.

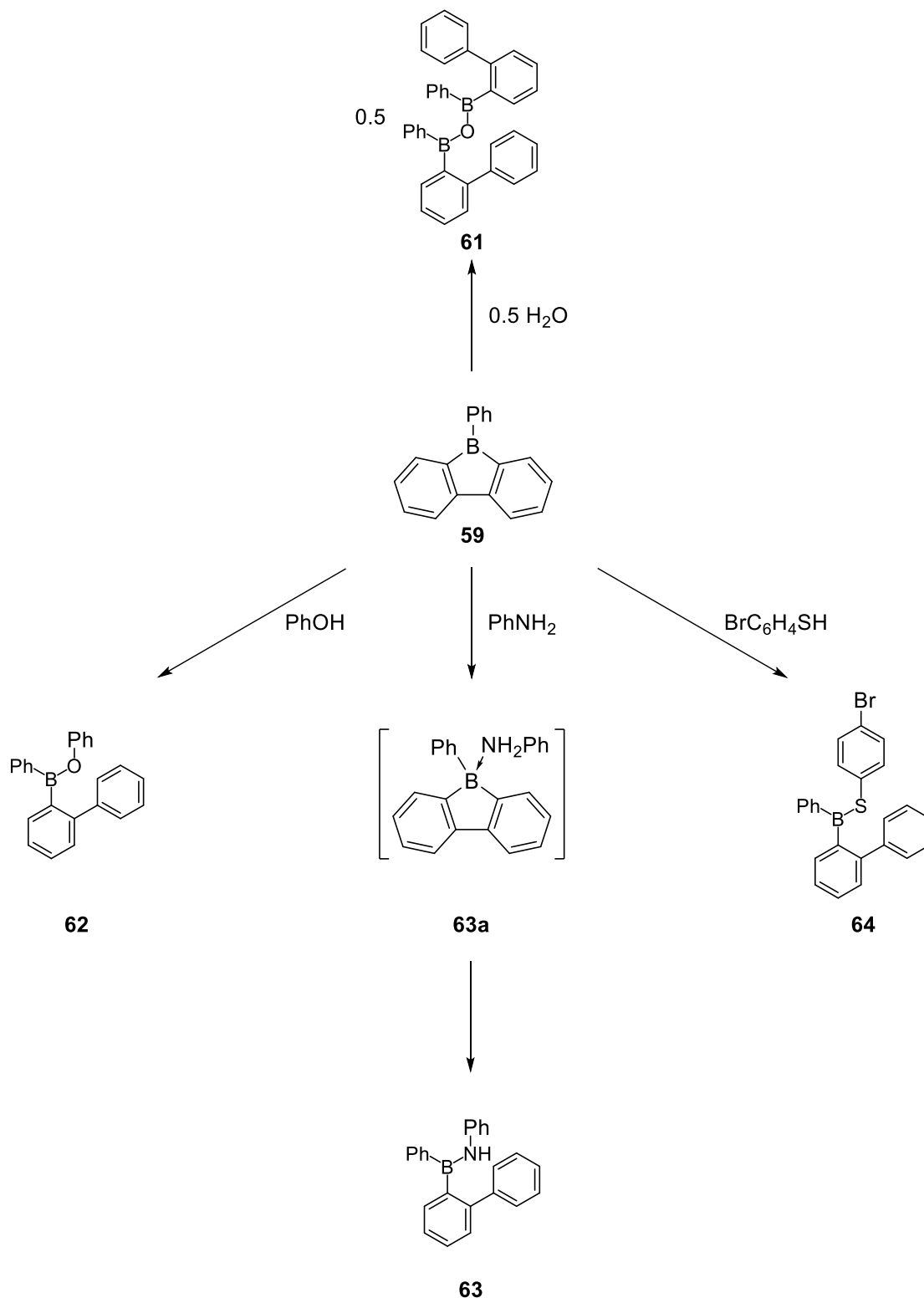
2.5 Reaktivität von 9-Borafluorenen

Grundsätzlich ist die Reaktivität der 9-Borafluorene stark verwandt mit der Reaktivität der Borole. Allerdings ist es durch die Anellierung nicht möglich, Cycloadditionen am Butadienrückgrat des 9-Borafluorens durchzuführen. Das Borzentrum des 9-Borafluorens ist ebenfalls Lewis-acide, weshalb es leicht möglich ist, Addukte mit Lewisbasen wie z.B. Pyridin, CAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden), THF, Acetonitril und Triphenylphosphan auszubilden (Schema 23).^[87-91]



Schema 23 Ausgewählte Beispiele der Bildung von Lewis-Addukten von 9-Borafluorenen.

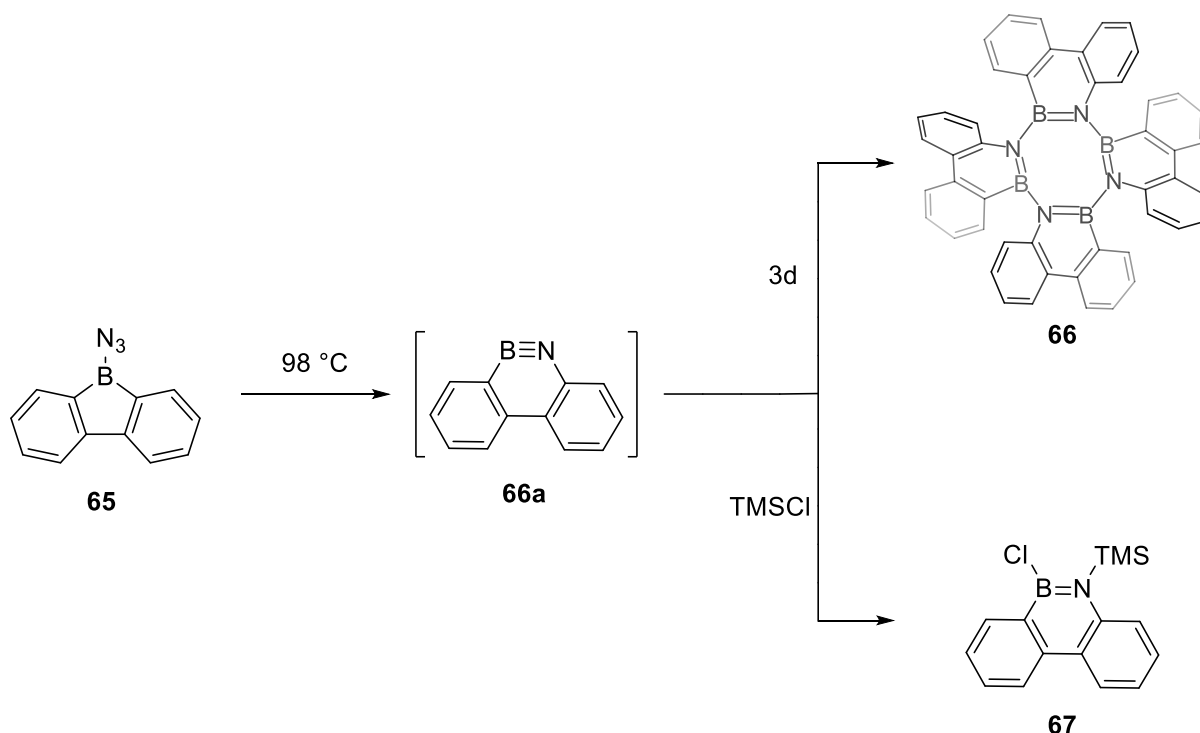
Der wichtigste Reaktionstyp der 9-Borafluorene bleibt die Insertionsreaktion in die endocyclische B–C-Bindung, welche den Zugang zu größeren Boracyclen ermöglicht. Die Gruppe um MARTIN konnte 2019 die Reaktionen des 9-Ph-9-Borafluorens mit Wasser, Phenol, Anilin und *para*-Bromphenylthiol aufklären.^[92] Hierbei kommt es zu einer 1,2-Addition der E–H- (E= N, O, S) an die endocyclische B–C-Bindung unter Ringöffnung (Schema 24). Eine genauere quantenchemische Untersuchung des Reaktionsmechanismus der N–H-Bindungsaktivierung zeigte, dass zunächst ein Lewisaddukt gebildet wird, welches im zweiten Schritt in die endocyclische B–C-Bindung insertiert.



Schema 24 E–H-Bindungsaktivierung (E= N, O, S) durch das 9-Boraphluoren **59**.

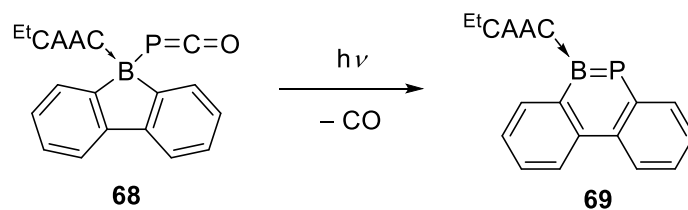
Die Gruppe um BETTINGER konnte 2014 durch die Thermolyse bei 98 °C eine intramolekulare Insertionsreaktion des 9-Azido-9-boraphluorens beobachten (Schema 25).^[93] Hierbei insertiert der Azidsubstituent unter Freisetzung von elementarem Stickstoff in die endocyclische

B–C-Bindung. Das hierbei entstandene 9,10-Azaboraphenanthren **66a** konnte aufgrund von Zersetzungsreaktionen allerdings nicht isoliert werden. Es war jedoch möglich, das Zersetzungsprodukt **66** in geringer Ausbeute zu erhalten, welches auf die Existenz von **66a** hinweist. Eine Abfangreaktion mit Trimethylsilylchlorid lieferte hierfür weitere Beweise.



Schema 25 Thermolyse von **65** und Abfangreaktion mit TMSCl.

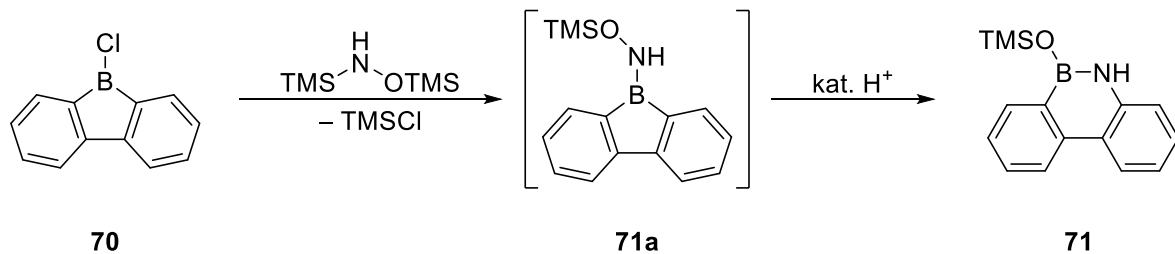
Das B,P-Analogon von **66a**, welches durch CAAC^{Et} (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-5,5-diethyl-3,3-dimethylpyrrolidin-2-yliden) stabilisiert wird, konnte durch die Gruppe um GILLIARD dargestellt werden.^[94] Hierzu wurde das PCO-substituierte, CAAC^{Et} stabilisierte 9-Borafluoren **68** unter photolytischen Bedingungen zu **69** umgesetzt, wobei Kohlenmonoxid freigesetzt wird (Schema 26).



Schema 26 Darstellung des ersten Boraphosphaphenanthrens **69**.

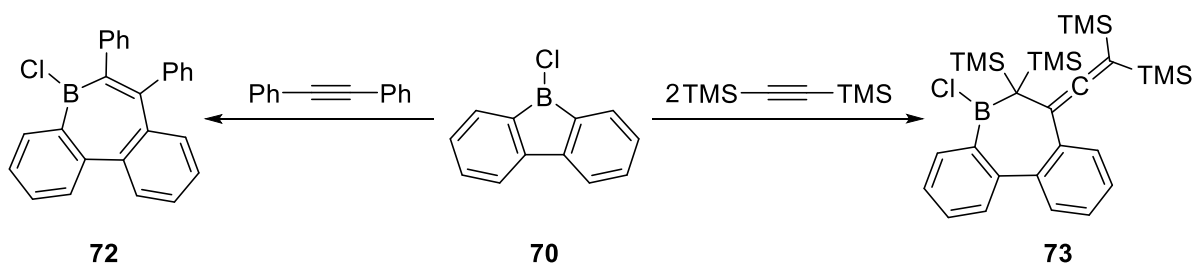
Als BETTINGER und Mitarbeiter 2012 nach neuen Syntheserouten zur Darstellung von aminosubstituierten 9-Borafluorenen suchten, stellten sie fest, dass bei der Umsetzung des

9-Chloro-9-borafluorens **70** mit *N,O*-(Bistrimethylsilyl)hydroxylamin nicht das Aminoborafluoren **71a**, sondern das 9,10-Azaboraphenanthren **71** entsteht.^[95] Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte **71a** als Zwischenstufe nachgewiesen werden, jedoch zeigen quantenchemische Berechnungen, dass es wahrscheinlich zu einer Trimethylsilylchlorideliminierung und anschließender Umlagerung durch geringe Mengen an Säure zum Produkt **71** kommt (Schema 27).



Schema 27 Darstellung des 9,10-Azaboraphenanthrens **71** durch Umlagerung von **71a**.

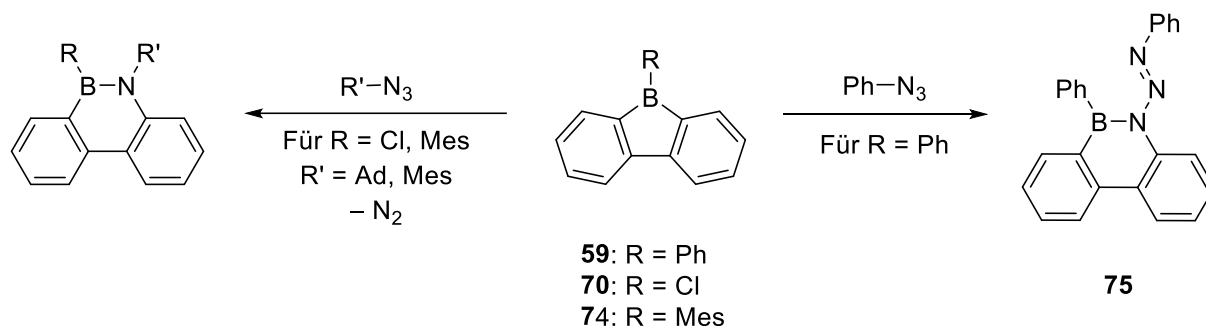
Neben den intramolekularen Insertionsreaktionen sind auch einige intermolekulare Beispiele bekannt. 2016 konnte die Gruppe um FUKUSHIMA zeigen, dass 9-Borafluorene wie **70** mit Diphenylacetylen zu BC₆-Borepinsystemen reagieren.^[96] Diese Reaktivität bietet somit eine gute Methode, um größere borhaltige Systeme aufzubauen und ist für viele Alkine anwendbar. Die einzige Ausnahme, die die Gruppe um FUKUSHIMA finden konnte, ist Bistrimethylsilylacetylen, welches in einer 2:1-Stöchiometrie mit dem 9-Chlor-9-borafluoren reagiert. Hierbei kommt es zwar ebenfalls zur Ausbildung eines BC₆-Rings, jedoch wird durch eine Wanderung der TMS-Gruppe (TMS = Trimethylsilyl) ein exocyclisches Allen gebildet (Schema 28).



Schema 28 Reaktivität des 9-Chloro-9-borafluorens **70** gegenüber Diphenylacetylen (*links*) und Bistrimethylsilylacetylen (*rechts*)

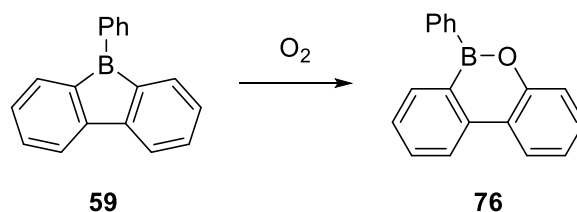
Eine weitere Möglichkeit, 9,10-Azaboraphenanthrene darzustellen, ist die Reaktion eines 9-Borafluorens gegenüber einigen organischen Aziden. Die Gruppen um MARTIN und HE konnten 2018 hierfür erstmals die Reaktion der 9-Borafluorene **70** und **74** gegenüber

1-Azidoadamantan und Mesitylazid aufführen (Schema 29, *links*).^[97,98] Bei dieser Reaktivität kommt es zur Insertion des α -Stickstoffs des Azids unter Freisetzung von elementarem Stickstoff. Die Umsetzung des 9-Phenyl-9-borafluorens **59** mit Phenylazid hingegen führt zur Insertion des γ -Stickstoffs des Azids ohne die Freisetzung von elementarem Stickstoff (Schema 29, *rechts*).^[97]



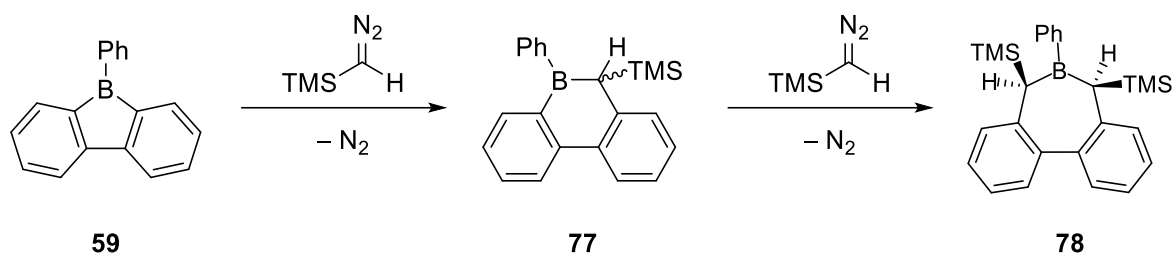
Schema 29 Reaktivität von 9-Borafluorenen gegenüber organischen Aziden.

2019 konnte die Gruppe um WAGNER zeigen, dass es durch die Reaktion von **59** mit trockenem Sauerstoff möglich ist, ein 9,10-Oxaboraphenanthren darzustellen (Schema 30).^[99] Auffällig ist hierbei, dass, verglichen mit den Borolen, keine *N*-Oxide Verwendung fanden.



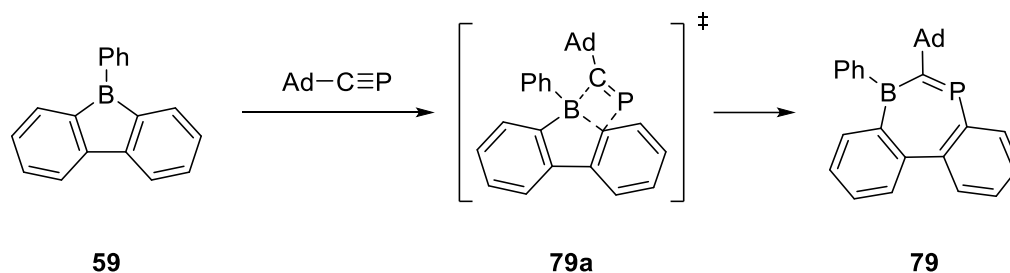
Schema 30 Darstellung des 9,10-Oxaboraphenanthrens **76** durch Oxidation von **59** mit trockenem O₂.

Eine weitere Insertionsreaktion konnte von der Gruppe um MARTIN im Jahr 2019 vorgestellt werden. Hierbei setzten sie **59** mit Trimethylsilyldiazomethan um, wobei ähnlich wie bei der Reaktivität der Azide, elementarer Stickstoff freigesetzt wurde und das dabei entstehende Carben in die endocyclische B–C-Bindung insertiert (Schema 31).^[100] Das dadurch entstandene BC₅-Ringsystem kann mit einem weiteren Äquivalent Diazoalkan weiterreagieren, wobei wiederum elementarer Stickstoff freigesetzt wird und das entstandene Carben in die verbleibende B–C-Bindung insertiert.



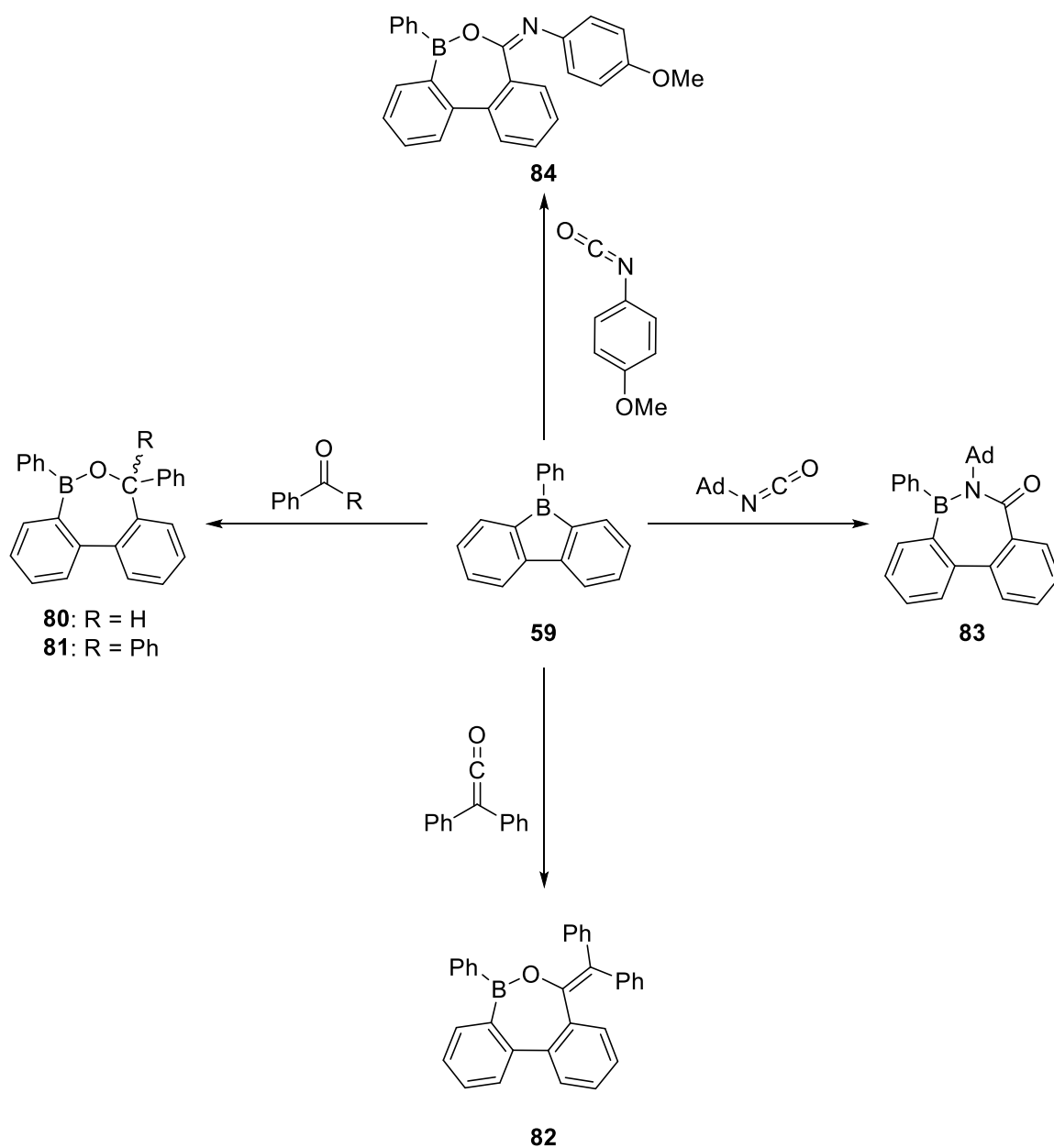
Schema 31 Reaktivität von **59** gegenüber Trimethylsilyldiazomethan.

Die erstmalige Darstellung eines 1,3-Phosphaborepins konnte 2018 durch die Gruppe um MARTIN vollbracht werden.^[101] Hierfür setzten sie **59** mit dem 1-Adamantylphosphaalkin um. Quantenchemische Berechnungen deuten auf einen einzigen Übergangszustand hin, welcher über eine Bindungsmetathese zwischen einer π -Bindung des Phosphaalkins und einer endocyclischen B–C-Bindung verläuft (Schema 32).



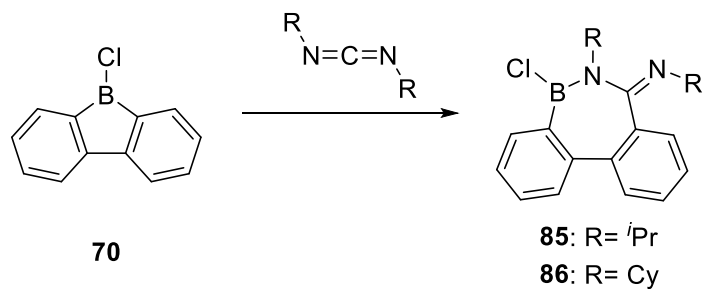
Schema 32 Mechanismus der Darstellung des 1,3-Phosphaborepins **79** durch die Umsetzung von **59** mit dem 1-Adamantylphosphaalkin.

Die Gruppe um MARTIN untersuchte 2018 ebenfalls die Reaktivität von 9-Borafluorenen gegenüber stickstoffhaltigen bzw. sauerstoffhaltigen 1,2-dipolaren Reagenzien.^[91] Als Substrate, die eine C=O-Bindung aufweisen, verwendeten sie Benzaldehyd, Benzophenon und Diphenylketen, welche über die C=O-Einheit in die endocyclische B–C-Bindung insertieren und folglich Produkte mit einem BOC₅-Ringsystem bilden (Schema 33). Bei der Reaktion von Isocyanaten kam es hingegen in Abhängigkeit der Substituenten des Isocyanats zur Ausbildung zweier verschiedener Struktur motive. Die Umsetzung von **59** mit 1-Adamantylisocyanat, resultierte hierbei in einer Insertion der C–N-Einheit in die zentrale BC₄-Einheit, während die Umsetzung von **59** mit *p*-Methoxyphenylisocyanat zu der Insertion der C–O-Einheit führte. Als Begründung für die unterschiedliche Reaktivität der Isocyanate wurde die unterschiedliche Polarisierung dieser Reagenzien angeführt.



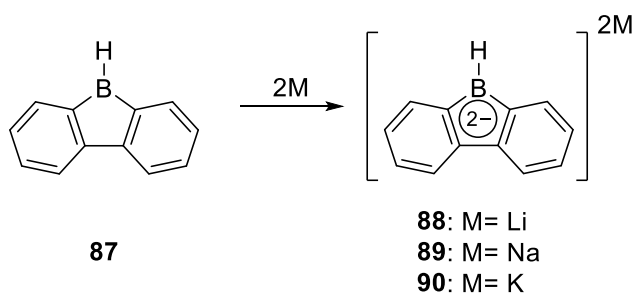
Schema 33 Insertionsreaktionen von 1,2-dipolarer Reagenzien und **59** durch die Gruppe um MARTIN.

Die Reaktivität von **70** gegenüber Carbodiimiden konnte durch KASHIDA, SHOJI und FUKUSHIMA aufgeklärt werden (Schema 34).^[102] Hierbei kommt es zu einer Insertion einer C–N-Einheit in die endocyclische B–C-Bindung, wodurch BNC₅-Heterocyclen entstehen. Weiterhin kommt es zur Ausbildung einer exocyclischen Iminfunktionalität, welche mit **84** vergleichbar ist.



Schema 34 Reaktivität von **70** gegenüber Carbodiimiden.

Neben den Insertionsreaktionen ist es möglich, 9-Borafluorene zu reduzieren. Hierfür setzte die Gruppe um WAGNER 2020 das 9H-9-Borafluoren **87** mit Lithium, Natrium und Kalium um (Schema 35).^[103] Die elektronischen Eigenschaften der erhaltenen Dianionen von **87** wurden anschließend quantenchemisch untersucht, wobei eine vollständige Konjugation der π -Elektronen festgestellt werden konnte.



Schema 35 Zwei-Elektronen-Reduktion des 9H-9-Borafluorens **87**.

3. Beryllium-Heterocyclen

3.1 Allgemeines zum Element Beryllium

Das Vorkommen von berylliumhaltigen Mineralien in der Erdkruste ist mit $2.7 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% vergleichbar mit dem Element Lithium ($2 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%).^[104] Das Metall Beryllium wird hauptsächlich (70 – 80 %) in der Herstellung von Beryllium-Kupfer-Legierungen mit 0.5 – 2.5 Gew.-% Berylliumanteil gewonnen.^[105] Diese Legierungen finden vor allem Anwendung in Anschlüssen von Smartphones, Computern, tragbaren elektronischen Geräten und Telekommunikationsanlagen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit findet sich in der Automobil- und Transportindustrie, in welcher ein Versagen der technischen Elemente, wie z. B. in Airbag-Sensoren, lebensbedrohliche Folgen hätte.^[106] Eigenschaften des Elements Beryllium wie seine geringe Dichte, hohe Festigkeit und hohe Wärmeleitfähigkeit machen Beryllium-Aluminium-Legierungen unersetzlich in der Luft- und Raumfahrtindustrie. Der hohe elektrische Widerstand in Verbindung mit der hohen Wärmeleitfähigkeit von Berylliumoxidkeramiken, die nur von Diamanten übertroffen wird, macht sie unersetzlich für Hochleistungshalbleiter und elektrische Hochfrequenzgeräte.^[107] Die Kerneigenschaften des Elements Beryllium, insbesondere seine Wechselwirkung mit Neutronen als Multiplikator und Reflektor, werden bei zahlreichen Fusions- und Spaltungsreaktionen genutzt.^[107] Der geringe Massenschwächungskoeffizient von Berylliumatomen findet Anwendung als Austrittsfenster für Röntgenstrahlung in Diffraktometern.^[108]

Neben der Verwendung in technischen Anwendungen zeigt das Element Beryllium auch außergewöhnliche chemische Eigenschaften. Die hohe Elektronegativität des Berylliumatoms (nach Pauling; Be= 1.57, Mg= 1.31) ermöglicht die Ausbildung von kovalenten Be–C-Bindungen, was eine Besonderheit unter den Erdalkalimetallen darstellt.^[109] Die Be–C-Bindung ist zwar kovalent, jedoch ist diese nicht besonders stabil. Ein Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) von $127 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Be–C_{CAAC}-Bindung in der Verbindung (CAAC)₂Be^[110] mit der BDE von BeCl₂ ($219 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[111] zeigt, dass letztere fast doppelt so groß ist. In diesem Zusammenhang sollte darauf geachtet werden, dass die geknüpfte Element–C-Bindung stabiler als die im Edukt vorhandene Be–C-Bindung ist. Zusätzlich sollte die Element–Halogen-Bindung in der Ausgangsverbindung schwächer als die Be–Halogen-Bindung sein.

Beryllium weist nicht nur eine hohe Lewis-Acidität auf, sondern besitzt auch das höchste bekannte Verhältnis von Ladung z zu Radius r (6.45 \AA^{-1}) eines Metallkations.^[112] Dieser Wert übertrifft sogar den Wert des Aluminiums (6.00 \AA^{-1}) und der anderen Alkali- bzw. Erdalkalimetalle (Li: 1.67 \AA^{-1} , Mg: 3.07 \AA^{-1} , Ca: 2.02 \AA^{-1}). Da das chemische Ionisierungspotential des Berylliums dem des Zinks ähnelt, ist davon auszugehen, dass das chemische Verhalten beider Elemente ebenfalls ähnlich ist.

3.2 Biologische Wirksamkeit von berylliumhaltigen Verbindungen

Trotz dieser interessanten Eigenschaften bleibt Beryllium neben Neon das am schlechtesten untersuchte Element der 2. Periode.^[113] Der Grund hierfür ist die schwerwiegende Gesundheitsgefährdung durch berylliumhaltige Verbindungen. Neuere Studien zeigen, dass die akute Toxizität (LD_{50} : 86 mg kg^{-1} für BeCl_2) des Berylliums vergleichbar mit anderen toxischen Kationen wie Cd^{2+} (LD_{50} : 88 mg kg^{-1}), Ba^{2+} (LD_{50} : 118 mg kg^{-1}), Hg^{2+} (LD_{50} : 1 mg kg^{-1}) oder As^{3+} (LD_{50} : 48 mg kg^{-1}) ist.^[106] Zusätzlich zu der hohen akuten Toxizität von Beryllium kann es durch das Einatmen von geringen Mengen berylliumhaltiger Substanzen ($2 \mu\text{g m}^{-3}$) zur Ausbildung einer CBD (Chronische Berylliumkrankheit) kommen.^[114] Die Latenzzeit für das Einsetzen von Symptomen variiert stark und beträgt zwischen einem und über zwanzig Jahren. Der Grund für diese starke Variation ist noch nicht vollständig aufgeklärt, allerdings wird davon ausgegangen, dass die berylliumhaltige Verbindung im Körper in eine löslichere Form umgewandelt wird, wodurch ihre Bioverfügbarkeit erhöht wird.^[115] Eine Besonderheit dieser Krankheit ist, dass sie in lediglich 16% des beruflich exponierten Personals auftritt. Dies kann durch Exposition von T-Zellen der Betroffenen gegenüber wässriger Berylliumsalzlösungen bewiesen werden, da diese T-Zellen sich beim Kontakt mit der Salzlösung stark vermehren. Die Symptome dieser CBD ähneln stark den Symptomen einer Sarkoidose,^[116] d.h. dass es zu einer granulomatösen Entzündung der Lunge führt, welche eine verminderte Sauerstoffaufnahme und im schlimmsten Fall den Tod zur Folge hat.^[117] Dass bereits eine geringe Menge an Beryllium ausreicht, um eine CBD zu bedingen, lässt sich auf eine Autoimmunreaktion des Körpers mit dem Beryllium zurückführen.^[118] Die Exposition von Zellen der Lunge oder der Haut gegenüber Beryllium oder seinen Verbindungen führt zu deren Absterben. Zusätzlich werden Zytokine freigesetzt, die die dendritischen Zellen aktivieren und da Berylliumverbindungen selbst ein starkes Adjuvans sind, wird diese erste Immunantwort des Körpers weiter verstärkt.^[119] Die dendritischen Zellen zusammen mit der vom Körper löslich gemachten Berylliumverbindung werden mittels eines Peptids auf dem Haupthistokompatibilitätsklasse-II-Rezeptor (MHCII) gebunden.^[120] Dort wird der Peptid-Beryllium-Komplex den naiven T-Zellen präsentiert, was zur Vermehrung der berylliumsensibilisierten T-Zellen führt.^[121] Eine Autoimmunreaktion wird dann ausgelöst, wenn berylliumhaltige Partikel in die Lunge gelangen, wodurch eine Wanderung der berylliumsensibilisierten T-Zellen bewirkt wird. Infolgedessen kommt es zu einer Ansammlung von Makrophagen um diese Fremdkörper, was zu einer Entzündung des umliegenden

Gewebes und zur Vermehrung weiterer berylliumsensibilisierter T-Zellen führt.^[120,121] Da die Immunregulation von CBD-Patienten gestört ist, wird die Entzündung nicht eingedämmt und es kommt zur Bildung von Granulomen, die eine Fibrose zur Folge haben, welche wiederum zu Ateminsuffizienz führt.^[122] Weiterhin spielt der MHCII-Rezeptor eine entscheidende Rolle bei der Autoimmunantwort des Körpers, weshalb dieser eingängig untersucht wurde. Bei diesen Untersuchungen fiel auf, dass unter allen untersuchten CBD-Patienten jeder einen speziellen Untertypen des MHCII-Rezeptors aufweist. Der MHCII-Rezeptor besteht aus vier Peptiden, welche aus zwei α - und zwei β -Ketten bestehen. Wenn sich nun Glutaminsäure an der 69. Stelle der β -Kette befindet, kann es zu einer Ausbildung der CBD kommen.^[123-125] Aufgrund der Kerneigenschaften des Berylliums und den technischen Begebenheiten bezüglich der Protein-Röntgenstrukturaufklärung ist es nicht möglich, genauere Einblicke in die Wirkmechanismen dieser Autoimmunerkrankung zu erhalten. In diesem Zusammenhang untersuchte die Arbeitsgruppe um BUCHNER geeignete Modellsysteme, welche eine genauere Betrachtung des Wirkmechanismus möglich machen.^[126] Anhand dieser Systeme konnte herausgefunden werden, dass das Be^{2+} -Ion im menschlichen Körper stets tetraedrisch koordiniert vorliegt und es aufgrund der schlechten Löslichkeit dieser Ionen jedoch nur eine geringe biologische Verfügbarkeit im menschlichen Körper aufweist. Deshalb scheint die hohe Varianz der Dauer bis zum Beginn einer CBD durch die biologische Verfügbarkeit begründet, da es unterschiedlich lange dauert, bis multinukleare Komplexe geformt werden können, welche ausschlaggebend zum Beginn einer CBD sind.

Um die Exposition von Chemikern, welche sich mit berylliumhaltigen Verbindungen beschäftigen, zu vermeiden, ist es von absoluter Wichtigkeit, das Einatmen von Stäuben dieser Verbindungen zu vermeiden. Dies kann durch Labortechniken wie das Arbeiten mit Gloveboxen und Schlenktechniken ermöglicht werden. Als Analysemethoden dienen hierbei LIFDI (engl. für *liquid injection field desorption/ionization*) bzw. ESI (Elektronenspray-Ionisation) hochauflösende Massenspektrometrie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-spektroskopische Verfahren.

3.3 ^9Be -NMR-Spektroskopie

Es ist möglich, ^9Be -NMR-Spektroskopie durchzuführen, welche Aufschluss über die chemische Umgebung des Berylliumzentrums gibt. Der ^9Be -Kern hat lediglich ein Isotop, welches einen NMR-aktiven Quadrupolkern mit einem Spin von $3/2$ aufweist.^[127] Je nach Art des Liganden und des Lösungsmittels kann es aufgrund des Quadrupolkerns zu breiten Resonanzen kommen. Wegen der relativ geringen Anzahl von bekannten Berylliumverbindungen, ist der bekannte Bereich der chemischen Verschiebung von ^9Be -NMR-Signalen relativ gering.^[128] Die Gruppe um PFLIEGER fasste 2004 deshalb die meisten ^9Be -NMR-Verschiebungen in einer Tabelle zusammen, um anhand dieser theoretische Grundlagen zur Abschätzung von ^9Be -NMR-Verschiebungen neuartiger Berylliumverbindungen zu schaffen.^[129] Mit Hilfe dieser Tabelle war es möglich, Trends der ^9Be -NMR-Verschiebungen zu erkennen. Hierbei fiel v.a. auf, dass diese Verschiebungen auf einen Bereich von $\delta = -27.7$ bis 20.8 ppm begrenzt waren. Dieser Bereich konnte weiterhin in drei Untergruppen unterteilt werden: Cyclopentadienylkomplexe des Berylliums ($\delta = -28$ bis -18 ppm), vierfach koordinierte, tetraedrische Verbindungen ($\delta = -2$ bis 8 ppm) und Verbindungen mit einer Koordinationszahl, die kleiner als vier ist ($\delta = 8$ bis 20.8 ppm) (Abbildung 4).

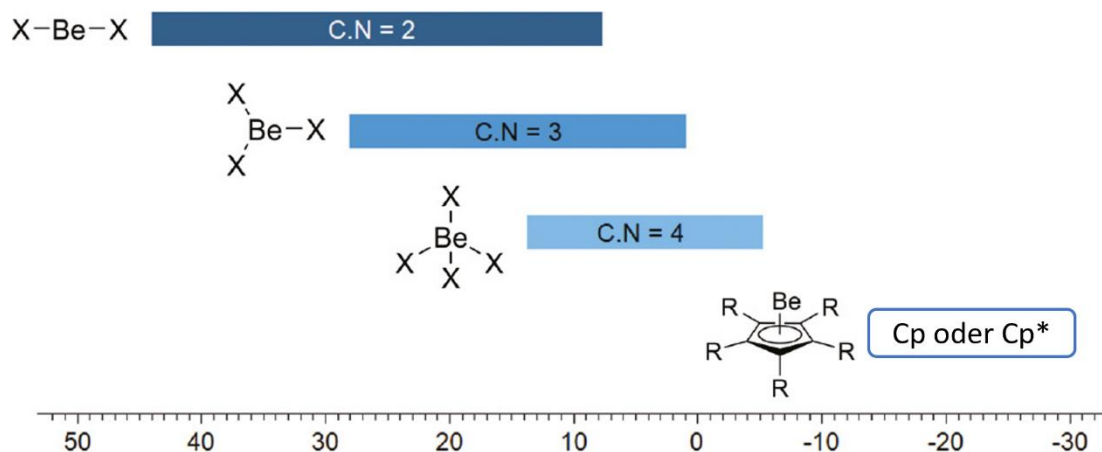


Abbildung 4 Schematische Darstellung der chemischen Verschiebung (in ppm) von Berylliumverbindungen gegenüber ihrer Koordinationszahl (C.N.).^[130]

Auffällig ist hierbei, dass es keine bekannten Berylliumverbindungen in einem Bereich von ($\delta = -18.3$ bis -1.2 ppm) gibt. Die Hochfeldverschiebung der Cyclopentadienylkomplexe des Berylliums wird durch den Ringstromeffekt begründet. Eine weitere Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^9Be -NMR-Signals kann an der Ringgröße der Chelatliganden festgestellt werden (Abbildung 5). Generell kann festgestellt werden, dass mit abnehmender

Chelatringgröße eine Tieffeldverschiebung des ^9Be -NMR-Signals einher geht. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass bei diesem Vergleich tetraedrische Berylliumverbindungen mit Chelatliganden, welche ähnliche Donorgruppen aufweisen, verglichen wurden.

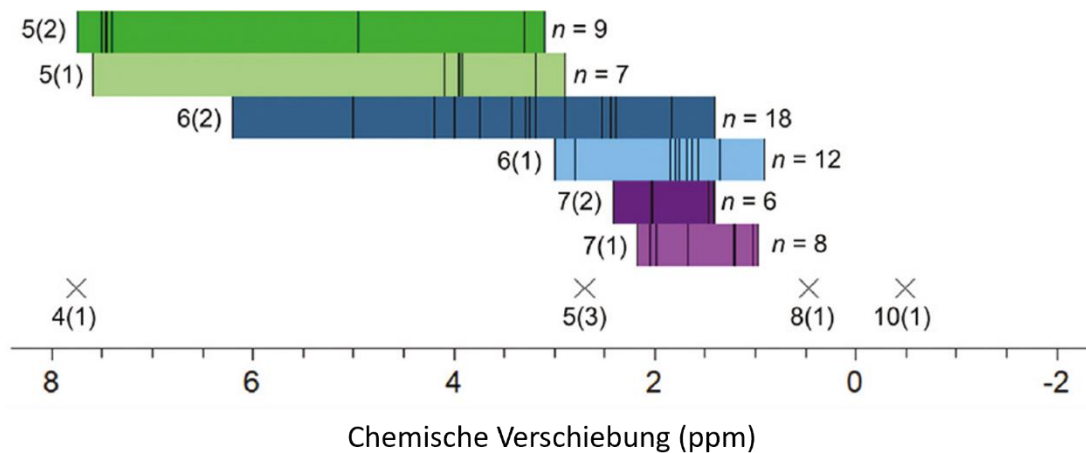


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung von Berylliumverbindungen und der Chelatringgröße. n bezeichnet hierbei die Anzahl der untersuchten Chelatkomplexe, die Zahl vor der Klammer die Ringgröße und die Zahl in der Klammer die Anzahl der Donoratome.^[130]

Eine weitere Abhängigkeit konnte die Gruppe um PFLIEGER zwischen der Koordinationszahl und der Signalbreite auf halber Höhe ($\omega_{1/2}$) finden. Hierbei haben vierfach koordinierte Berylliumverbindungen kleinere $\omega_{1/2}$ -Werte und dadurch schärfere Resonanzen, als niedriger koordinierte Spezies (Abbildung 6).

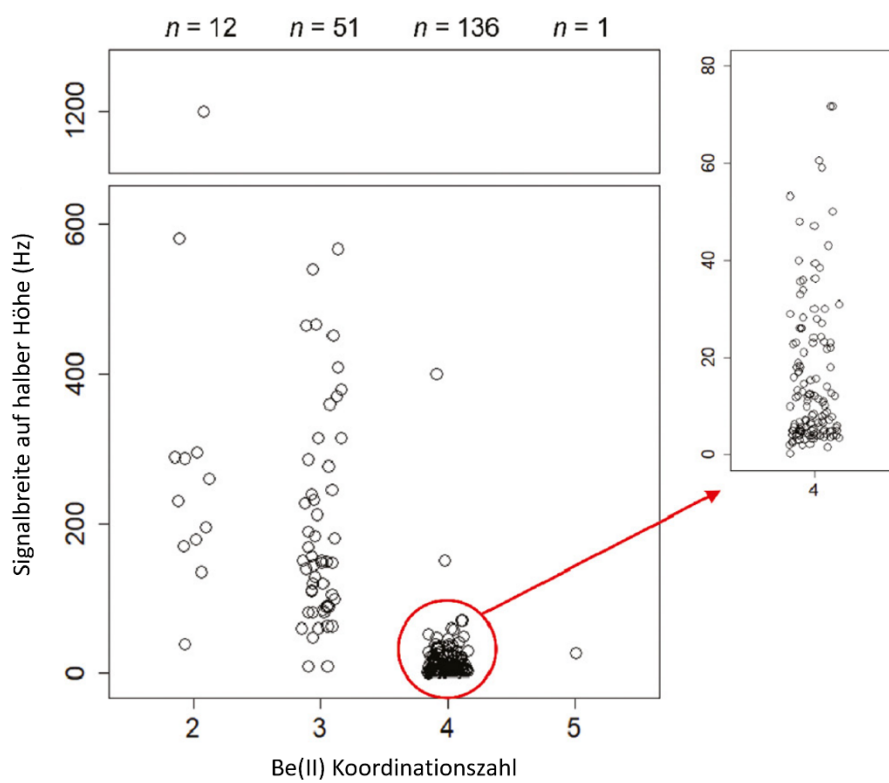


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der Koordinationszahl von Beryllium(II)-verbindungen und deren Signalbreite auf halber Höhe.^[130]

3.4 Cyclische Berylliumverbindungen

Trotz der geringen Forschung an berylliumhaltigen Verbindungen sind doch einige cyclische Vertreter bekannt. Beispiele für sauerstoffgebundene Heterocyclen des Berylliums umfassen den Bis(malonato)- und Bis(oxolato)komplex des Berylliums (Abbildung 7).^[131,132]

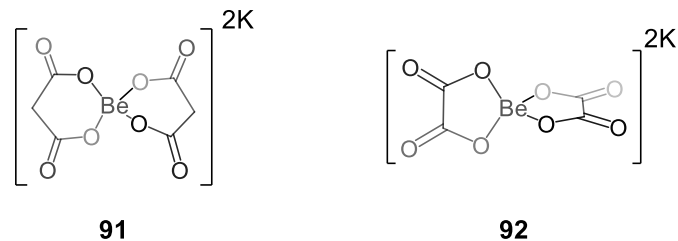


Abbildung 7 Beispiele für sauerstoffgebundene berylliumhaltige Heterocyclen.

Komplex **91** ist hierbei stabiler als **92**, da es zur Ausbildung zweier sechsgliedriger Chelatringe kommt, welche einen O–Be–O Winkel von 109.3(2) bzw. 108.3(2)° aufweisen. Die O–Be–O-Winkel des Komplexes **92** betragen in den fünfgliedrigen Chelatringen lediglich 99.6(2) bzw. 99.7(2)°. Beispiele für stickstoffgebundene Berylliumheterocyclen sind der viergliedrige Chelatkomplex **93**, der fünfgliedrige Bipyridinkomplex **94** und der sechsgliedrige Diazabutadienkomplex **95** (Abbildung 8).^[133-135]

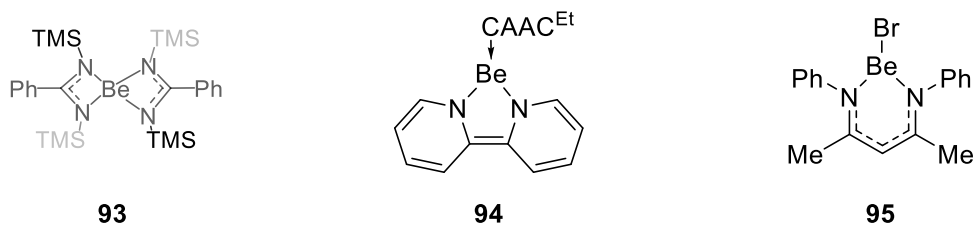
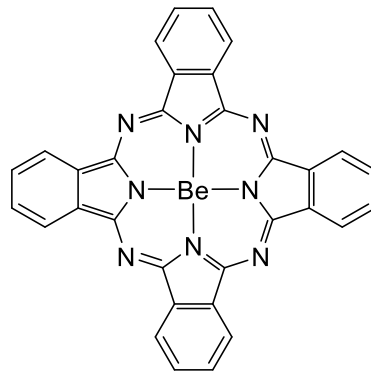


Abbildung 8 Ausgewählte Beispiele für stickstoffgebundene berylliumhaltige Heterocyclen.

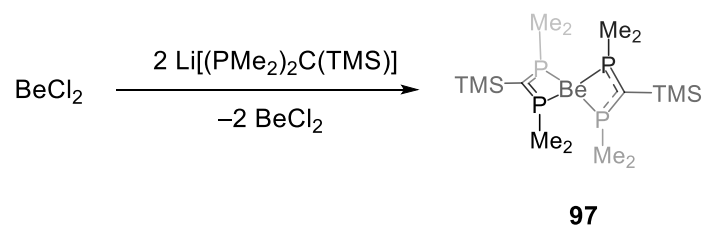
Eine Besonderheit unter den stickstoffgebundenen Berylliumheterocyclen stellt Verbindung **96** dar. 1936 konnte durch LINSTAD und ROBERTSON einer der ersten Metall-Phthalocyaninkomplexe isoliert werden, welcher 2006 durch die Gruppe um Kubiak kristallographisch analysiert werden konnte.^[136-137] Bei dem verwendeten Metall handelt es sich um Beryllium, welches in einer äußerst ungewöhnlichen, quadratisch planaren Konfiguration vorliegt. Dieser Koordinationsmodus ist bedingt durch die Rigidität des makrocyclischen Ringsystems (Abbildung 9).



96

Abbildung 9 Struktur des Beryllium-Phthalocyaninkomplexes **96** (das koordinierende Wassermolekül wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen).

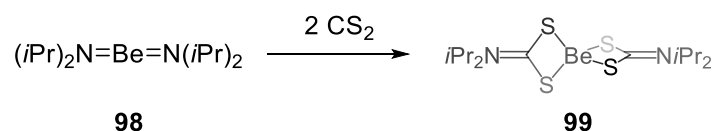
Weniger Beispiele gibt es für phosphor- bzw. schwefelgebundene Berylliumheterocyclen. Die Gruppen um KARSCH und REISKY konnten erstmalig 1998 einen ausschließlich phosphorgebundenen Berylliumkomplex durch die Umsetzung von Lithio[bis(dimethylphosphanyl)(trimethylsilyl)methan] ($\text{Li}[\text{PMe}_2]_2\text{C}(\text{TMS})$) mit Berylliumdichlorid zugänglich machen (Schema 36).^[138]



97

Schema 36 Darstellung des phosphorgebundenen Berylliumkomplexes **97**.

Die erste Darstellung eines ausschließlich schwefelgebundenen Berylliumheterocyclen gelang NÖTH und SCHLOSSER 1988.^[139] Hierzu setzten sie Bis(diisopropylamino)beryllium mit CS_2 um, wodurch das CS_2 in die Be–N-Bindungen insertierte (Schema 37).



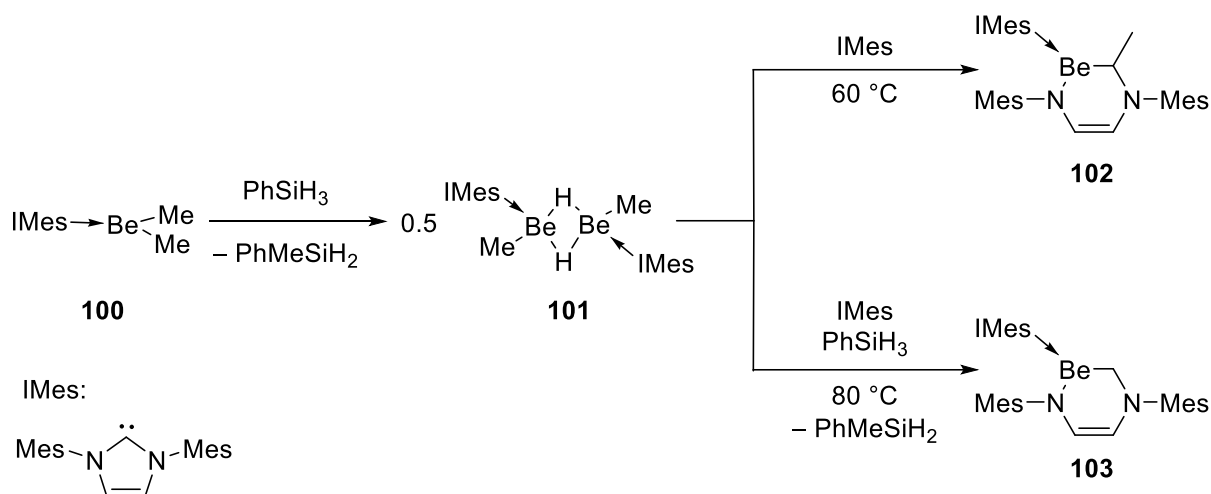
98

99

Schema 37 Darstellung des schwefelgebundenen Berylliumkomplexes **99**.

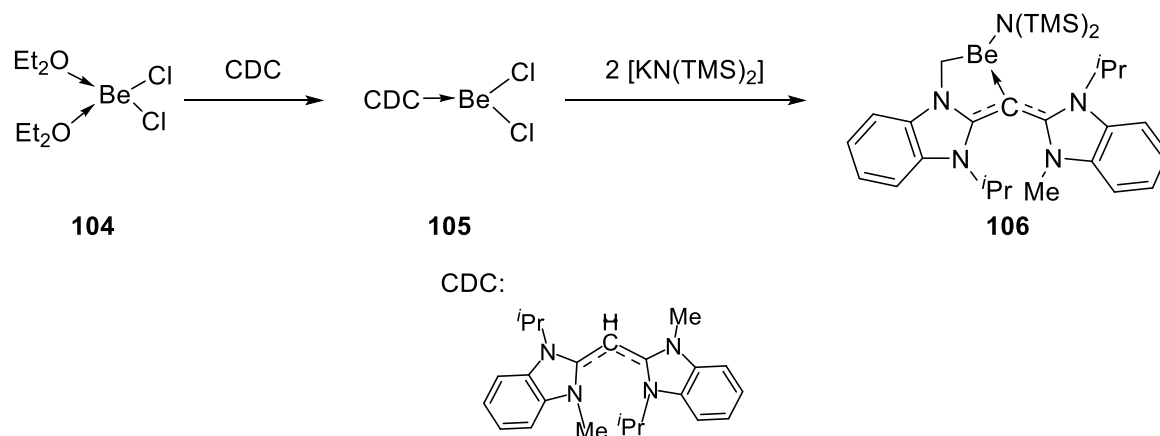
Bislang gelang es lediglich der Gruppe um HILL, Berylliumheterocyclen mit einer kovalenten Be–C- und Be–N-Bindung zugänglich zu machen.^[140-141] Durch die Umsetzung von der NHC-stabilisierten Berylliumverbindung (NHC= N-Heterocyclisches Carben) **100** mit Phenylsilan und

anschließender Reaktion mit einem Äquivalent freiem NHC und Erhitzen auf 60 °C kam es zur Insertion des Berylliums in die C–N-Bindung des Carbens (Schema 38). Erhitzt man statt auf 60 °C auf 80 °C und gibt ein weiteres Äquivalent Phenylsilan hinzu, kommt es zur Abspaltung einer Methylgruppe durch die Eliminierung von Methylphenylsilan.



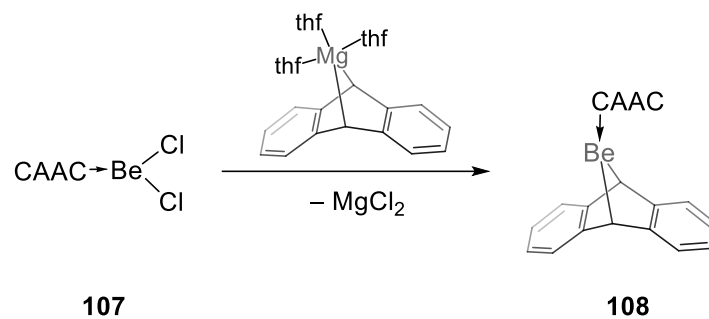
Schema 38 Insertion eines Berylliumatoms in eine C–N-Bindung.

Die Darstellung des ersten Berylliumheterocyclus mit zwei endocyclischen Be–C-Bindungen gelang der Gruppe um GILLIARD im Jahr 2019.^[142] Hierfür stellten sie den ersten Carbodicarbenkomplex **105** (CDC) eines s-Blockelements durch die Umsetzung von Berylliumdichlor(dietherat) mit einem Äquivalent an freiem CDC dar. Die Zugabe von zwei Äquivalenten an Kaliumhexamethyldisilazid zu **105** führte wahrscheinlich unter Deprotonierung zum fünfgliedrigen Berylliumheterocyclus **106** (Schema 39).



Schema 39 Insertion eines Berylliumatoms in eine C–H-Bindung.

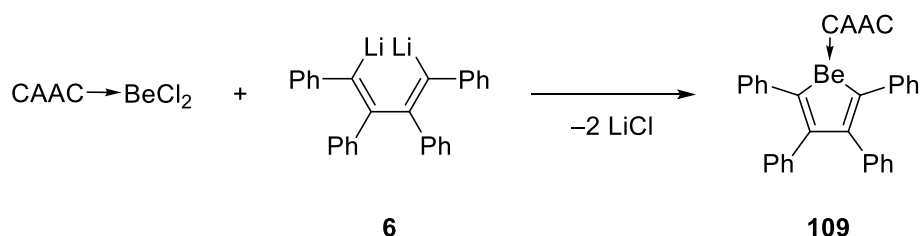
Der Arbeitsgruppe um BRAUNSCHWEIG gelang es ebenfalls 2019, einen Berylliumheterocyclus mit zwei endocyclischen kovalenten Be–C-Bindungen zugänglich zu machen.^[143] Hierzu setzten sie CAAC–BeCl₂ mit Magnesiumanthracen um, wodurch in einer zweifachen Salzmetathese Komplex **108** entstand (Schema 40).



Schema 40 Darstellung von **108** durch die Gruppe um BRAUNSCHWEIG.

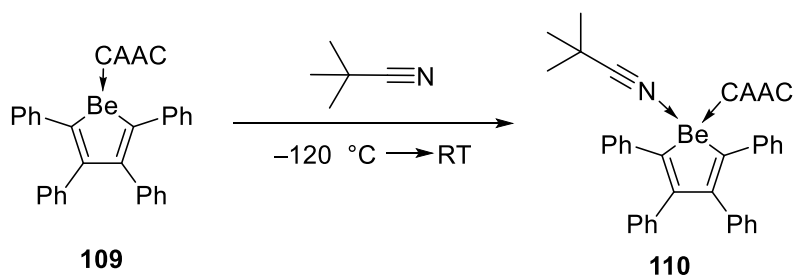
3.5 Darstellung und Eigenschaften des CAAC-substituierten Tetraphenylberyllols **109**

Die Darstellung einer antiaromatischen heterocyclischen Verbindung der Erdalkalimetalle erfolgte durch die Gruppe um D'YAKONOV im Jahr 2007, welche eine Reihe von verschiedenen Magnesiacyclopentadiene synthetisierten. Jedoch war es dieser Gruppe nicht möglich, einen Strukturnachweis mittels Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.^[144] 2014 gelang es der Gruppe um Xi, das erste strukturell charakterisierte Magnesol durch die Umsetzung von lithiierten Butadienvorstufen mit dem N, N, N', N'-Tetramethyl-1,2-ethylendiamin-substituierten MgCl₂ darzustellen.^[145] Im Jahr 2020 gelang es der Arbeitsgruppe um BRAUNSCHWEIG erstmals, eine antiaromatische heterocyclische Verbindung des Berylliums zugänglich zu machen.^[146] Durch die Umsetzung von CAACBeCl₂ mit Dilithiotetraphenylbutadien **6** gelang durch zweifache Salzmetathese die Darstellung des ersten Beryllols **109**, welches eine Resonanz bei 22.9 ppm ($\omega_{1/2} \approx 506$ Hz) im ⁹Be-NMR-Spektrum zeigt (Schema 41).



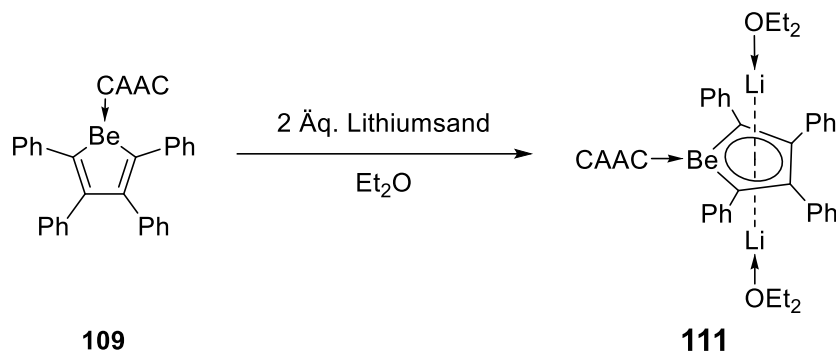
Schema 41 Darstellung des ersten Beryllols durch die Gruppe um BRAUNSCHWEIG.

Die Gruppe um Braunschweig zeigte ebenfalls, die Möglichkeit durch Umsetzung von **109** mit *tert*-Butylnitril zur nicht-aromatischen Verbindung **110** zu gelangen (Schema 42). Die Koordination der Lewisbase in das vakante p-Orbital des Berylliums hebt die Antiaromatizität auf, was an den Bindungsparametern ersichtlich ist.



Schema 42 Darstellung der nicht-aromatischen Verbindung **110** durch Koordination eines Nitrils an das Beryllol **109**.

Da es sich bei Beryllolen ebenfalls um Ringsysteme mit 4π -Elektronen handelt, wurde untersucht, ob es möglich ist, durch zwei-Elektronen-Reduktion zur korrespondierenden aromatischen Verbindung **111** zu gelangen. Hierzu wurde das Beryllol **109** in Diethylether gelöst und mit zwei Äquivalenten an Lithiumsand suspendiert, wodurch das Dianion des Beryllols erhalten werden konnte (Schema 43).



Schema 43 Darstellung des Dianions **111** durch Zwei-Elektronen-Reduktion von **109**.

Quantenchemische Rechnungen wie die Bestimmung der NICS-Werte, der Anisotropie der induzierten Stromdichte (ACID) und der aromatischen Stabilisierungsenergie zeigten, dass es sich bei Verbindung **109** um ein antiaromatisches System handelt, welches jedoch eine geringere Antiaromatizität als das 1,2,3,4,5-Tetraphenylborol aufweist. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das Dianion **111** durch die Besetzung des LUMOs mit zwei Elektronen einen aromatischen Charakter erlangt und somit einen der ersten bekannten aromatischen Berylliumverbindungen darstellt. Weiterhin zeigte eine quantenchemische Berechnung der Grenzorbitale, dass das HOMO des Beryllols **109** auf dem Tetraphenylbutadienrückgrat lokalisiert ist, während das LUMO sich ausschließlich auf dem Carben befindet.^[146]

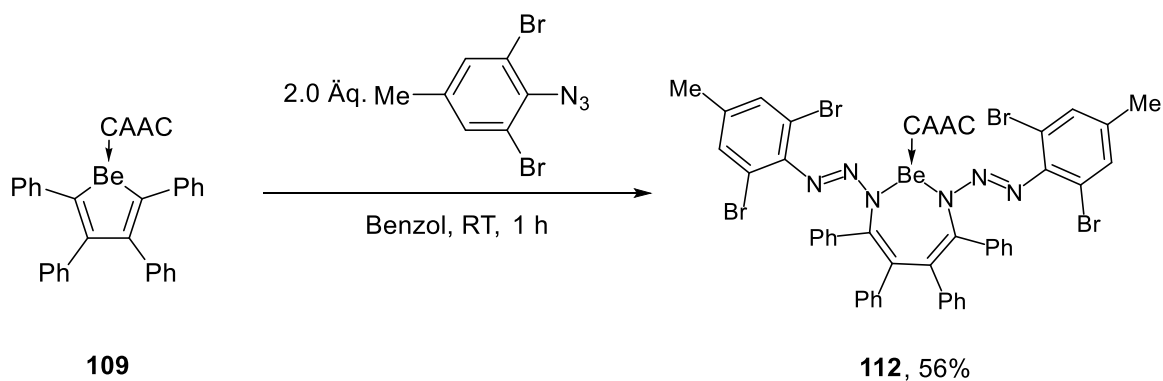
II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Reaktivität des CAAC-substituierten Tetraphenylberyllols

Aufgrund der verwandten elektronischen Struktur von Beryllolen und Borolen ist eine ähnliche Reaktivität zu erwarten, welche durch die bisherigen Berichte der Gruppe um BRAUNSCHWEIG belegt werden konnte.^[146] Jedoch sind Beryllole weniger antiaromatisch als Borole und daher vermutlich weniger reaktiv. Dem steht jedoch die niedrige BDE der Be–C-Bindung gegenüber, welche eine starke Triebkraft bei Insertionsreaktionen darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun untersucht werden, inwiefern die Reaktivität des Beryllols **109** der Reaktivität der strukturverwandten Borole ähnelt und ob eine Variation des Butadienrückgrats realisierbar ist.

1.1 Reaktivität gegenüber Insertionsreagenzien

Da die Reaktivität von Borolen gegenüber Aziden erschöpfend untersucht wurde, soll zunächst die Reaktivität des Beryllols **109** gegenüber Aziden mit unterschiedlich großem sterischen Anspruch und unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften untersucht werden. Bei der Umsetzung von **109** mit *para*-Trifluormethylphenylazid, *para*-N,N-Dimethylaminphenylazid und mit Terphenylazid konnte jedoch keine selektive Reaktion beobachtet werden. Weiterhin war es nicht möglich, ein Produkt zu isolieren. Durch die Umsetzung des Beryllols **109** mit einem Äquivalent an 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid kam es sofort zu einer Orangefärbung der Reaktionslösung (Schema 44).



Schema 44 Umsetzung des Beryllols **109** mit zwei Äquivalenten an 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid.

Es konnte keine Freisetzung von elementarem Stickstoff beobachtet werden, woraus hervorgeht, dass das Azid über den γ -Stickstoff in das Beryllol insertiert. Im ^9Be -NMR-Spektrum konnte jedoch ein Signal bei 19.1 ppm ($\omega_{1/2} \approx 660$ Hz), zusätzlich zum verbliebenem Edukt, beobachtet werden. Deshalb wurde der Reaktionslösung ein weiteres Äquivalent an Azid zugegeben, wodurch schließlich ein vollständiger Umsatz der Edukte erzielt wurde. Die Resonanz bei 19.1 ppm deutet auf die Entstehung einer dreifach koordinierten Berylliumspezies hin, wobei der $\omega_{1/2}$ -Wert einer der höchsten bisher beobachteten Werte für Berylliumverbindungen ist. Die Tieffeldverschiebung des Signals von 22.9 ppm (**109**) zu 19.1 ppm kann durch den M^+ -Effekt des Stickstoffs des insertierten Azids begründet werden. Der Bedarf an zwei Äquivalenten des Azids für eine vollständige Umsetzung deutet auf eine zweifache Insertionsreaktion des Azids in beide Be–C-Bindungen hin. Durch Umkristallisation aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnten gelbe Einkristalle zur röntgenkristallographischen Charakterisierung gewonnen werden (Abbildung 10).

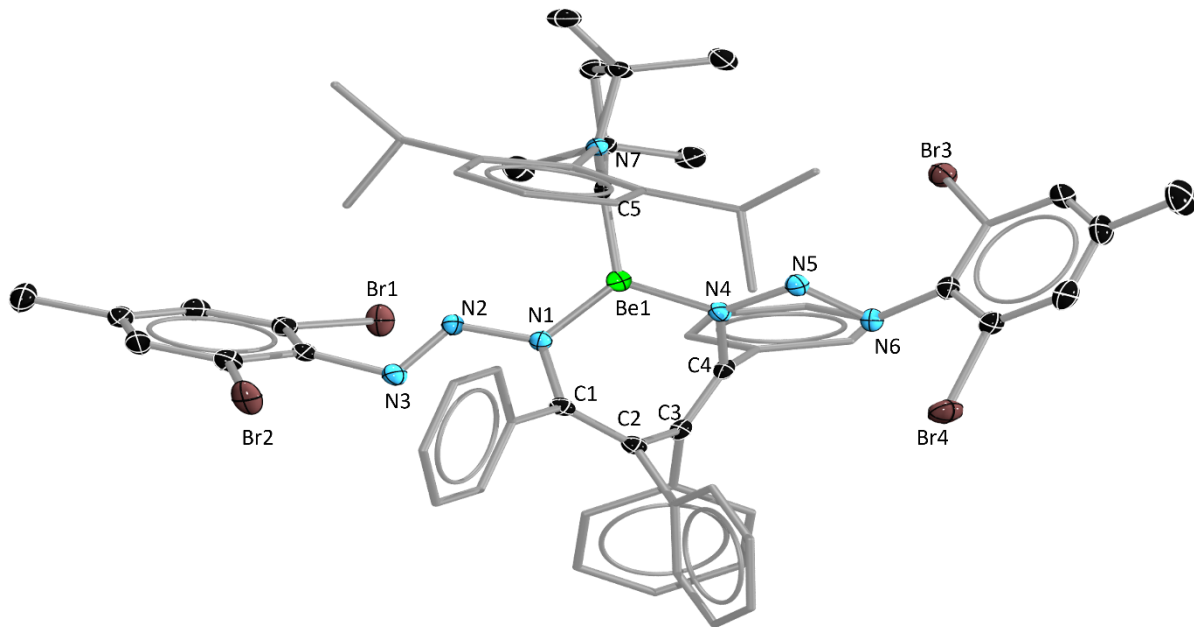
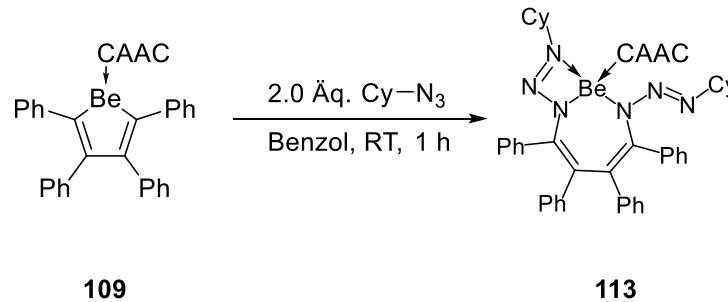


Abbildung 10 Kristallstruktur des Insertionprodukts **112** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be–C5 1.789(3), Be–N1 1.608(2), Be–N4 1.620(2), N1–N2 1.3423(19), N2–N3 1.2733(19), N4–N5 1.3388(19), N5–N6 1.2806(19), N1–C1 1.439(2), C1–C2 1.348(2), C2–C3 1.499(2), C3–C4 1.341(2), C4–N4 1.452(2); N1–Be1–C5 127.93(15), N1–Be1–N4 111.75(14), N4–Be1–C5 119.91(14), N1–Be1–C5–N7 84.8(3).

Die Festkörperstruktur der Verbindung **112** zeigt die Insertion beider Azide über deren γ -Stickstoff, die sich durch die stärkeren Be–N-Bindungen erklären lässt. Mit einem Torsionswinkel von $84.8(3)^\circ$ des Carbens gegenüber des BeC_4N_2 -Siebenrings kann eine π -Rückbindung ausgeschlossen werden. Die Winkelsumme um das Berylliumatom beträgt $359.59(14)^\circ$, wodurch die trigonal planare Koordination des Berylliums gewahrt wird. Die Be–Carben-Bindung ist mit $1.789(3)$ Å verglichen mit dem Beryllol **109** ($1.783(2)$ Å) etwas aufgeweitet.^[146] Die Be–N-Bindungen entsprechen mit $1.608(2)$ bzw. $1.620(2)$ Å Be–N-Einfachbindungen und weisen somit vergleichbare Bindungslängen im Vergleich zu dem bereits erwähnten CAAC^{Et} -Berylliumbipyridinkomplex der Gruppe um GILLIARD ($1.622(6)$ bzw. $1.630(6)$ Å) auf.^[134] Die C1–C2- bzw. C3–C4-Bindungen ($1.348(2)$ bzw. $1.341(2)$ Å) sind verglichen mit dem Beryllol **109** ($1.358(2)$ bzw. $1.359(2)$ Å) verkürzt. Die C2–C3-Bindung ($1.499(2)$ Å) ist ebenfalls verglichen mit dem Beryllol **109** ($1.512(2)$ Å) verkürzt. Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse nun mit der Reaktivität der Borole,^[69] so fällt auf, dass nicht etwa die stabileren Sechsringe, sondern nicht-aromatische Siebenringe gebildet werden.

Ein anderes Strukturmotiv der Reaktivität gegenüber Aziden konnte bei der Reaktion von **109** mit Cyclohexylazid beobachtet werden (Schema 45). Hierbei wurden wiederum zwei Äquivalente an Azid für einen vollständigen Reaktionsumsatz benötigt.



Schema 45 Umsetzung des Beryllols **109** mit Cyclohexylazid.

Im ^9Be -NMR-Spektrum konnte eine Resonanz bei 9.9 ppm ($\omega_{1/2} \approx 460$ Hz) beobachtet werden, welche verglichen mit Verbindung **112**, deutlich hochfeldverschoben ist. Dieses Signal liegt im Bereich einer vierfach koordinierten Verbindung, jedoch deutet der $\omega_{1/2}$ -Wert eher auf eine dreifach koordinierte Berylliumspezies hin. Aufgrund der Löslichkeitseigenschaften von **113** war es nicht möglich, eine vollständige Charakterisierung und Isolierung durchzuführen. Bei einem Umkristallisationsversuch aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnten jedoch einige Einkristalle erhalten werden, welche für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet waren (Abbildung 11).

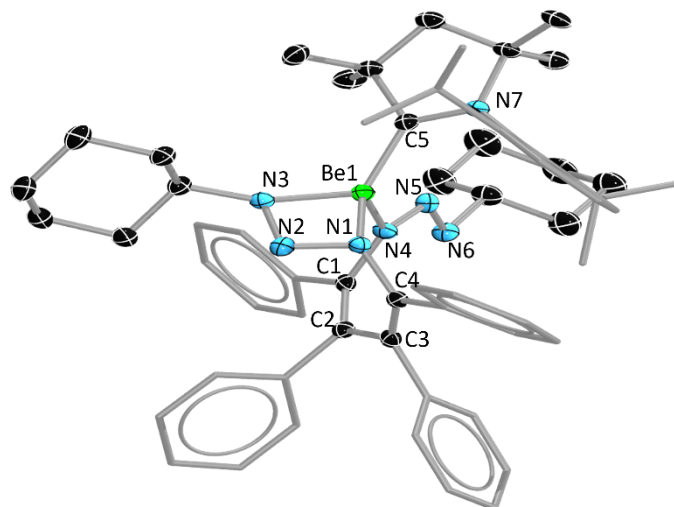
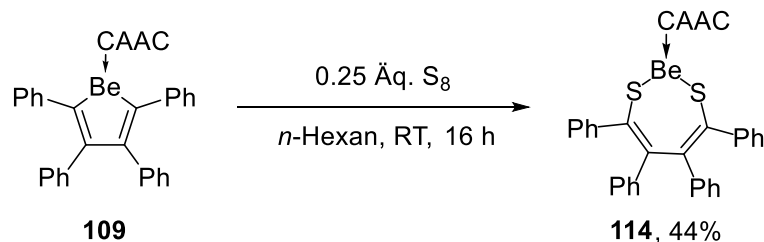


Abbildung 11 Kristallstruktur des Insertionsprodukts **113** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be–C5 1.804(5), Be1–N1 1.730(4), Be1–N4 1.663(5), Be1–N3 1.834(5), N1–N2 1.334(3), N2–N3 1.297(3), N4–N5 1.357(3),

N5–N6 1.264(3), N1–C1 1.424(4), C1–C2 1.344(4), C2–C3 1.502(4), C3–C4 1.344(4), C4–N4 1.424(4); N1–Be1–C5 133.4(3), N1–Be1–N4 103.3(2), N4–Be1–C5 108.8(2), N3–Be1–C5 120.6(2), N3–Be1–N1 71.55(18), N4–Be1–C5–N7 86.1(4).

Aufgrund der sterischen Flexibilität des Cyclohexylsubstituenten (u. a. Ringinversion) scheint es möglich zu sein, dass der α -Stickstoff eines Azides zusätzlich in das vakante p-Orbital des Berylliums doniert. Mit einer Be1–N3-Bindungslänge von 1.834(5) Å liegt diese Bindung im Bereich einer dativen Be–N-Bindung wie sie in Dimethylbis(quinuclidin)beryllium zu finden ist (1.90(2) Å).^[147] Durch die Koordination des α -Stickstoffs ist die Bindung des γ -Stickstoffs des gleichen Azids zum Berylliumzentrum von 1.620(2) Å (**112**) auf 1.730(4) Å aufgeweitet. Die Be–N4-Bindung ist ebenfalls verglichen mit **112** von 1.620(2) Å auf 1.663(5) Å aufgeweitet.

Wie die Gruppe um MARTIN bereits zeigen konnte, ist es möglich, elementaren Schwefel bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C in eine der endocyclischen B–C-Bindungen des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols zu insertieren.^[68] Die Umsetzung von **109** mit 0.125 Äquivalenten an S₈ in *n*-Hexan führte nach Rühren für 12 h bei Raumtemperatur zu einem 50%-igen Reaktionsumsatz, weshalb ein weiteres Äquivalent an elementarem Schwefel hinzugegeben und weitere 4 h gerührt wurde (Schema 46).



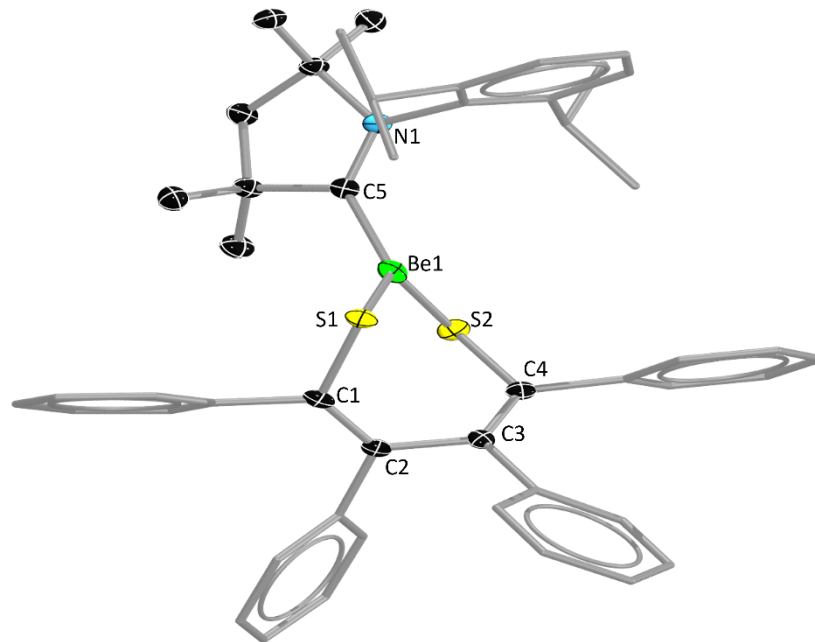
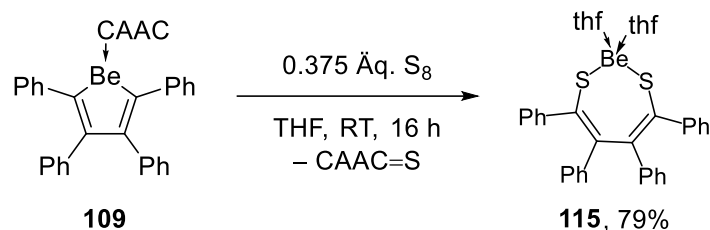


Abbildung 12 Kristallstruktur des Schwefelinsertionsprodukts **114** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be–C5 1.777(4), Be1–S1 1.993(3), Be1–S2 2.005(4), S1–C1 1.788(3), C1–C2 1.343(3), C2–C3 1.489(3), C3–C4 1.341(3), C4–S2 1.792(2); S1–Be1–C5 116.2(2), S1–Be1–S2 118.21(18), S2–Be1–C5 123.9(2), S1–Be1–C5–N1 97.2(3), C1–S1–Be1 94.4(1).

Die Festkörperstruktur von **114** zeigt die zweifache Schwefelinsertion in die endocyclischen Be–C-Bindungen des Beryllols **109**. Die Triebkraft hinter dieser Reaktion scheint die Ausbildung einer stabileren Be–E-Bindung zu sein. Die Tatsache, dass kein Erhitzen nötig war, um eine Insertion des elementaren Schwefels zu bewirken, zeigt die hohe Reaktivität des Beryllols **109**. Mit einer Winkelsumme von $358.3(2)^\circ$ kann zudem von einer trigonal planaren Koordination des Berylliumatoms ausgegangen werden. Der Torsionswinkel zwischen dem BeS_2C_4 -Ringsystem und dem Carben beträgt $97.2(3)^\circ$, wodurch eine π -Rückbindung zum Carben ausgeschlossen werden kann. Die Be–S-Bindungen mit einer Bindungslänge von 1.993(3) bzw. 2.005(4) Å sind vergleichbar mit den Be–S-Bindungen in $\text{Be}(\text{thf})(\text{SMes}^*)_2$ ($\text{SMes}^* = 2,4,6\text{-Tertbutylphenyl}$) (1.987(8) bzw. 1.991(7) Å).^[148] Ein Vergleich dieser Reaktivität mit dem Reaktionsverhalten der Borole gegenüber elementarem Schwefel zeigt, dass ein nicht-aromatischer Siebenring statt des stabileren, aromatischen Analogons zum 1,2-Thiaborinin gebildet wurde.

Die Umsetzung des Beryllols **109** in THF mit einem Überschuss an elementarem Schwefel führt nach 16 h zu einer Entfärbung der Reaktionslösung (Schema 47).



Schema 47 Darstellung der vierfach koordinierten Berylliumverbindung **115**.

Im ^9Be -NMR-Spektrum kann daraufhin eine neue Resonanz bei 10.0 ppm ($\omega_{\text{z}} \approx 30$ Hz) beobachtet werden, welche auf eine hochsymmetrische vierfach koordinierte Berylliumverbindung hindeutet. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann das Produkt der Umsetzung von CAAC mit elementarem Schwefel als Nebenprodukt detektiert werden. Durch Umkristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -30 °C konnte **115** in Form von farblosen Kristallen erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert wurden (Abbildung 13).

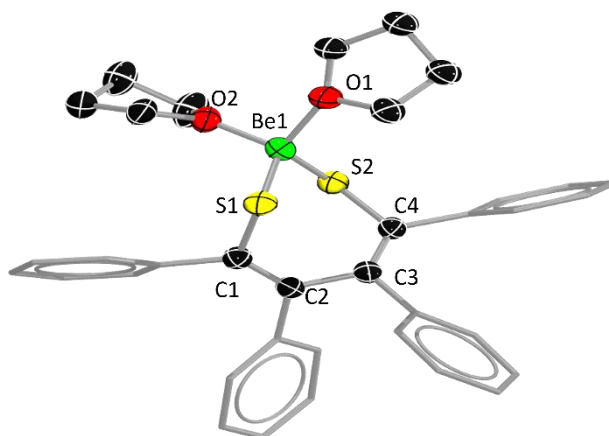
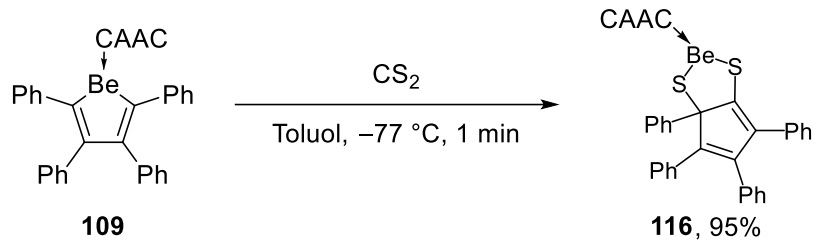


Abbildung 13 Kristallstruktur des Schwefelinsertionsproduktes **115** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund von Fehlordnung in der Festkörperstruktur können Bindungslängen und Winkel, die die THF Substituenten betreffen, nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–S1 2.065(4), Be1–S2 2.074(3), S1–C1 1.786(2), C1–C2 1.351(3), C2–C3 1.490(3), C3–C4 1.354(3), C4–S2 1.785(2); S1–Be1–S2 113.27(15), C4–S1–Be1 95.5(1).

Die Kristallstruktur des Insertionsproduktes **115** zeigt, dass der CAAC-Ligand trotz seiner hohen σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit von dem schwächeren σ -Donor THF verdrängt wurde. Dies kann mit der hohen BDE einer Be–O-Bindung und der hohen Oxophilie des Berylliumatoms, begründet werden. Die Be–S-Bindungen (2.065(4) bzw. 2.074(3) Å) sind verglichen mit dem Schwefelinsertionsprodukt **114** (1.993(3) bzw. 2.005(4) Å) etwas

aufgeweitet. Dies kann auf die Vierfachkoordination des Berylliumatoms zurückgeführt werden.

Borole zeigten in der Vergangenheit die Fähigkeit, kleine Moleküle wie CO oder H₂ zu aktivieren.^[73,74,149] Ein verwandtes Verhalten konnte bei der Umsetzung von CS₂ mit dem Beryllol **109** bei –77 °C beobachtet werden (Schema 48). Durch die Zugabe des CS₂ kommt es zu einer sofortigen Rotfärbung der Reaktionslösung.



Schema 48 Aktivierung von CS₂ durch das Beryllol **109**.

Im ⁹Be-NMR Spektrum kann eine Resonanz bei 23.7 ppm ($\omega_{1/2} \approx 370$ Hz) beobachtet werden, welche auf eine dreifach koordinierte Berylliumspezies hindeutet. Durch Umkristallisation aus einem gesättigten Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnte **116** in Form von roten Kristallen erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 14).

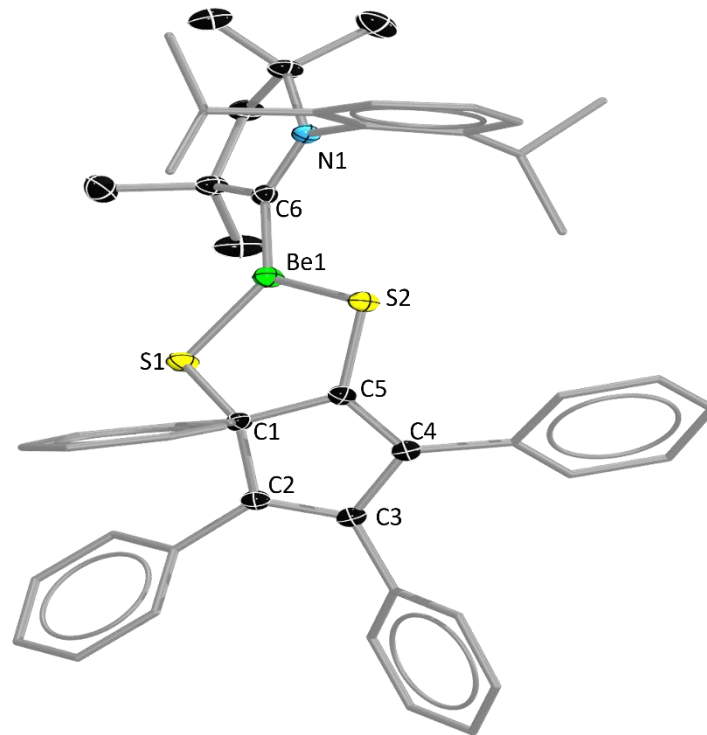
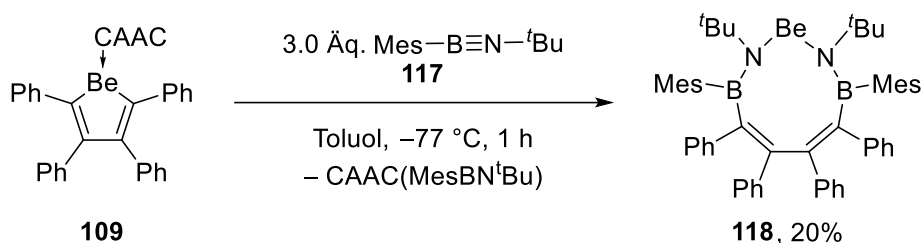


Abbildung 14 Kristallstruktur des CS_2 -Insertionsprodukts **116** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–C6 1.785(3), Be1–S1 1.978(2), Be1–S2 1.990(2), S1–C1 1.8574(16), C1–C2 1.527(2), C2–C3 1.354(2), C3–C4 1.486(2), C4–C5 1.355(2), C5–S2 1.7570(17); S1–Be1–C6 123.42(13), S1–Be1–S2 110.02(10), C6–Be1–S2 126.35(13), S2–Be1–C6–N1 –18.7(3).

Die Festkörperstruktur von **116** zeigt die Ausbildung einer bicyclischen Verbindung, in welcher der Kohlenstoff des CS_2 das Berylliumatom verdrängt, welches nun an beide Schwefelatome des zweiten Ringsystems gebunden ist. Das Berylliumzentrum ist weiterhin mit einer Winkelsumme von $359.79(12)^\circ$ trigonal planar koordiniert. Die Be–S-Bindungslängen (1.978(2) bzw. 1.990(2) Å) sind vergleichbar mit den Be–S-Einfachbindungen in $\text{Be}(\text{thf})(\text{SMes}^*)_2$ (1.987(8) bzw. 1.991(7) Å).^[148] Mit einem Torsionswinkel von $-18.7(3)^\circ$ des $\text{C}_2\text{S}_2\text{Be}$ -Cyclus bezüglich des Carbens kann eine π -Rückbindung zu diesem ausgeschlossen werden. Durch die Insertion der CS_2 -Einheit und der Umlagerung des Schwefels liegt die Bindungslänge der C1–C2- und C3–C4-Bindungen (1.527(2) bzw. 1.486(2) Å) im Bereich einer C–C-Einfachbindung, wie sie in der Festkörperstruktur von Cyclohexan zu finden ist (durchschnittlich 1.507(9) Å).^[150] Die Bindungslängen der C2–C3- und der geknüpften C4–C5-Bindung (1.354(2) bzw. 1.355(2) Å) sind vergleichbar mit den C–C-Doppelbindungen in Benzochinon (durchschnittlich 1.317(2) Å).^[151]

Vorherige Arbeiten der Gruppe um BRAUNSCHWEIG zeigten, dass es bisher nicht möglich war, terminale Alkine in die endocyclischen Be–C-Bindungen des Beryllols **109** zu insertieren.^[1] Iminoborane zeigen trotz ihrer isoelektronischen Eigenschaften zu Alkinen ein anderes Reaktionsverhalten, weshalb die Reaktivität von **109** gegenüber dieser Stoffklasse untersucht werden sollte.^[152] Eine Umsetzung von **109** mit einem Überschuss des Iminoborans **117** bei -77 °C führte nach einer Stunde zu einer Grünfärbung der Reaktionslösung (Schema 49).



Schema 49 Umsetzung von **109** mit dem Iminoboran **117**.

Nach der Aufarbeitung konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 41.3 ppm beobachtet werden, welche in einem ähnlichen Bereich wie das Dimer des verwendeten Iminoborans ($\delta = 43\text{ ppm}$)^[153] auftritt. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte zudem kein Signalsatz für das CAAC detektiert werden. Das Integral der Signale der Phenylgruppen steht in einem Verhältnis von 20:4 zu dem der aromatischen Protonen der Mesitylgruppen. Dies deutet ebenfalls auf eine zweifache Insertion des Iminoborans hin. Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 10.9 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 1200\text{ Hz}$), welches ebenfalls auf eine zweifache Koordination des Berylliumzentrums schließen lässt. Durch Umkristallisation aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -30 °C konnten Einkristalle von **118** erhalten und röntgenkristallographisch analysiert werden (Abbildung 15).

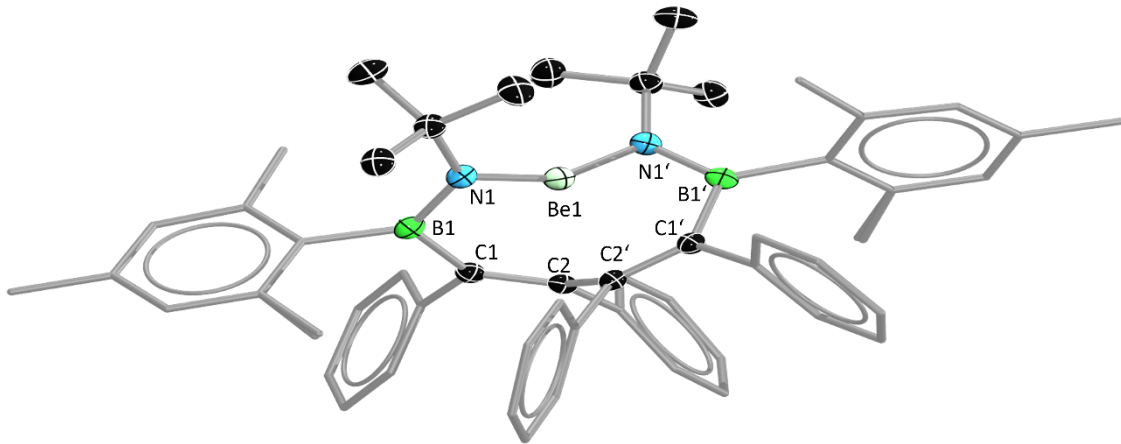
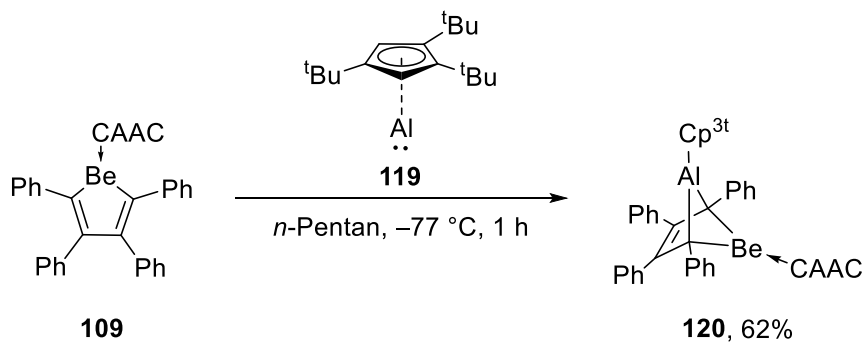


Abbildung 15 Kristallstruktur des Iminoboran-Insertionsprodukts **118** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–N1 1.5944(17), N1–B1 1.4002(16), B1–C1 1.6136(16), C1–C2 1.3655(16), C2–C2' 1.527(2); N1–Be1–N1' 153.29(16).

Die Festkörperstruktur des Iminoboran-Insertionsprodukts **118** bestätigt die Annahme der zweifachen Insertion des Iminoborans **117** in die endocyclischen Be–C-Bindungen. Hierbei ist das Berylliumzentrum über die Stickstoffatome und nicht über die Boratome gebunden, welches sowohl durch die hohe Elektronendichte des Stickstoffs und des elektronenärmeren Berylliumatoms als auch durch die Stabilität von Be–N-Bindungen begründet werden kann. Die Be–N-Bindungslänge ist vergleichbar mit der Be–N-Bindung innerhalb des CAAC^{Et}-Berylliumbipyridinkomplexes der Gruppe um GILLIARD (1.622(6) bzw. 1.630(6) Å).^[134] Mit einem N–Be–N-Bindungswinkel von 153.29(16)° liegt das Berylliumatom in einer fast linearen Koordination vor. Die B–N-Bindungslänge ist vergleichbar mit der B–N-Bindung des Mesityl{*tert*-butyl}(trimethylsilyl)amino}chloroborans (1.396(4) Å).^[153] Des Weiteren stellt Verbindung **118** das erste Beispiel einer strukturell charakterisierten neungliedrigen cyclischen Berylliumverbindung dar.

1.2 Cycloadditionen des Beryllols **109**

Das Beryllol **109** sollte aufgrund des ungesättigten Butadienrückgrats in der Lage sein, Cycloadditionen mit geeigneten Substraten einzugehen. Bisher wurde jedoch noch nicht über [4+2]-Cycloaddition, die häufigste Art der Cycloaddition der strukturverwandten Borole, von Beryllolen berichtet. Bisherige Ergebnisse der Arbeitsgruppe um Braunschweig zeigten, dass das Beryllol **109** bei einer Umsetzung mit sowohl Tolan als auch Bis(trimethylsilyl)acetylen keine Reaktion zeigt.^[1] Die Umsetzung von **109** mit dem Alumylen **119** bei -77 °C in *n*-Pentan führte zu einer Grünfärbung der Reaktionslösung (Schema 50).



Schema 50 Cycloaddition des Beryllols **109** mit Cp^{3t}Al **119** (Cp^{3t} = Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl).

Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei -9.9 ppm ($\omega_{1/2} \approx 90\text{ Hz}$), welche sich in einem literaturunbekannten Bereich des ^9Be -NMR-Spektrums befindet und auf eine hohe Elektronendichte am Berylliumzentrum hindeutet. Die Schärfe des Signals legt zudem eine symmetrische Struktur des Reaktionsproduktes nahe. Durch Umkristallisation aus einer Toluol/*n*-Pentan-Mischung konnten geeignete grüne Einkristalle für eine röntgenkristallographische Analyse erhalten werden (Abbildung 16).

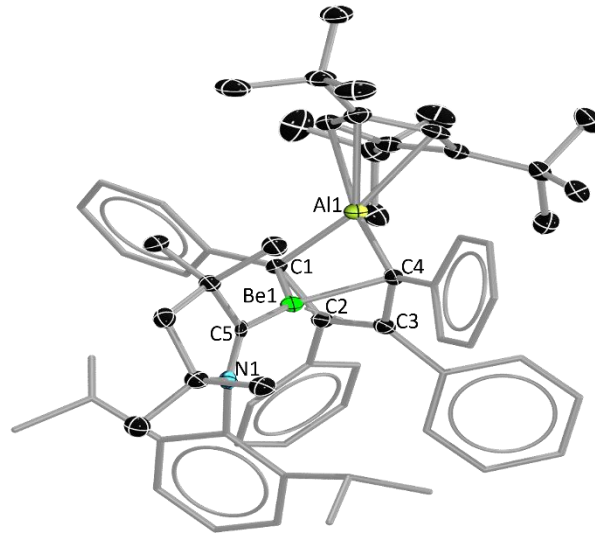


Abbildung 16 Kristallstruktur des Cycloadditionsprodukts **120** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Be1–C5 1.815(5), Be1–C1 1.850(5), Be1–C2 1.880(6), Be1–C3 1.885(5), Be1–C4 1.866(4), Be1···Al1 2.589(4), Al1–C1 1.976(3), Al1–C4 1.941(3), C1–C2 1.486(4), C2–C3 1.415(4), C3–C4 1.490(4), Be1···C2C3 1.745(5); C1–Be1–C5 121.5(2), C1–Be1–C4 90.8(2), C4–Be1–C5 142.3(2), C1–Be1–C5–N1 –98.5(4).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **120** zeigt die Cycloaddition des Alumylens an das Butadienrückgrat des Beryllols. Diese Reaktivität ist vergleichbar mit der Cycloaddition eines Carbens an ein Alken, welche bereits durch die Gruppe um HOFFMANN im Jahr 1954 gezeigt werden konnte.^[154] Die Bindungslängen der Be1–C1- und Be1–C2-Bindungen (1.850(5) bzw. 1.866(4) Å) sind verglichen mit dem Beryllol **109** (1.770(2) bzw. 1.763(2) Å) aufgeweitet.^[146] Die Be–C2- und Be–C3-Bindungslängen (1.880(6) bzw. 1.885(5) Å) sind vergleichbar mit dem Beryllium-Alkenkomplex (1.858(4) bzw. 1.860(4) Å) der 2021 von der Gruppe um JONES veröffentlicht wurde.^[155] Diese Tatsache deutet auf eine mögliche Be– π -Interaktion hin und wäre somit das zweite Beispiel einer solchen Wechselwirkung. Diese Annahme kann durch die aufgeweitete Bindungslänge der durch die Cycloaddition entstandenen Doppelbindung (1.415(5) Å) weiter bekräftigt werden. Weiterhin würde die Koordination des Alkens an das Berylliumzentrum die außergewöhnlich hohe Hochfeldverschiebung zu –9.9 ppm im ⁹Be-NMR-Spektrum erklären. Um die tatsächliche Existenz einer Be– π -Interaktion zu bestätigen wurde neben dem Mayer-Bond-Index, ebenfalls eine IBO-Analyse (IBO = Intrinsische Bindungsorbitale) von *Lukas Meier* durchgeführt (Abbildung 17).

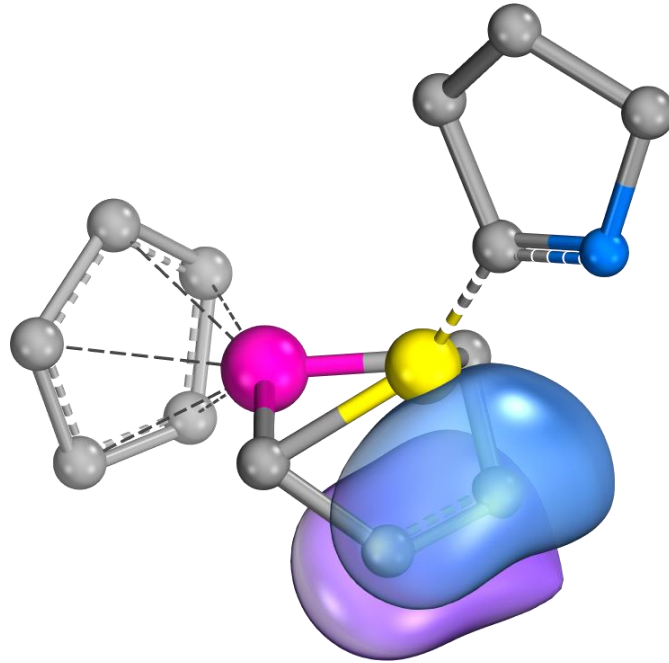


Abbildung 17 IBO-Analyse der Orbitalinteraktion zwischen der Doppelbindung und dem Berylliumzentrum in Verbindung **120** (Aluminiumatom = pink, Berylliumatom = gelb; Stickstoffatom = blau). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Substituenten des Butadienrückgrats, des Cp³⁺- und des CAAC-Liganden nicht dargestellt.

Die IBO-Analyse bestätigt das Vorhandensein eines bindenden Molekülorbitals zwischen dem Berylliumzentrum und der Alkeneinheit. Weiterhin zeigt der Bindungsgrad nach Mayer, dass eine 40 – 50%-tige Einfachbindung zwischen dem Berylliumatom und der Doppelbindung besteht. Der Be–Al-Abstand kann mit 2.589(4) Å zwar mit der ebenfalls von JONES veröffentlichten ersten Be–Al-Bindung (2.474(1) Å)^[156] verglichen werden, jedoch zeigten quantenchemische Rechnungen, welche von *Dr. Krzysztof Radacki* durchgeführt wurden, dass keine Interaktion zwischen den Beryllium- und Aluminiumzentren vorliegen. Die Winkelsumme von 354.6(2)° um das Berylliumatom deutet ebenfalls auf eine Wechselwirkung mit der C–C-Doppelbindung des ehemaligen Rückgrats hin. Der Torsionswinkel des CAACs gegenüber der C4–Be–C1-Ebene (–98.5(4)°) schließt eine Rückbindung zum Carben aus. Die Al–C-Bindungslänge (1.976(3) bzw. 1.941(3) Å) liegt im Bereich einer Al–C-Einfachbindung, wie sie in Tri-*tert*-butylaluminium (durchschnittlich 2.003(4) Å) zu finden ist.^[157]

Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung **120** zeigt in Toluol ein lokales Absorptionsmaximum bei $\lambda = 395$ nm (Abbildung 18).

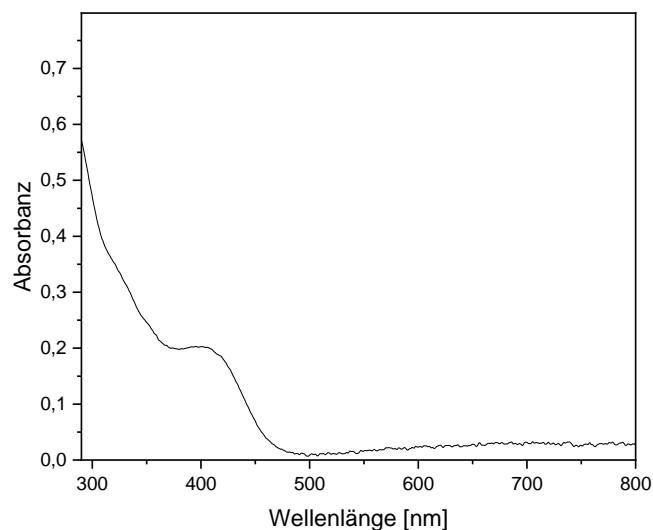


Abbildung 18 UV-Vis-Spektrum der Verbindung **120** in Toluol.

Aufgrund der ungewöhnlichen Farbe von Verbindung **120** wurden zeitabhängige DFT-Rechnungen von *Lukas Meier* durchgeführt. Die Anwendung des B3LYP-D3(BJ)-Basissatzes zusammen mit dem (aug-)cc-pVDZ/PCM-Funktional liefert jedoch eine deutliche Unterschätzung der Anregungsenergie der optischen Übergänge. Bei dem Funktional handelt es sich um eine geteilte Basis, bei dem aug-cc-pVDZ für den BeC₄-Ring, einen vereinfachten Carben Grundkörper und das Aluminiumatom und das cc-pVDZ-Funktional für die Substituenten/Liganden genutzt wird. Die Anwendung des ω B97x-D-Basissatzes mit dem gleichen funktionalen Term zeigt eine deutlich energetisch höherliegende Anregungsenergie (vertikale Anregungsenergie: 3.5 eV; adiabatische Anregungsenergie: 3.2 eV, Abbildung 19).

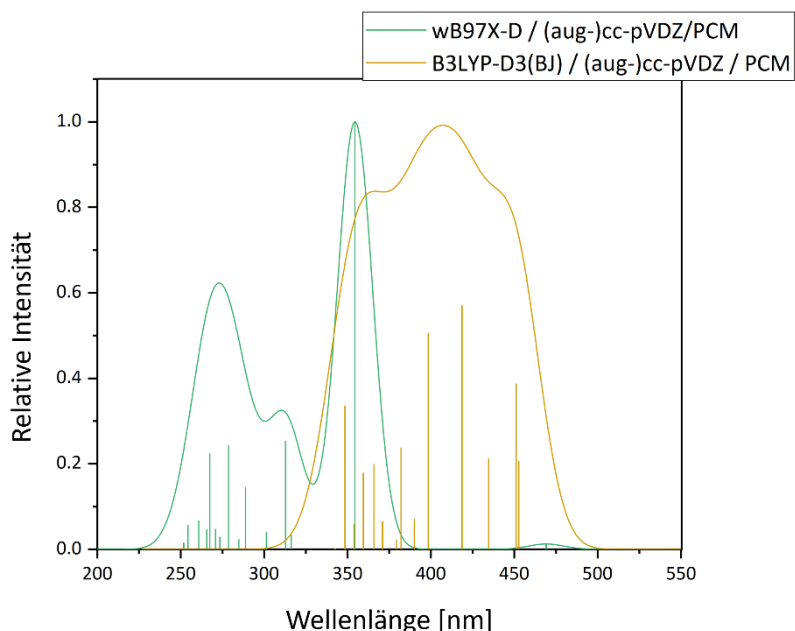


Abbildung 19 Vergleich der berechneten Anregungsenergien durch die Verwendung von unterschiedlichen Basissätzen.

Diese Energiedifferenz kann auf Charge-Transfer-Prozesse zurückgeführt werden, welche im B3LYP-D3(BJ)-Basissatz deutlich unterschätzt werden. Der bedeutendste Übergang ist der S_2 -Übergang, der einen Charge-Transfer-Charakter von 50.4% aufweist (Abbildung 20). Generell kann in allen Anregungen ein Charge-Transfer-Charakter zwischen 44.3% und 69.2% beobachtet werden.

S₂

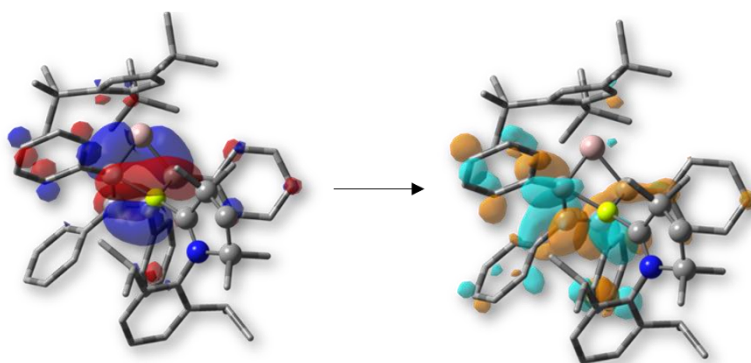


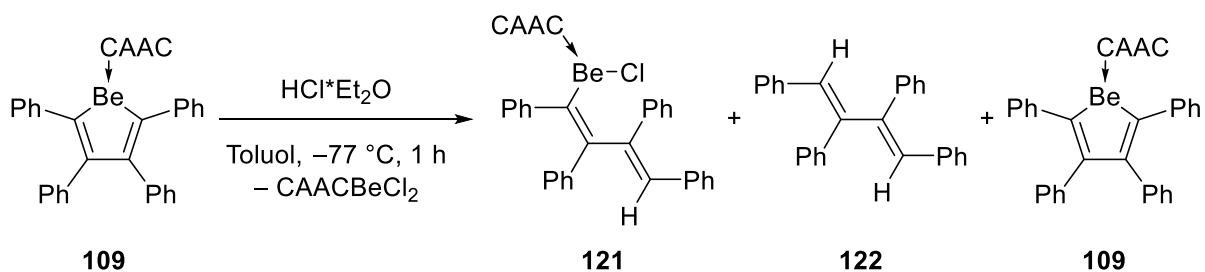
Abbildung 19 Darstellung des berechneten S_2 -Übergangs mit wB97XD/(aug-)cc-pVDZ/PCM.

Der S_2 -Übergang zeigt hierbei einen Transfer der Elektronendichte, die im Grundzustand vor allem auf dem zentralen AlBeC₄-Ringsystem lokalisiert ist, auf die peripheren Substituenten. Die berechnete adiabatische Anregungsenergie entspricht hierbei einer Wellenlänge von 387 nm, welche gut vergleichbar mit den erhaltenen experimentellen Werten ($\lambda = 395$ nm) ist.

1.3 E–H-Bindungsaktivierung durch das Beryllol **109**

Wie eingangs erwähnt war es den Gruppen um MARTIN und BRAUNSCHWEIG möglich, sowohl 2,5-Additionen der E–H-Bindung (E = B, Si, Sn, Ge) durch die Wahl geeigneter Substrate an das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol unter Aufhebung der Antiaromatizität durchzuführen als auch die E–H-Bindungsaktivierung (E = N, O) unter Spaltung einer endocyclischen B–C-Bindung zu realisieren.^[74-77] Die Unterscheidung des Reaktionsverlaufs kann auf die Stabilität der gebildeten B–E-Bindung zurückgeführt werden. Bei einer stabilen B–E-Bindung kommt es zur Ringöffnung des Borols unter Spaltung der E–H-Bindung. Ist die B–C-Bindung hingegen schwächer als die angestrebte B–E-Bindung, kommt es zur 2,5-Addition der E–H-Bindung an das Borol. Übersteigt die BDE der E–H-Bindung die durch die aufgehobene Antiaromatizität freigesetzte Energie, kommt es zu keiner Reaktion. Da Beryllole einen geringeren antiaromatischen Charakter als die Verbindungsklasse der Borole aufweisen, ist bisher kein Beispiel einer 2,5-Addition einer E–H-Bindung an das Beryllol bekannt. Aufgrund der generell schwachen Be–C-Bindung ($BDE(\text{Be}-\text{C}_{\text{CAAC}}) = 127.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$),^[110] sollte es jedoch leicht möglich sein, geeignete Substrate mit einer labilen E–H-Bindung unter Ringöffnung an das Beryllol zu addieren. Hierbei muss lediglich darauf geachtet werden, dass die resultierende Be–E-Bindung eine höhere Stabilität als die zu spaltende E–H-Bindung aufweist.

Die Umsetzung des Beryllols **109** mit etherischer HCl-Maßlösung führt zu einer sofortigen Gelbfärbung der Reaktionslösung und zur Ausfällung eines farblosen Niederschlags (Schema 51).



Schema 51 Umsetzung des Beryllols **109** mit etherischer HCl.

Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal des restlichen Edukts (**109**) zwei neue Signale bei 10.9 ($\omega_{\text{H}} \approx 60 \text{ Hz}$) und 7.8 ($\omega_{\text{H}} \approx 25 \text{ Hz}$) ppm. Die Resonanz bei 7.8 ppm kann $\text{CAAC}\text{-BeCl}_2$ zugeordnet werden, welches ebenfalls eine Erklärung liefert, weshalb bei einer Stöchiometrie von 1:1 übriges Edukt nachgewiesen werden konnte. Das Signal bei 10.9 ppm deutet auf ein

dreifach koordiniertes Berylliumzentrum hin. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann des Weiteren Verbindung **122** identifiziert werden. Trotz der Vielzahl an Produkten war es möglich, Einkristalle für Verbindung **121** durch fraktionierende Kristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung zu erhalten, welche röntgenkristallographisch analysierbar waren (Abbildung 21). Jedoch konnte aufgrund der Nebenprodukte keine vollständige Charakterisierung durchgeführt werden.

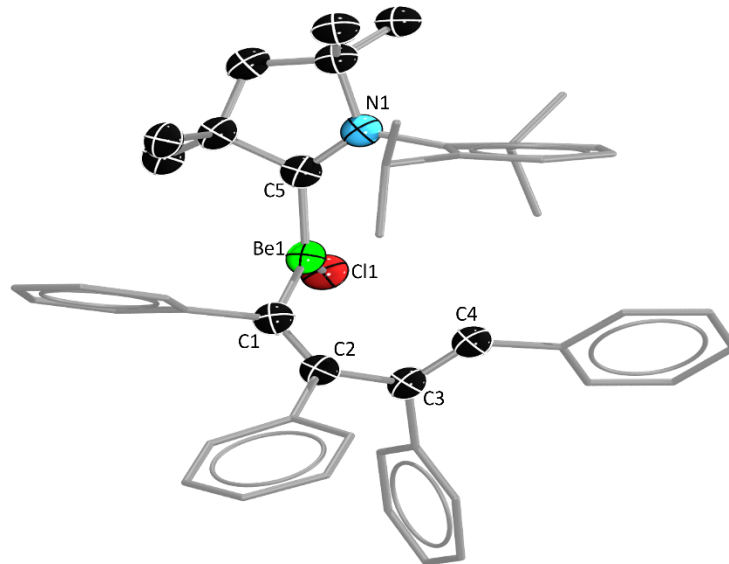
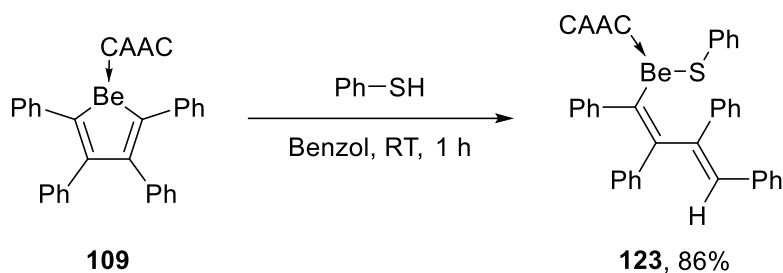


Abbildung 20 Kristallstruktur des 1,2-Additionsprodukts **121** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–Cl1 1.935(3), Be1–C5 1.822(5), Be1–C1 1.749(5), C1–C2 1.348(4), C2–C3 1.502(4), C3–C4 1.337(4); C1–Be1–C5 126.4(2), C1–Be1–Cl1 122.5(2), C5–Be1–Cl1 109.4(2), C1–Be1–C5–N1 105.2(3).

Die Festkörperstruktur der Verbindung **121** zeigt die 1,2-Addition der H–Cl-Bindung unter Be–C-Bindungsspaltung an das Beryllol **109**. Mit einer Winkelsumme um das Berylliumzentrum von $358.3(2)^\circ$ handelt es sich um eine trigonal planare Koordination des Berylliumatoms. Eine π -Rückbindung zum Carben kann durch Betrachtung des Torsionswinkels ($105.2(3)^\circ$) ausgeschlossen werden. Die Be–Cl-Bindungslänge (1.935(3) Å) ist verglichen mit der Be–Cl-Bindung in CAACBeCl_2 (1.906(2) Å) aufgeweitet.^[158] Ein Vergleich der Bindungslänge der Be–C_{Carben}-Bindung (1.822(5) Å) mit der Be–C_{Carben}-Bindung in CAACBeCl_2 (1.786(3) Å) zeigt ebenfalls eine Aufweitung dieser Bindung.

Da es sich bei Be–Chalkogen-Bindungen ebenfalls um äußerst stabile Bindungen handelt, wurde **109** mit Thiophenol in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 52).



Schema 52 1,2-Addition des Thiophenols an das Beryllol **109**.

Durch die Zugabe des Thiophenols kommt es hierbei zu einer Entfärbung der Lösung. Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 18.0 ppm ($\omega_{\text{Z}} \approx 580$ Hz), welche im Bereich zwischen einer zweifach- und dreifach koordinierten Berylliumverbindung mit geringer Symmetrie liegt. Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein breites Signal detektiert werden, welches mit dem Signal einer *ortho*-CH-Gruppe eines Phenylsubstituenten überlagert und ein Integral von drei aufweist. Durch Umkristallisation aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnten geeignete Einkristalle für die röntgenkristallographische Analyse gewonnen werden (Abbildung 22).

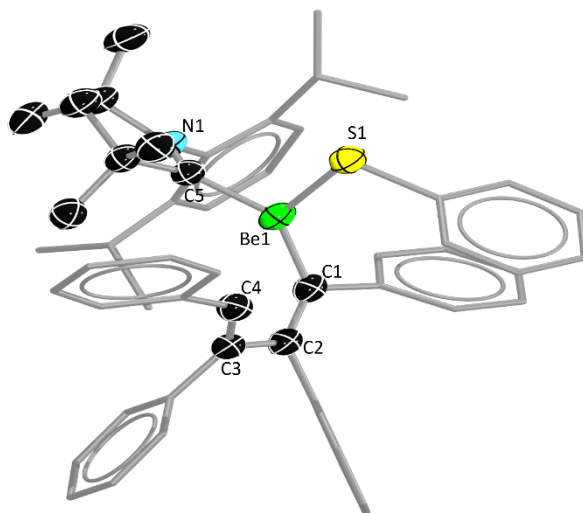
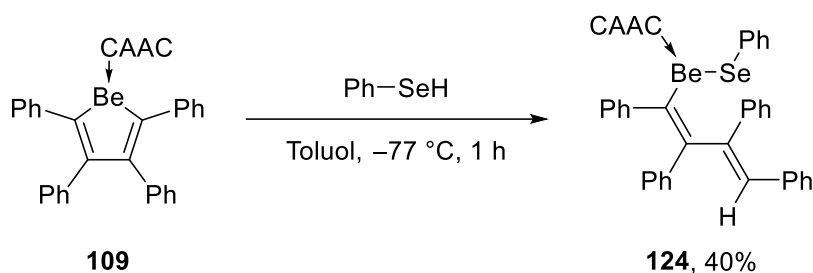


Abbildung 21 Kristallstruktur des 1,2-Additionsprodukts **123** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–S1 2.034(4), Be1–C5 1.827(4), Be1–C1 1.756(4), C1–C2 1.357(4), C2–C3 1.492(4), C3–C4 1.350(4), C1–Be1–C5 133.4(2), C1–Be1–S1 121.42(19), C5–Be1–S1 105.01(18), C1–Be1–C5–N1 –75.3(4).

Die Kristallstruktur der Verbindung **123** zeigt die 1,2-Addition der S–H-Bindung unter Ringöffnung an das Beryllol **109**. Die Winkelsumme ($359.8(2)^\circ$) belegt erneut eine trigonal planare Koordination des Berylliumatoms. Der Torsionswinkel zwischen dem Carben und dem restlichen Molekülteil spricht gegen eine π -Rückbindung zum Carben. Die Be–S-Bindungslänge

(2.034(4) Å) ist verglichen mit den Be–S-Bindungen in $\text{Be}(\text{thf})(\text{SMes}^*)_2$ (1.987(8) bzw. 1.991(7) Å) aufgeweitet. Diese Reaktivität kann analog zu der 1,2-Addition des Chlorwasserstoffs an das Beryllol **109** beschrieben werden.

Bisher gibt es kein Beispiel für eine Verbindung, welche eine Be–Se-Bindung aufweist. Daher könnte es sein, dass durch die 1,2-Addition eines Selenols an ein Beryllol diese Verbindungsklasse zugänglich gemacht werden kann. Hierfür wurde das Beryllol **109** mit Benzolselenol in Toluol bei -77 °C umgesetzt (Schema 53).



Schema 53 Darstellung von Verbindung **124** durch 1,2-Addition des Benzolselenols an das Beryllol **109**.

Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 20.6 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 820\text{ Hz}$), welche vergleichbar mit der chemischen Verschiebung des S–H-Additionsprodukts **123** ist und auf ein zweifach- oder dreifach koordiniertes Berylliumzentrum mit niedriger Symmetrie hinweist. Analog zu Verbindung **123** kann eine breites Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei 7.99 ppm für das vinylische Proton beobachtet werden. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 198.0 ppm. Durch Umkristallisation aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnten geeignete Einkristalle für die röntgenkristallographische Analyse gewonnen werden (Abbildung 23).

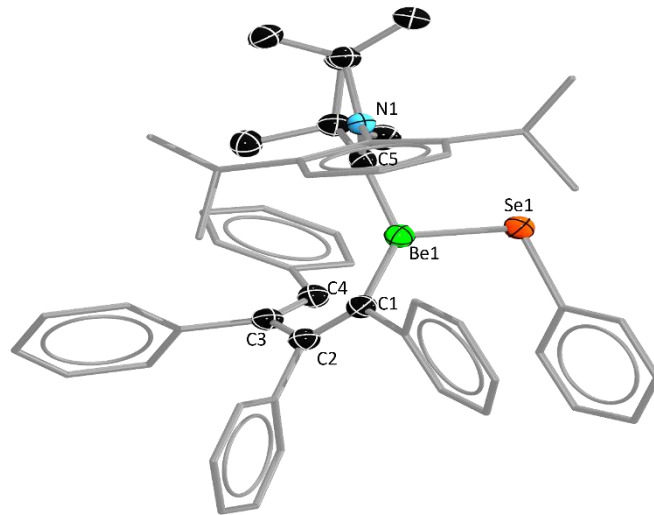


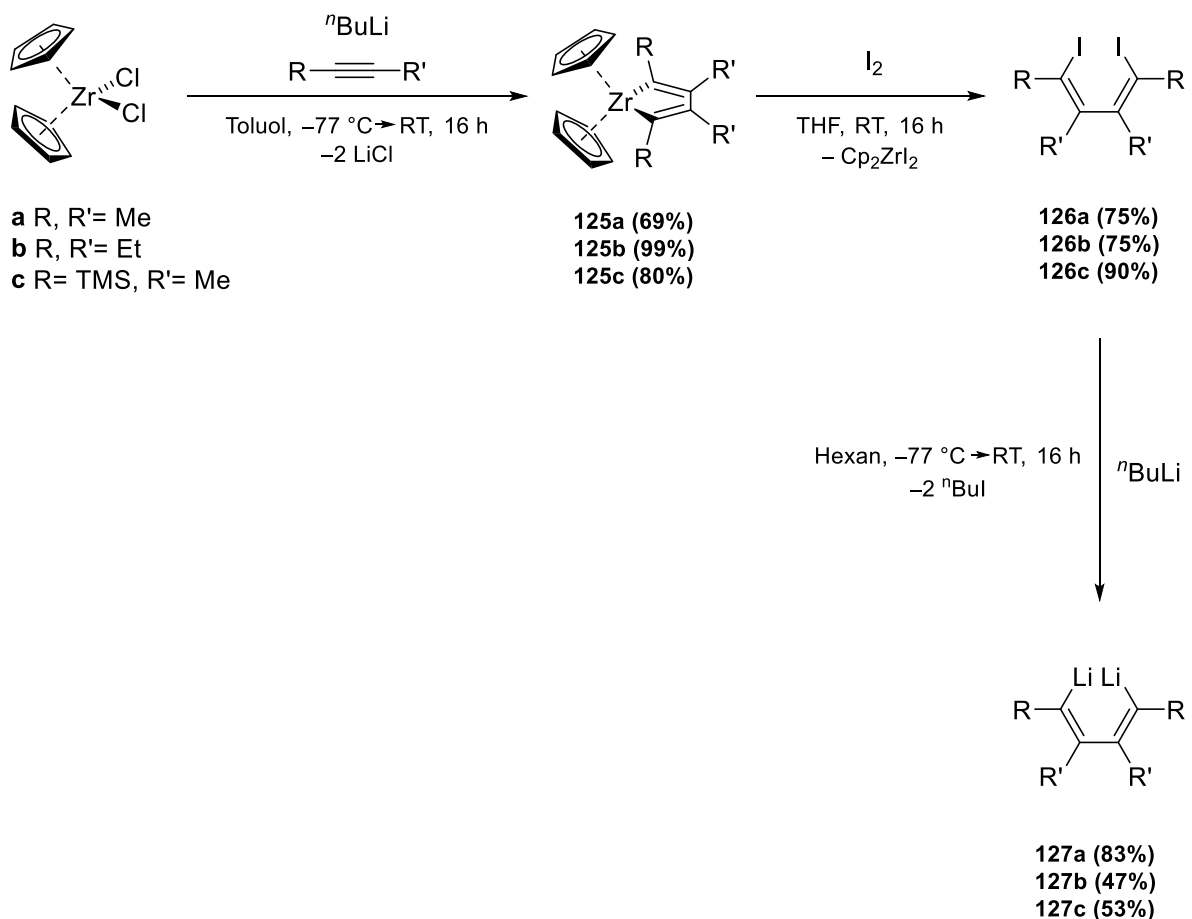
Abbildung 22 Kristallstruktur des 1,2-Additionsprodukts **124** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–Se1 2.168(3), Be1–C5 1.813(4), Be1–C1 1.753(4), C1–C2 1.368(3), C2–C3 1.491(3), C3–C4 1.349(3); C1–Be1–C5 134.3(2), C1–Be1–Se1 120.23(18), C5–Be1–Se1 105.35(16), C1–Be1–C5–N1 78.7(4).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **124** zeigt die 1,2-Addition der Se-H-Bindung unter Ringöffnung an das Beryllol **109** und ist somit das erste strukturell charakterisierte Beispiel für eine Berylliumverbindung mit einer Be–Se-Bindung. Die Be–Se-Bindungslänge (2.168(3) Å) liegt etwas außerhalb der Summe der Kovalenzradien (2.16 Å).^[159] Die Winkelsumme um das Berylliumzentrum (359.9(2)°) zeigt eine trigonal planare Koordination des Berylliumatoms. Die restlichen Bindungsparameter sind vergleichbar mit Verbindung **123**.

2. Darstellung neuer nicht-anellierter Beryllole

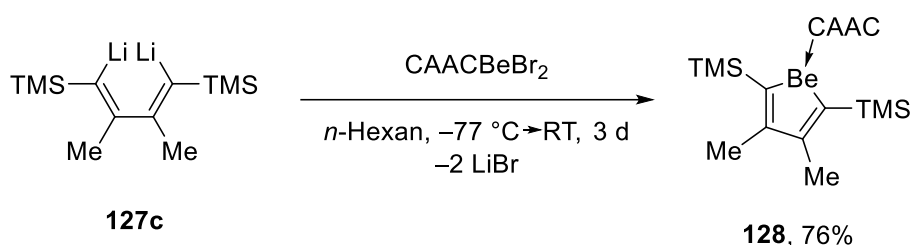
Die bisherigen Darstellungsmethoden für Beryllole umfassen lediglich die direkte Salzeliminierung einer dilithiierten Butadienspezies mit einer CAAC-substituierten Vorstufe eines Berylliumhalogenids. Es ist zudem nicht möglich, Austauschreaktionen mit Zirkonolen oder Stannolen aufgrund der Stabilität der Be–Halogen-Bindung und der Labilität der auszubildenden Be–C-Bindung durchzuführen. Um den sterischen Anspruch des Beryllols **109** zu reduzieren, soll nun im Folgenden gezeigt werden, inwiefern es möglich ist, die Phenylsubstituenten des Butadienrückgrats durch Methyl-, Ethyl- oder einer Kombination aus Methyl- und TMS-Gruppen zu ersetzen.

Die Darstellung der dilithiierten Vorstufe des Butadiens erfolgt über die Synthese des entsprechenden Zirkonols, welches mit elementarem Iod in die Diiodobutadien-Vorstufe überführt werden kann. Anschließend kann durch Zugabe von zwei Äquivalenten ⁿBuLi und der damit einhergehenden Metathesereaktion zu der gewünschten Dilithiobutadien-Vorstufe umgesetzt werden (Schema 54).



Schema 54 Darstellung der entsprechenden Dilithiobutadien-Vorstufen zur Variation des Butadienrückgrats eines Beryllols.

Bei der Umsetzung von **127a** bzw. **127b** mit NHC- oder phosphanstabiliertem Berylliumbromid in Toluol konnte keine Reaktion beobachtet werden. Reaktionen von **127a** bzw. **127b** mit CAACBeBr₂ hingegen führten zu äußerst unselektiven Reaktionsverläufen, welche auf die fehlende Stabilisierung der Phenylsubstituenten zurückzuführen ist. Durch die Einführung von TMS-Gruppen in der α -Position des Butadienrückgrats soll die Selektivität der Darstellung des entsprechenden Beryllols erhöht werden. Hierzu wurde **127c** bei $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *n*-Hexan mit CAACBeBr₂ umgesetzt (Schema 55).



Schema 55 Darstellung des Beryllols **128**.

Im ⁹Be-NMR-Spektrum kann ein Signal bei 21.2 ppm ($\omega_{1/2} \approx 310$ Hz) beobachtet werden, welches von der chemischen Verschiebung zwar mit dem Beryllol **109** vergleichbar ist ($\delta = 22.9$ ppm),^[146] jedoch deutet die Breite des Signals auf eine höher symmetrische Verbindung als **109** hin. Nach erfolgreicher Aufarbeitung konnten gelbe Einkristalle durch Umkristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 24).

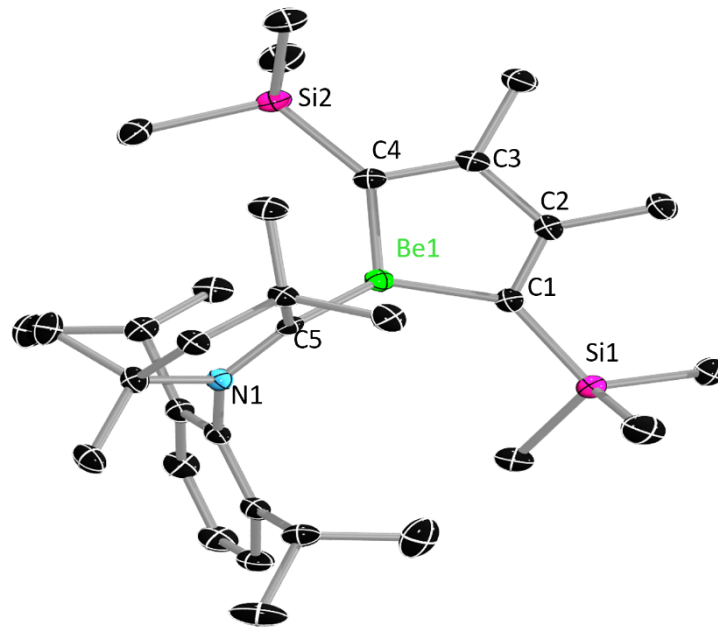


Abbildung 23 Kristallstruktur des Beryllols **128** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Be1–C5 1.8227(19), Be1–C1 1.7880(19), Be1–C4 1.7566(19), C1–C2 1.3625(17), C2–C3 1.5145(17), C3–C4 1.3583(17), C1–Si1 1.8557(12), C4–Si2 1.8450(12); C1–Be1–C5 120.67(10), C1–Be1–C4 102.62(9), C5–Be1–C4 129.88(10), C1–Be1–C5–N1 116.8(1).

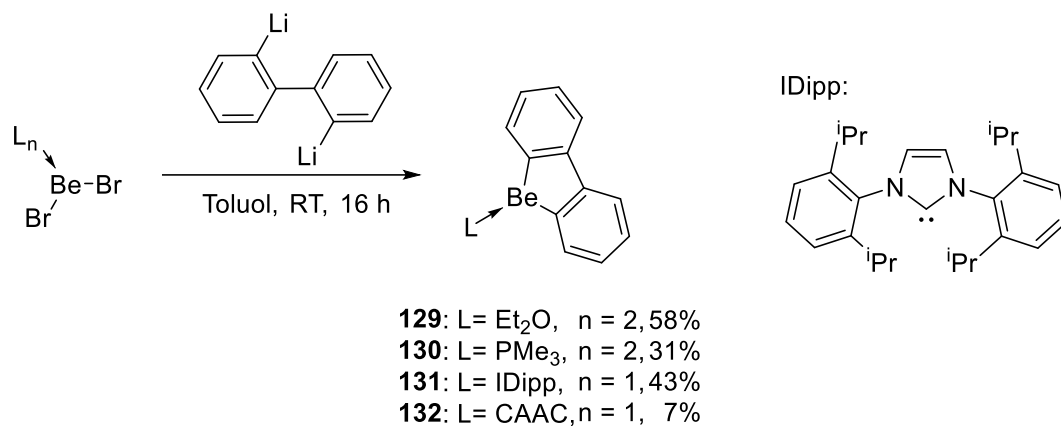
Die Festkörperstruktur von Verbindung **128** zeigt die Struktur des zweiten strukturell charakterisierten Vertreters der Klasse der Beryllole. Ein Vergleich dieser Struktur mit der Kristallstruktur von Verbindung **109** zeigt, dass sowohl die Be–C_{Carben}-Bindung (**128**: 1.8227(19) Å; **109**: 1.784(2) Å), als auch die Be–C1-Bindung (**128**: 1.7880(19) Å; **109**: 1.770(2) Å) deutlich aufgeweitet sind.^[146] Mit einer Winkelsumme von 353.17(10)° um das Berylliumatom liegt eine trigonal planare Koordination des Berylliumzentrums vor, welche jedoch durch den sterischen Anspruch der TMS-Gruppen des Rückgrats gestört wird. Der Torsionswinkel zwischen der Carben-Einheit und dem BeC₄-Ringsystem schließt eine π -Rückbindung zum Carben aus. Die TMS–C-Bindungen (1.8557(12) bzw. 1.8450(12) Å) sind kürzer als die TMS–C-Bindungen des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethyldiamin stabilisierten analogen Magnesols (1.878(5) bzw. 1.876(5) Å).^[145] Die Reaktivität des neuen Beryllols **128** wird in weiteren Arbeiten im Arbeitskreis untersucht werden.

3. Darstellung und Eigenschaften anellierter Beryllole

Bisherige Arbeiten zeigten, dass das Beryllol **109** eine hohe Reaktivität und damit einhergehend meist eine geringe Selektivität gegenüber den eingesetzten Reaktionspartnern zeigt.^[1] Durch die Anellierung des Butadienrückgrats könnte die Stabilität und die Selektivität der Reaktivität von Beryllolen erhöht werden. Die daraus resultierenden 9-Beryllafluorene, die sogenannten Dibenzoberyllole (DBBe), können als Beryllium-Kongenere des Fluorenylkations betrachtet werden, bei denen das C9-Kohlenstoffatom durch ein isolobales, trigonal planares Berylliumzentrum mit einem leeren p-Orbital ersetzt wurde.

3.1 Darstellung der Dibenzoberyllole **129**, **130**, **131** und **132**

Um die gewünschten Lewis-basenstabilisierten DBBe zugänglich zu machen, wurde 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit verschiedenen Lewis-basenstabilisierten Berylliumdibromiden umgesetzt (Schema 56). Die verwendeten Lewis-basen unterscheiden sich hierbei in deren σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften.



Schema 56 Darstellung der DBBes **129**, **130**, **131** und **132**.

Die chemische Verschiebung der Signale im ⁹Be-NMR-Spektrum reicht von 8.2 ppm (**130**, $\omega_{1/2} \approx 100$ Hz), über 10.8 ppm (**129**, $\omega_{1/2} \approx 120$ Hz) und 14.5 ppm (**131**, $\omega_{1/2} \approx 380$ Hz) hin zu 23.6 ppm (**132**, $\omega_{1/2} \approx 320$ Hz). Während die Signalbreite von Verbindung **129** und **130** auf ein vierfach koordiniertes Berylliumzentrum hindeuten, liegen die Signalbreiten der Verbindungen **131** und **132** im Bereich für dreifach koordinierte Berylliumverbindungen. Die geringe Ausbeute von Verbindung **132** lässt sich auf die Löslichkeitseigenschaften von **132**, welche denen der Nebenprodukte der Umsetzung ähnelt, zurückführen. Es war möglich, farblose Einkristalle der Verbindungen **129** – **132** zu erhalten, welche zeigten, dass **129** und **130** im Festkörper als Dimer vorliegen (Abbildung 25). Verbindung **131** und **132** liegen hingegen als Monomer vor. Dies kann durch den erhöhten sterischen Anspruch der Carbenliganden begründet werden.

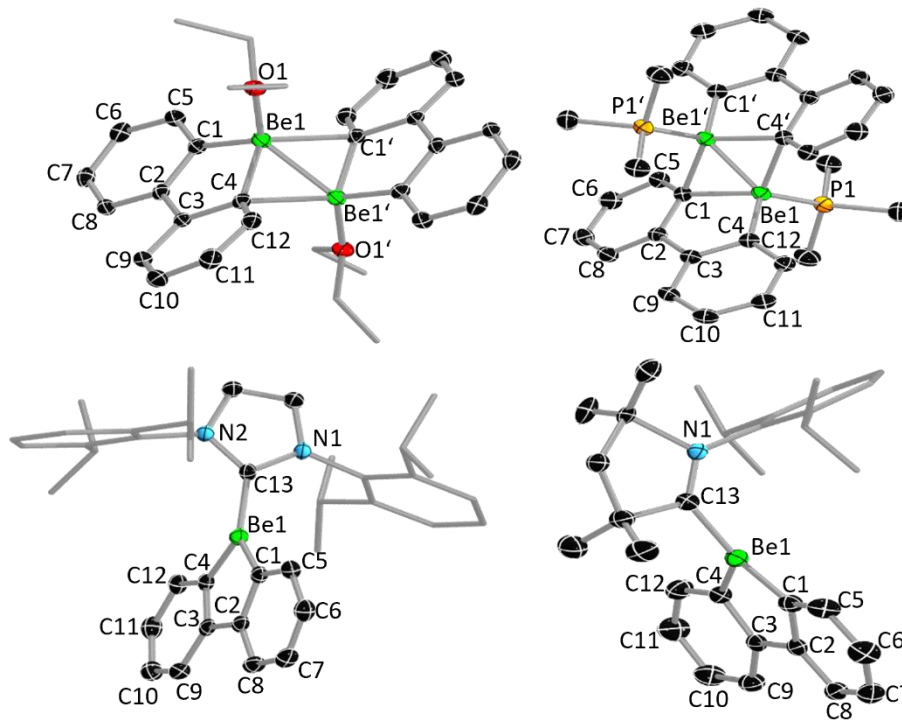


Abbildung 24 Kristallstruktur der DBBe **129** - **132** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **129**: Be1'–O1' 1.66(5), Be1–C1 1.760(3), Be1–C1' 1.984(3), Be1–C4 1.887(3), Be1–Be1' 2.106(4), C1–C2 1.408(2), C2–C3 1.480(2), C3–C4 1.427(2), C1–C5 1.393(2), C5–C6 1.384(2), C6–C7 1.379(2), C7–C8 1.374(2), C8–C2 1.394(2), C3–C9 1.386(2), C9–C10 1.377(2), C10–C11 1.375(2), C11–C12 1.385(2), C12–C4 1.397(2); **130**: Be1–P1 2.120(2), Be1–C1 1.930(3), Be1–C1' 1.927(3), Be1–C4 1.758(3), Be1–Be1' 2.044(4), C1–C2 1.430(2), C2–C3 1.487(2), C3–C4 1.416(2), C1–C5 1.408(2), C5–C6 1.397(2), C6–C7 1.386(3), C7–C8 1.388(2), C8–C2 1.401(2), C3–C9 1.403(2), C9–C10 1.391(2), C10–C11 1.385(3), C11–C12 1.392(2), C12–C4 1.403(2); **131**: Be1–C13 1.777(2), Be1–C1 1.751(2), Be1–C4 1.749(2), C1–C2 1.418(18), C2–C3 1.4932(18), C3–C4 1.4218(18), C1–C5 1.3982(18), C5–C6 1.3955(19), C6–C7 1.384(2), C7–C8 1.390(2), C8–C2 1.395(2), C3–C9 1.3965(18), C9–C10 1.391(2), C10–C11 1.382(2), C11–C12 1.3970(18), C12–C4 1.4012(18); C1–Be1–C13 127.77(11), C1–Be1–C4 99.49(10), C13–Be1–C4 132.74(12), C1–Be1–C13–N1 84.9(2); **132**: Be1–C13 1.788(3), Be1–C1 1.759(3), Be1–C4 1.753(3), C1–C2 1.420(2), C2–C3 1.487(3), C3–C4 1.415(2), C1–C5 1.394(3), C5–C6 1.396(3), C6–C7 1.378(3), C7–C8 1.390(3), C8–C2 1.393(2), C3–C9 1.395(3), C9–C10 1.387(3), C10–C11 1.381(3), C11–C12 1.389(3), C12–C4 1.393(3); C1–Be1–C13 124.69(14), C1–Be1–C4 98.74(13), C13–Be1–C4 134.11(15), C1–Be1–C13–N1 96.9(2).

Die Festkörperstruktur der Dimere **129** und **130** zeigen hierbei ein tetraedrisch koordiniertes Berylliumzentrum. Die Bindungslängen der endocyclischen Be–C-Bindungen (**129**: 1.760(3) bzw. 1.887(3) Å; **130**: 1.930(3) bzw. 1.758(3) Å) unterscheiden sich innerhalb des jeweiligen Moleküls aufgrund der Dimerbildung merklich. Während die kürzere endocyclische Be–C-Bindung vergleichbar mit der endocyclischen Be–C-Bindung des Beryllols **109** (1.763(2) Å)^[146] ist, sind die elongierten endocyclischen Be–C-Bindungen im Bereich von verbrückenden Be–C-Bindungen, wie sie beispielsweise in [BePh₂]₃ zu finden sind (durchschnittlich 1.871(2)

Å).^[160] Die Be–Be-Abstände (**129**: 2.106(4) Å; **130**: 2.044(4) Å) sind ebenfalls vergleichbar mit Elektronenmangelverbindungen des Berylliums, wie [BePh₂]₃ (2.033(2) bzw. 2.047(2) Å), in denen das Berylliumzentrum ebenfalls tetraedrisch koordiniert ist.^[160] In der zentralen BeC₄-Einheit kann durch die Anellierung der C–C-Bindungen lediglich eine geringe Bindungslängenalternanz (C1–C2 und C3–C4: 1.408(2)/ 1.472(2) Å (**129**), 1.430(2)/ 1.416(2) Å (**130**), 1.4218(18)/1.4012(18) Å (**131**), 1.420(2)/ 1.415(2) Å (**132**); C2–C3: 1.480(2) Å (**129**), 1.487(2) Å (**130**), 1.4932(18) Å (**131**), 1.487(3) Å (**132**)) beobachtet werden, welche jedoch verglichen mit dem 9-Phenylborafluoren (C1–C2 und C3–C4: 1.431(12)/ 1.427(11) Å; C2–C3: 1.512(11) Å) stärker ausgeprägt ist.^[161] Die verhältnismäßig kürzeren C–C-Bindungen deuten auf eine erhöhte Delokalisierung der π -Elektronen innerhalb der Dibenzoberyllole hin. Die Torsionswinkel der monomeren Verbindungen **131** und **132** (84.9(2)°/ 96.9(2)°) schließen eine π -Rückbindung zu den Carbenen aus. Weiterhin sind die Berylliumzentren in **131** und **132** trigonal planar koordiniert, welches an der Winkelsumme dieser Verbindungen (**131**: 360.00(11)°; **132**: 357.54(14)°) ersichtlich ist.

Da es sich bei der Verbindungsklasse der Dibenzoberyllole um eine komplett unbekannte Stoffklasse handelt, wurden DFT-Rechnungen von *Prof. Dr. Felipe Fantuzzi-Soares* und *Lukas Meier* durchgeführt, um die elektronischen Grundzustände der Verbindungen **129** – **132** beschreiben zu können. Hierbei wurde der Basissatz ω B97XD und das Funktional 6–31+G** für **129** – **131** verwendet, während für die Berechnung der Grenzorbitale von **132** das Funktional 6–311++G(d,p)/PCM angewandt wurde (Abbildung 26).

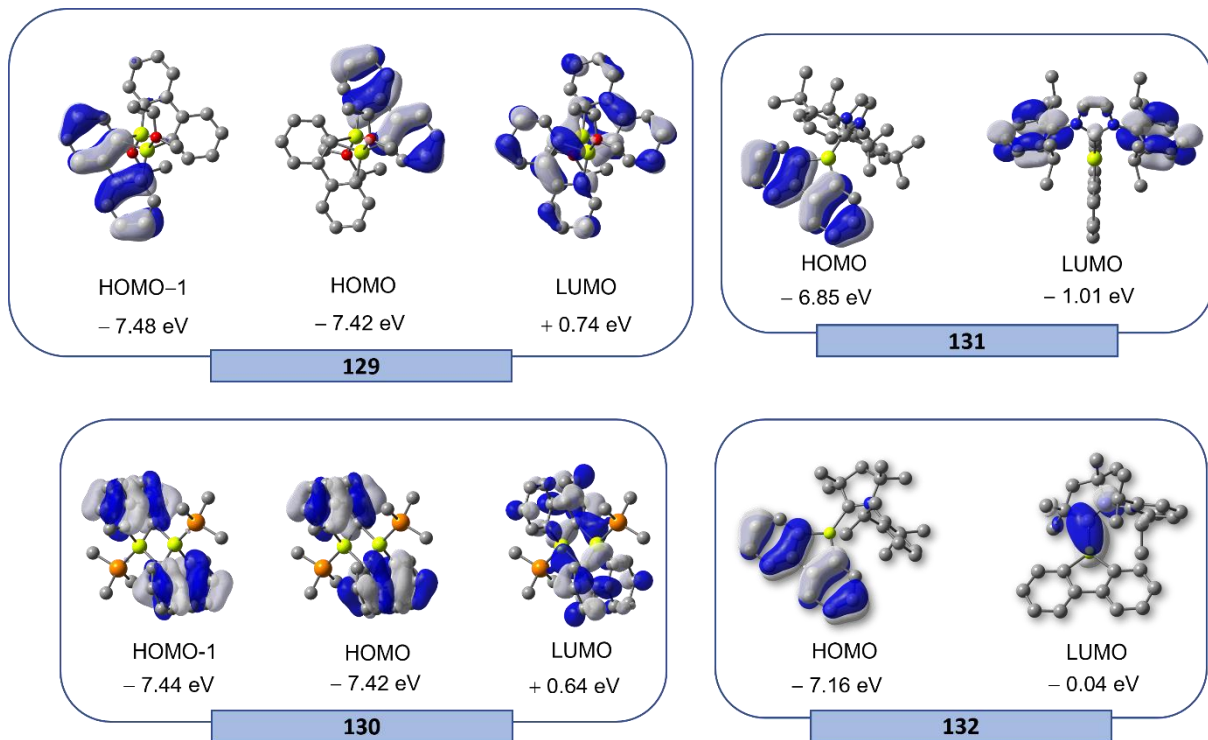
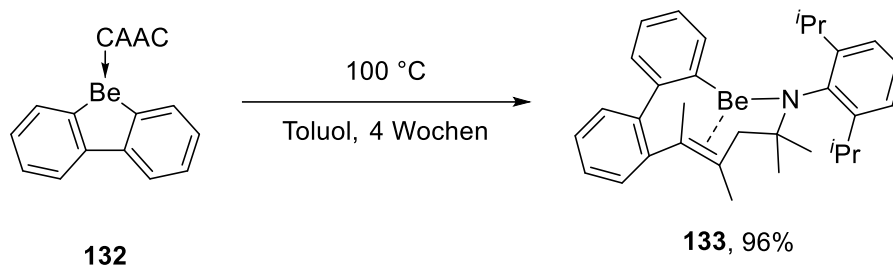


Abbildung 25 Darstellung der Grenzorbitale der Verbindungen **129** – **132**.

In jeder der Verbindungen **129** - **132** ist das HOMO ein π -artiges Orbital, welches über beide Benzoeinheiten unter Ausschluss der Berylliumatome delokalisiert ist. Das LUMO von **129** und **130** ist ein phasenverschobenes π^* -artiges Orbital, dass ebenfalls über das Rückgrat des Beryllols delokalisiert ist. Während das LUMO von **131** ein π^* -Orbital ist, welches vollständig auf dem Carbenliganden lokalisiert ist, befindet sich das LUMO von **132** hauptsächlich auf der Be-C_{Carben}-Bindung. Auffällig ist weiterhin, dass das LUMO von **131** mit -1.01 eV durch die Delokalisierung auf das NHC energetisch deutlich stabilisierter ist, als das LUMO von **132** welches lediglich auf der Be-C_{Carben}-Bindung liegt und somit 0.97 eV energetisch instabiler ist. Dies kann auf den unterschiedlichen elektronischen Charakter der NHCs verglichen mit CAACs zurückgeführt werden. Ein Vergleich mit den Grenzorbitalen des Beryllols 109 zeigt, dass dieses am besten mit Verbindung **131** verglichen werden kann, da das HOMO auf dem Rückgrat und das LUMO auf dem kompletten Carben delokalisiert ist.

3.2 Thermische Zersetzungsreaktion des Dibenzoberyllols **132**

Das Erhitzen von Verbindung **132** für vier Wochen in Toluol auf 100 °C führt zu einer selektiven Zersetzungsreaktion (Schema 56).



Schema 57 Thermische Zersetzungsreaktion von **132**.

Das ^9Be -NMR-Spektrum weist dabei eine Resonanz bei 14.3 ppm ($\omega_{1/2} \approx 360$ Hz) auf, welche auf ein elektronenreicheres, dreifach koordiniertes Berylliumzentrum hinweist. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Signalaufspaltung in ein Singulett der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten des CAACs mit jeweils zwei separaten Singulett bei 2.06 und 1.78 ppm bzw. bei 1.37 und 1.14 ppm mit je einem Integral von drei. Durch Umkristallisieren aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung konnten Einkristalle von **133** erhalten werden, welche für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet waren (Abbildung 27).

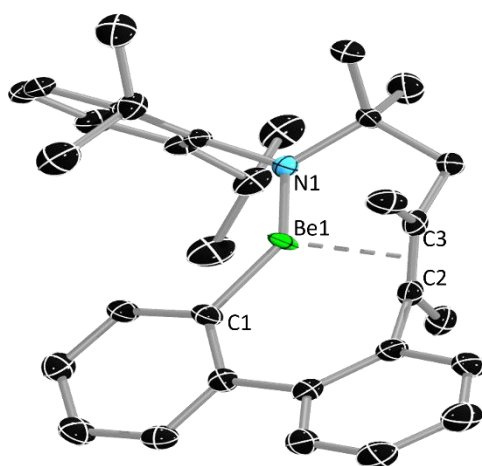


Abbildung 26 Kristallstruktur des thermischen Zersetzungsprodukts **133** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–N1 1.548(4), Be1–C1 1.716(4), C2–C3 1.354(4), Be1···(C2=C3) 1.999; C1–Be1–N1 139.1(3).

Die Festkörperstruktur von **133** bestätigt die Umlagerung der Methylgruppe und zeigt sowohl eine Be–C-Bindungsspaltung, als auch eine Ringöffnung des ehemaligen CAAC-Liganden. Die dadurch gebildete Be–N-Bindung kann mit einer Bindungslänge von 1.548(4) Å mit der

Be–N-Bindung des Berylliumimidokomplexes (1.540(2) Å), welcher von der Gruppe um GILLIARD veröffentlicht wurde, verglichen werden.^[162] Die verkürzte Be–C-Bindung (1.716(4) Å) kann durch die verringerte Koordinationszahl des Berylliumzentrums erklärt werden. Die durch die Methylwanderung gebildete Doppelbindung scheint einen π -Komplex mit dem Berylliumatom zu bilden. Dadurch kommt es zu einer Verlängerung der C–C-Doppelbindung (1.354(4) Å) verglichen mit der C–C-Doppelbindung in Butadien (1.31(1) Å).^[163] Ein weiteres Indiz für diese Interaktion ist die chemische Verschiebung des Signals im ^9Be -NMR-Spektrums ($\delta = 14.3$ ppm), welches auf ein dreifach koordiniertes Berylliumzentrum hinweist. Der Abstand zwischen dem Berylliumatom und dem Alken (ca. 2.00 Å) ist deutlich länger als der Be–Alken-Abstand des Be– π -Komplexes der Gruppe um JONES.^[155] Um die Existenz eines Be– π -Komplexes zu beweisen, wurde eine IBO-Analyse durch *Prof. Dr. Felipe Fantuzzi-Soares* durchgeführt (Abbildung 28).

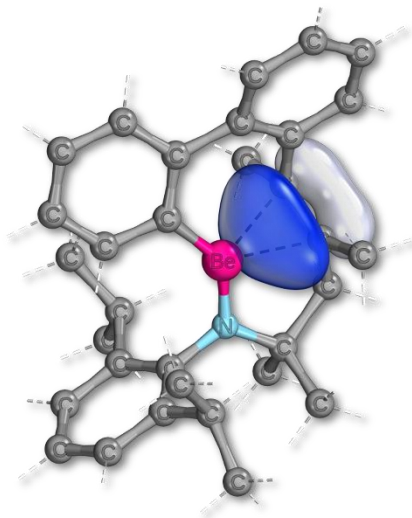


Abbildung 27 IBO Analyse der Orbitalinteraktion zwischen dem Alken und dem Berylliumatom.

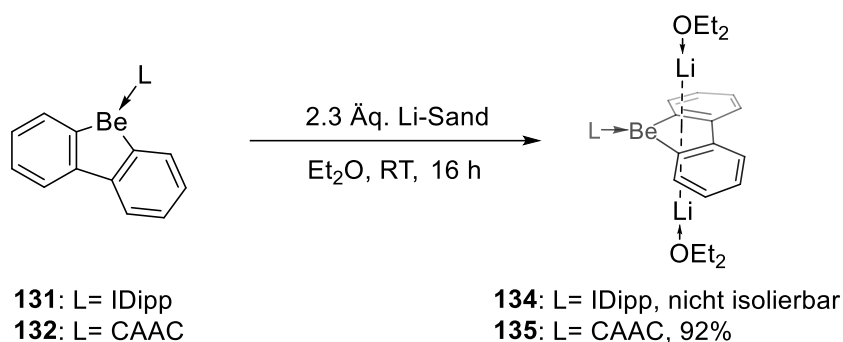
Diese Analyse unterstützt die These einer Be– π -Interaktion, jedoch ist diese hauptsächlich auf dem Alken lokalisiert (97%). Durch ebenfalls von *Prof. Dr. Felipe Fantuzzi-Soares* durchgeführte Berechnungen der Bindungsordnung zwischen dem Berylliumatom und den Kohlenstoffen des Alkens konnte zudem eine weitere Einordnung der Bindungsverhältnisse, realisiert werden. Die Ergebnisse der Berechnung der Mayer Bindungsordnung (Be1–C2: 0.26, Be1–C3: 0.23), des Wiberg-Bindungsindex (Be1–C2: 0.26, Be1–C3: 0.24) und des natürlichen Bindungsindex (Be1–C2: 0.22, Be1–C3: 0.18) bestätigen die Existenz eines schwachen Beryllium– π -Komplexes. Ein Vergleich zu dem Cycloadditionsprodukt des Beryllols **109** mit

dem Alumen **120** zeigt, dass die Interaktion zwischen dem Berylliumatom und der C–C-Doppelbindung in diesem Fall deutlich schwächer ist.

3.3 Reduktion der Dibenzoberyllole **131** und **132**

Da es sich bei Dibenzoberyllolen formal um Antiaromaten handelt, sollte es möglich sein, dass LUMO durch eine zweifache Einelektronen-Reduktion zu populieren. Um das Reduktionsverhalten der 9-Beryllafluorene zu bestimmen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in 1,2-Difluorobenzol in Kooperation mit *Dr. Ivo Kruppenacher* durchgeführt, welche jedoch kein Reduktionsergebnis für die DBBe **129** – **132** zeigten. Es könnte jedoch trotzdem sein, dass durch starke Reduktionsmittel wie Lithiumsand in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether die DBBe **131** und **132** reduzierbar sind. Der Grund für die Auswahl dieser beiden DBBe ist auf die berechnete energetisch günstigere Lage ihres LUMOs (**131**: $E(LUMO) = -1.01$ eV; **132**: $E(LUMO) = -0.04$ eV) zurückzuführen.

Eine Umsetzung von **131** bzw. **132** in Diethylether mit 2.3 Äquivalenten Lithiumsand führte nach 16 Stunden zu einem Farbumschlag von farblos zu violett (Schema 58).



Schema 58 Reduktion der DBBe **131** und **132** zu den korrespondierenden Dianionen.

Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 6.0 ppm (**134**: $\omega_{1/2} \approx 200$ Hz) bzw. bei 7.6 ppm (**135**: $\omega_{1/2} \approx 155$ Hz), welche verglichen mit den jeweiligen Edukten deutlich hochfeldverschobener und schärfer sind (**131**: $\delta = 14.5$ ppm, $\omega_{1/2} \approx 380$ Hz; **132**: $\delta = 23.6$ ppm, $\omega_{1/2} \approx 320$ Hz). Diese erhöhte Elektronendichte des dreifach koordinierten Berylliumatoms kann durch die Elektronen-Donation aus den Lithiumetherat-Fragmenten erklärt werden. Zwar war es nicht möglich, Verbindung **134** analysenrein zu isolieren und zu charakterisieren, jedoch konnten durch Umkristallisation aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei -30 °C violette Einkristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 29). Auf dem gleichen Weg war es auch möglich, **135** in Form von violetten Kristallen zu erhalten, welche röntgenkristallographisch charakterisiert wurden.

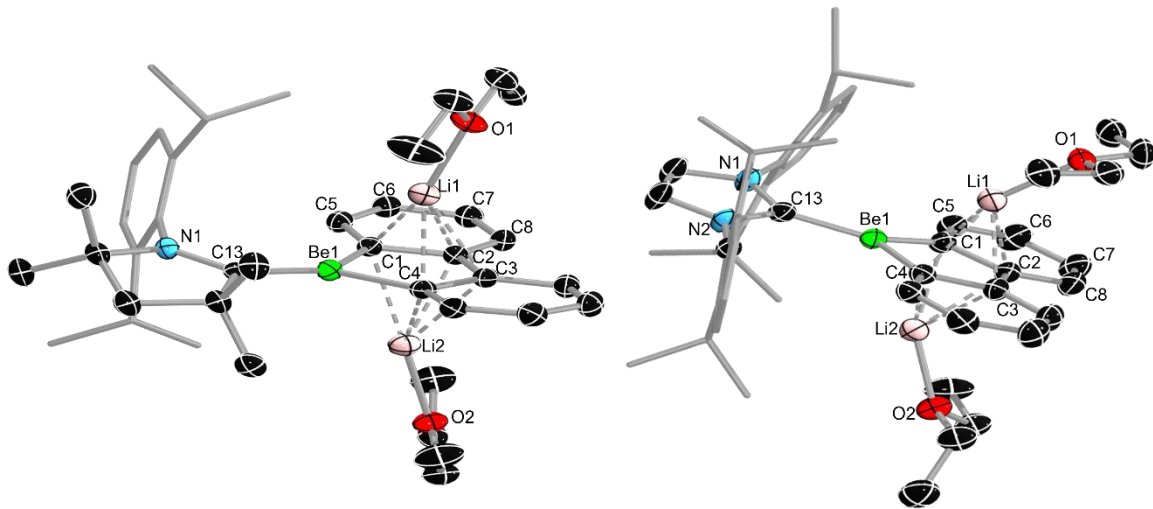


Abbildung 29 Kristallstruktur der Dianionen **134** und **135** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **134**: Be1–C13 1.757(2), Be1–C1 1.745(2), Be1–C4 1.749(2), C1–C2 1.479(2), C2–C3 1.445(2), C3–C4 1.479(2), C1–C5 1.4352(19), C5–C6 1.378(2), C6–C7 1.417(3), C7–C8 1.363(2), C8–C2 1.423(2), C1–Be1–C13 131.56(12), C1–Be1–C4 96.54(11), C4–Be1–C13 131.80(13), (BeC1C2C3C4)–Li1–O1 147.47, (BeC1C2C3C4)–Li2–O2 149.32, C1–Be1–C13–N1 164.2(2). **135**: Be1–C13 1.709(2), Be1–C1 1.762(2), Be1–C4 1.786(2), C1–C2 1.4630(18), C2–C3 1.4606(18), C3–C4 1.4660(18), C1–C5 1.4297(18), C5–C6 1.3710(19), C6–C7 1.417(2), C7–C8 1.366(2), C8–C2 1.4212(18); C1–Be1–C13 135.15(12), C1–Be1–C4 94.97(10), C4–Be1–C13 129.77(12), (BeC1C2C3C4)–Li2–O2 162.21, C1–Be1–C13–N1 –7.9(3).

Die Festkörperstrukturen von **134** und **135** bestätigen die η^4 -Koordination zweier Lithiumetherat-Fragmente an das zentrale BeC₄-Ringsystem, welches mit dem Dianion des Beryllols **109** und dem 9H-9-Borafluorendianion vergleichbar ist.^[146,164] Die Aufweitung und Verkürzung der Be–C-Bindungen ist vergleichbar mit denen im 9H-9-Borafluorendianion. Die Be–C_{Carben}-Bindung des Dianions **134** ist mit 1.757(2) Å verkürzt im Vergleich zu **131** (1.777(2) Å), welches auf den schwachen π -aziden Charakter des NHCs, der durch die coplanare Anordnung zum zentralen Ringsystem eine schwache π -Rückbindung ermöglicht, zurückzuführen ist. Ebenfalls ist die Be–C_{CAAC}-Bindung mit 1.709(2) Å im Vergleich zum Edukt (1.788(3) Å) stark verkürzt, welches auf den stärkeren π -aziden Charakter des Carbens zurückzuführen ist. Dies wird weiter durch die Elongation der Be–N-Bindung (0.067 Å) und die coplanare Anordnung des Carbens zum zentralen Ringsystem (Torsionswinkel = –7.9(3)°) bestätigt. Die C–C-Bindungen des BeC₄-Rings (**134**: 1.468(2) Å; **135**: 1.463(2) Å) liegen im Bereich von C–C-Einfachbindungen wie sie in Butadien (1.457(9) Å)^[163] zu finden sind. Weiterhin zeigen die C–C-Bindungen der anellierten Benzoeinheiten eine stärkere Bindungslängenalternanz als in den Edukten. Diese Beobachtungen zeigen, dass die

zusätzliche Elektronendichte hauptsächlich über das Be–CN π -Gerüst delokalisiert ist und dass ähnlich zum 9H-9-Borafluorendianion,^[164] **134** und **135** jeweils als ein cyclisches delocalisiertes π -System beschrieben werden können. Ein Unterschied zwischen **134** und **135** stellt der Winkel des Lithiumetherat-Fragments zum zentralen BeC₄-Ring (**134**: 149.32°; **135**: 162.21°) dar, der durch den erhöhten sterischen Anspruch des NHCs erklärt werden kann. Weiterhin ist es erstaunlich, dass sowohl bei der Reduktion von **131** und **132** ein verwandtes Reaktionsprodukt erhalten werden konnte, obwohl die Form und die energetische Lage ihrer LUMOs deutlich unterschiedlich ist.

Um weitere Erkenntnisse zum elektronischen Charakter der Dibenzoberylloldianionen zu erhalten, wurden quantenchemische Berechnungen durch *Lukas Meier* an Verbindung **135** durchgeführt. Hierbei handelt es sich um die Berechnung der NICS-Werte, der induzierten Stromdichte (ACID) sowie des elektronischen Grundzustands. Die NICS-Werte zeigen, dass **135** mit einem NICS(0)-Wert von -1.12 ppm mit dem Dianion des Beryllols **109** (NICS(0) = -2.16 ppm) und dem Dianion des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols (NICS(0) = $+1.53$ ppm) vergleichbar und somit ähnlich aromatisch wie diese Verbindungen ist (Abbildung 30).

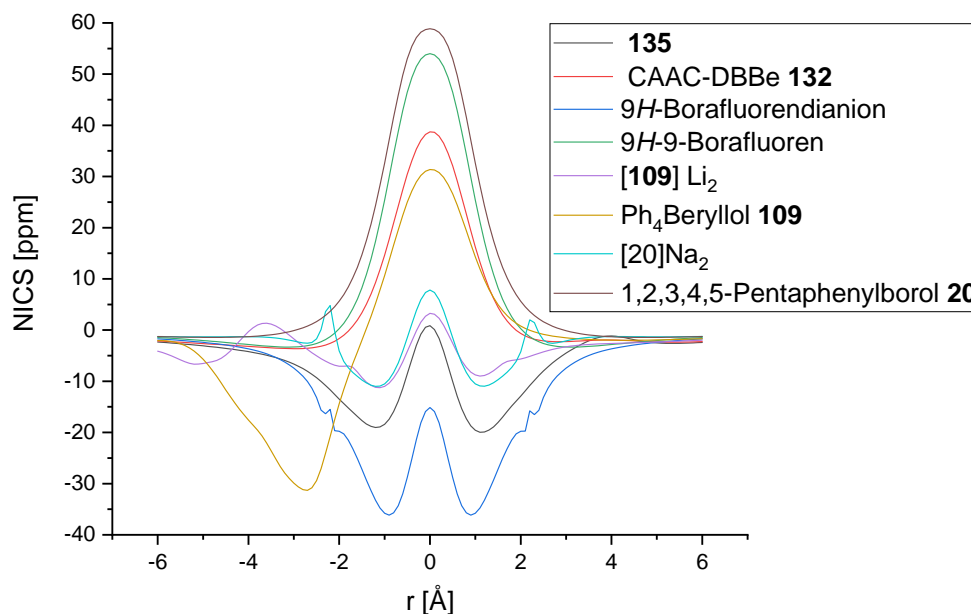


Abbildung 28 Vergleich der NICS-Werte von ausgewählten aromatischen und nichtaromatischen Verbindungen mit **135**.

Eine Berechnung des elektronischen Grundzustands von **135** zeigt, dass der offenschalige Zustand um $1.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als der geschlossenschalige Zustand ist. Jedoch beträgt der biradikalische Charakter von **135** lediglich 1%. Das ACID-Diagramm zeigt eine diatropische (rechtsdrehende) π -Elektronenzirkulation, welche charakteristisch für aromatische Systeme ist. Auffallend ist, dass das Berylliumatom keinen Beitrag bei der cyclischen Konjugation leistet, welches mit dem Verhalten des Dianions von **109** vergleichbar ist (Abbildung 31).^[146]

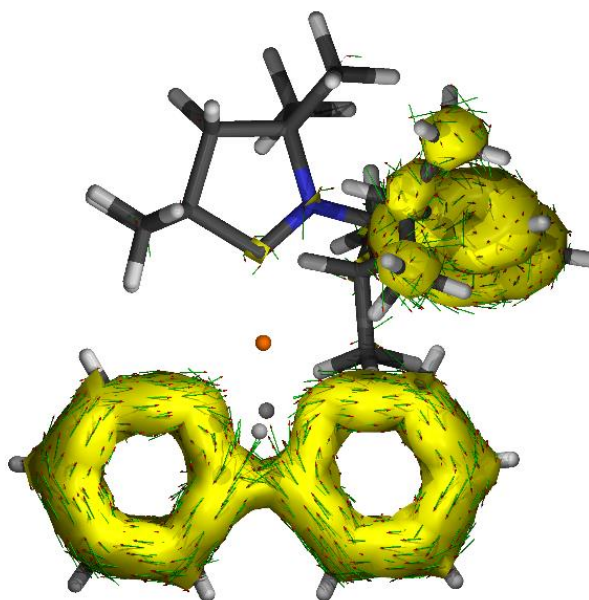


Abbildung 29 ACID-Diagramm von Verbindung **135**.

Da die π -Elektronenzirkulation von einer Benzoeinheit in die andere Benzoeinheit reicht, wird wiederum bestätigt, dass **135** als ein cyclisch delokalisiertes π -System beschrieben werden kann, wobei diese Konjugation nicht durch das Berylliumatom vermittelt wird.

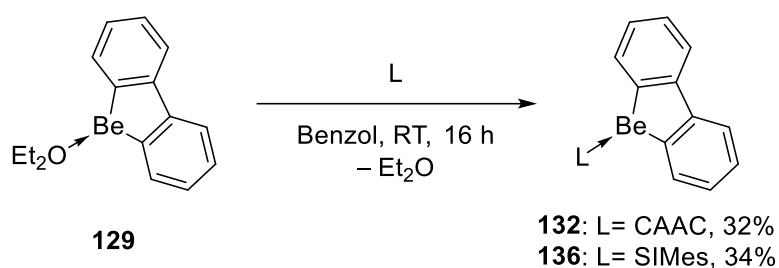
4. Reaktivität anellierter Beryllole

Bisher sind kaum Beispiele von cyclischen Berylliumverbindungen in der Literatur bekannt, weshalb im Folgenden untersucht werden sollte, wie sich die Klasse der DBBe im Vergleich zu Borolen, 9-Borafluorenen und nicht-anellierten Beryllolen verhält. Durch die Anellierung des Butadienrückgrats sollte die Reaktivität gegenüber der Reaktivität der nicht-anellierten Beryllole vermindert sein.

4.1 Reaktivität gegenüber Lewisbasen

Die Darstellung der DBBe **129** – **132** zeigt, dass aufgrund der unterschiedlichen Lösungseigenschaften lediglich geringe Ausbeuten für DBBe wie **132** erzielt werden können. Trotzdem sollte es jedoch möglich sein, das diethyletherstabilisierte DBBe **129** mit Lewisbasen, welche einen stärkeren σ -Donorcharakter als Diethylether aufweisen, umzusetzen.

Eine Umsetzung von **129** mit freiem CAAC in Benzol ermöglicht nach der Aufarbeitung eine Steigerung der Ausbeute von 7% auf 32%. Die Reaktion von **129** mit 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (SIMes) führt zu der Ausfällung eines farblosen Feststoffs (Schema 59).



Schema 59 Darstellung des SIMes-stabilisierten DBBe **136**.

Im ^9Be -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 24.3 ppm ($\omega_{1/2} \approx 370$ Hz) beobachtet werden, welches mit dem Signal des CAAC-stabilisierten DBBe's **132** ($\delta = 23.6$ ppm, $\omega_{1/2} \approx 320$ Hz) vergleichbar ist. Die geringe Tieffeldverschiebung lässt sich auf den erhöhten π -aziden Charakter des SIMes zurückführen. Nach Aufarbeitung konnten durch Umkristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanlösung (DCM) farblose Einkristalle von **136** erhalten werden, welche anschließend röntgenkristallographisch analysiert wurden (Abbildung 32).

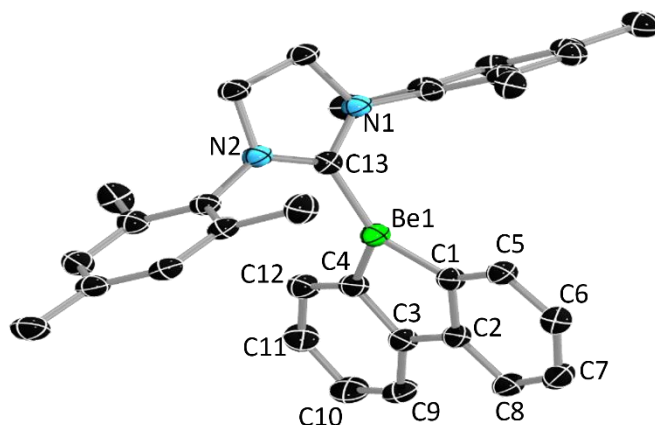
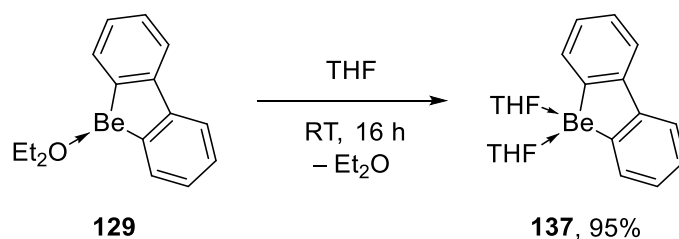


Abbildung 30 Kristallstruktur des SIMes-stabilisierten DBBe **136** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Be1–C13 1.784(), Be1–C1 1.751(2), Be1–C4 1.745(2), C1–C2 1.427(2), C2–C3 1.492(2), C3–C4 1.4214(19), C1–C5 1.395(2), C5–C6 1.396(2), C6–C7 1.387(2), C7–C8 1.386(2), C8–C2 1.397(2), C3–C9 1.398(2), C9–C10 1.385(2), C10–C11 1.389(2), C11–C12 1.396(2), C12–C4 1.399(2); C1–Be1–C13 130.36(11), C1–Be1–C4 100.25(11), C13–Be1–C4 129.18(11), C1–Be1–C13–N1 82.3(2).

Die Festkörperstruktur von **136** ähnelt der Kristallstruktur von **132** stark. Das gesättigte NHC kann keine π -Rückbindung zum zentralen Ringsystem ausbilden, da der Torsionswinkel zwischen beiden Ebenen 82.3° beträgt. Weiterhin ist das Berylliumzentrum trigonal planar koordiniert (Winkelsumme = $359.79(11)^\circ$).

Durch das Lösen von **129** bei Raumtemperatur in THF konnte keine Reaktion beobachtet werden, weswegen die Lösung für 16 h auf 60°C erhitzt wurde (Schema 60).



Schema 60 Darstellung des vierfach koordinierten DBBe's **137**.

Das ^9Be -NMR-Spektrum von **137** zeigt eine Resonanz bei 13.2 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 80$ Hz), welche auf ein vierfach koordiniertes, hochsymmetrisches Berylliumzentrum hindeutet. Durch Umkristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanolösung konnten Einkristalle von **137** erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysierbar waren (Abbildung 33).

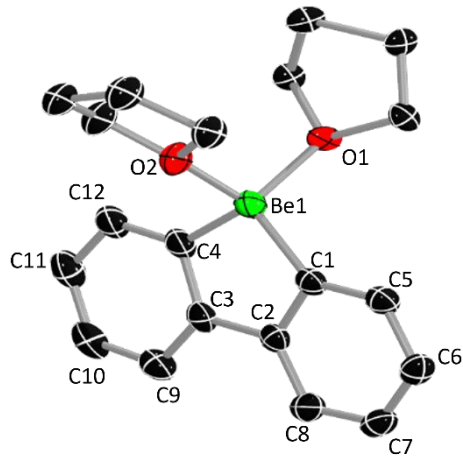


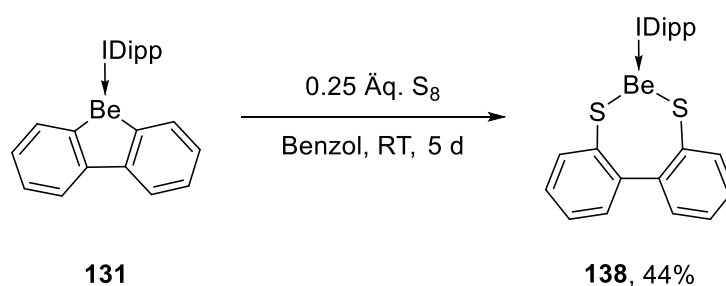
Abbildung 31 Kristallstruktur des vierfach koordinierten DBBes **137** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Da beide THF Substituenten Fehlordnungen zeigten, können die betroffenen Bindungslängen und Winkel nicht diskutiert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Be1–C1 1.784(3), Be1–C4 1.769(3), C1–C2 1.422(2), C2–C3 1.496(2), C3–C4 1.418(2), C1–C5 1.400(2), C5–C6 1.398(2), C6–C7 1.383(2), C7–C8 1.388(2), C8–C2 1.394(2), C3–C9 1.401(2), C9–C10 1.392(3), C10–C11 1.381(3), C11–C12 1.390(3), C12–C4 1.399(2); C1–Be1–C4 98.50(13).

Die Festkörperstruktur der Verbindung **137** zeigt das erste Beispiel eines vierfach koordinierten DBBe's. Die Bindungsparameter sind vergleichbar mit den DBBes **129**, **130**, **131**, **132** und **136**. Der einzige Unterschied zu diesen Dibenzoberyllolen ist, dass die Vierfachkoordination des Berylliumzentrums zu einer Elongation der endocyclischen Be–C-Bindungen führt (1.784(3) bzw. 1.769(3) Å), wie sie in $[(\text{thf})_2\text{BeTer}^{\text{Mes}}\text{OCMnCp}(\text{CO})_2]$ (1.782(5) Å) zu finden ist.^[165]

4.2 Reaktivität gegenüber Insertionsreagenzien

Die Anellierung des Butadienrückgrats verhindert zwar Cycloadditionen der DBBe, jedoch sollte es weiterhin möglich sein, Insertionen in die endocyclischen Be–C-Bindungen durch die Wahl geeigneter Reagenzien zu realisieren. Hierbei ist eine ähnliche Reaktivität zum nicht-anellierten Beryllol **109** zu erwarten. Zunächst sollte geprüft werden, ob es möglich ist, Chalkogene in die endocyclischen Be–C-Bindungen zu insertieren.

Eine Umsetzung des IDipp substituierten DBBes **131** mit elementarem Schwefel verläuft bei Raumtemperatur wesentlich langsamer. So kann eine vollständige Reaktion erst nach fünf Tagen beobachtet werden (Schema 61). Die geringe Ausbeute ist auf die Nebenreaktion von IDipp mit elementarem Schwefel zurückzuführen.



Schema 61 Umsetzung von **131** mit elementarem Schwefel.

Im ⁹Be-NMR-Spektrum lässt sich eine Resonanz bei 21.7 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 350$ Hz) beobachten, welche auf eine dreifach koordinierte Berylliumspezies mit niedriger Symmetrie hinweist und mit dem Schwefelinsertionsprodukt **114** ($\delta = 18.7$ ppm; $\omega_{\frac{1}{2}} \approx 400$ Hz) vergleichbar ist. Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich ein Signalsatz für **138** detektieren, welcher auf eine zweifache Insertionsreaktion hindeutet. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus einem Toluol/*n*-Hexan-Gemisch konnten von **138** gelbe Einkristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 34).

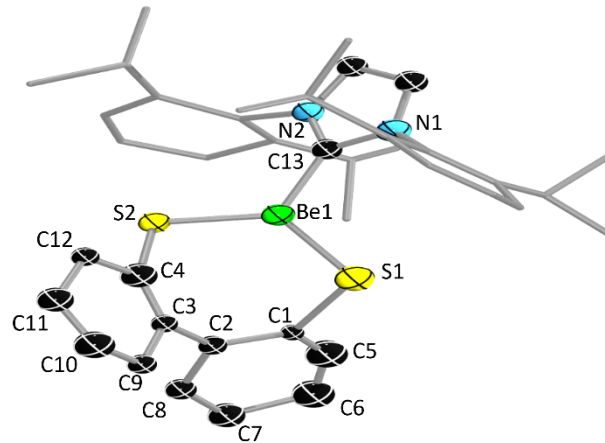
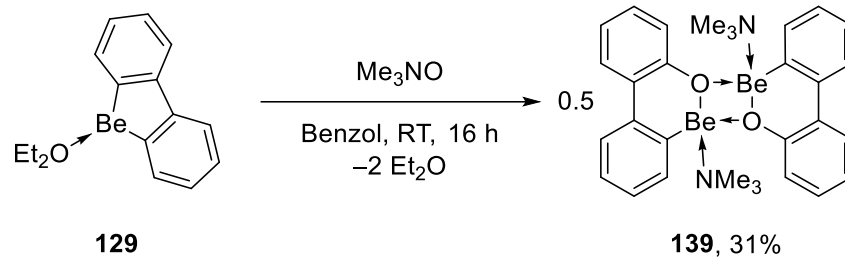


Abbildung 32 Kristallstruktur des Schwefelinsertionsproduktes **138** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Da das Biphenylrückgrat Fehlordnungen zeigte, können die betroffenen Bindungslängen nicht diskutiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–C13 1.735(13), Be1–S1 1.978(11), Be1–S2 1.988(12); S1–Be1–C13 119.7(7), S1–Be1–S2 119.9(5), S2–Be1–C13 120.3(6), C1–C2–C3–C4 63(1), S1–Be1–C13–N1 138.1(8).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **138** zeigt die zweifache Schwefelinsertion in die endocyclischen Be–C-Bindungen. Der dadurch gebildete BeC₅S₂-Siebenring zeigt eine starke Verdrehung im Biphenylrückgrat (63(1)°). Das Berylliumzentrum ist mit einer Winkelsumme von 359.7(6)° trigonal planar koordiniert. Mit einem Torsionswinkel zwischen dem Carben und dem BeC₄S₂-Ringsystem von 138.1(8)° kann eine π -Rückbindung zum Carben ausgeschlossen werden. Die Be–S-Bindungen (1.978(11) bzw. 1.988(12) Å) sind vergleichbar mit den Be–S-Bindungen im Schwefelinsertionsprodukt **114** (1.993(3) bzw. 2.005(4) Å). Die Be–C_{Carben}-Bindung (1.735(13) Å) ist verglichen mit der Be–C_{Carben}-Bindung des Edukts **131** (1.777(2) Å) deutlich verkürzt.

Die Verwendung von elementarem Sauerstoff führte bei **109** zu äußerst unselektiven Reaktionen,^[1] weshalb im Folgenden das deutlich mildere Trimethyl-*N*-Oxid mit **129** umgesetzt wurde. Hierbei konnte nach 16 h die Ausfällung eines beigen Feststoffs beobachtet werden (Schema 62).



Schema 62 Darstellung des Sauerstoffinsertionsproduktes **139** durch Umsetzung von **129** mit Trimethyl-*N*-Oxid.

Im ^9Be -NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei 5.8 ppm ($\omega_{\text{z}} \approx 70$ Hz) zu erkennen, welche auf eine vierfach koordinierte Berylliumspezies mit hoher Symmetrie hinweist. Nach der Isolierung des farblosen Niederschlags und Umkristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanolösung konnten geeignete farblose Einkristalle für eine röntgenkristallographische Analyse erhalten werden (Abbildung 35).

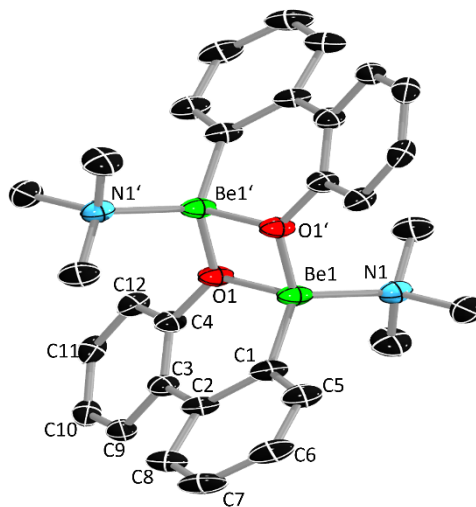
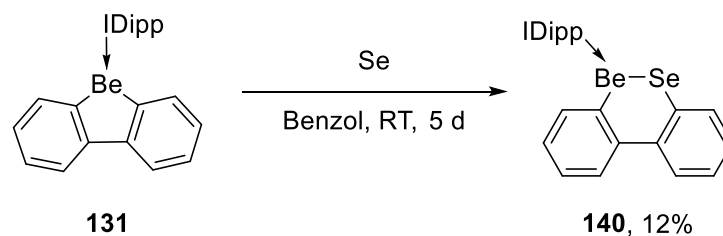


Abbildung 33 Kristallstruktur des Sauerstoffinsertionsproduktes **139** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–O1' 1.660(3), Be1–O1 1.636(3), Be1–N1 1.790(3), Be1–C1 1.754(3), C1–C2 1.423(3), C2–C3 1.497(3), C3–C4 1.410(3), C1–C5 1.403(3), C5–C6 1.382(3), C6–C7 1.383(3), C7–C8 1.386(3), C8–C2 1.403(3), C3–C9 1.401(3), C9–C10 1.387(3), C10–C11 1.386(3), C11–C12 1.388(3), C12–C4 1.393(3); C1–C2–C3–C4 23.0(3).

Die Festkörperstruktur von **139** zeigt die einfache Sauerstoffinsertion in die endocyclische Be–C-Bindung, eine Substitution der Lewisbase sowie eine Dimerbildung. Die Be–N-Bindungslänge (1.790(3) Å) lässt sich als eine dative Be–N-Bindung beschreiben, wie sie in den nicht-verbrückenden Be–N-Bindungen von $\text{Be}_4(\text{NH}_3)_{10}$ zu finden ist.^[166] Die endocyclische Be–O-Bindung ist deutlich aufgeweitet, verglichen mit den verbrückenden Be–O-Bindungen in $[\text{Be}_6\text{O}_3(\text{MeCN})_{15}]_6$ (durchschnittl. 1.551(7) Å).^[167] Die Be–O1'-Bindung

(1.660(3) Å) lässt sich mit der dativen Be–O-Bindung in Verbindung **129** (1.66(5) Å) vergleichen. Auffällig ist weiterhin, dass das Biphenylrückgrat mit einem Torsionswinkel von 23.0(3)° in sich verdreht ist. Im Gegensatz zu den bekannten Reaktivitäten von **109** gegenüber Insertionsreagenzien kommt es bei der Reaktion von **129** mit Trimethyl-*N*-Oxid nicht zu einer zweifachen Insertion und damit zur Bildung eines BeO₂C₄-Rings. Dies ist weiterhin ungewöhnlich, da es sich bei Be–O-Bindungen um äußerst stabile Bindungen handelt, sodass deren Ausbildung eine große Triebkraft für eine zweifache Insertionsreaktion darstellen sollte.

Bisher war es gemäß der Literatur nicht möglich, Selen in endocyclischen Be–C-Bindungen eines Beryllols zu insertieren.^[1] Eine Reaktion von **131** mit einem Äquivalent an elementarem Selen bei Raumtemperatur zeigte jedoch nach fünf Tagen eine vollständige Umsetzung (Schema 63). Auffällig hierbei ist, dass bereits ein Äquivalent an elementarem Selen für einen vollständigen Umsatz genügt, welches auf eine einfache Insertion des Selens in die endocyclische Be–C-Bindung hindeutet. Die geringe Ausbeute ist auf die Bildung von IDipp=Se als Nebenprodukt zurückzuführen.



Schema 63 Darstellung des Seleninsertionsprodukts **140**.

Im ⁹Be-NMR-Spektrum ist ein Signal bei 23.9 ppm ($\omega_{1/2} \approx 250$ Hz) zu detektieren, welches mit dem Schwefelinsertionsprodukt **139** ($\delta = 21.7$ ppm; $\omega_{1/2} \approx 350$ Hz) vergleichbar ist. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze für **140**, die auf eine asymmetrische Verbindung hindeuten und die Annahme der Einfachinsertion des Selens in die endocyclische Be–C-Bindung weiter bekräftigen. Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei 111.1 ppm zu beobachten. Nach der Aufarbeitung konnten durch Umkristallisation aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch mittels Gasphasendiffusion braune Einkristalle von **140** erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 36).

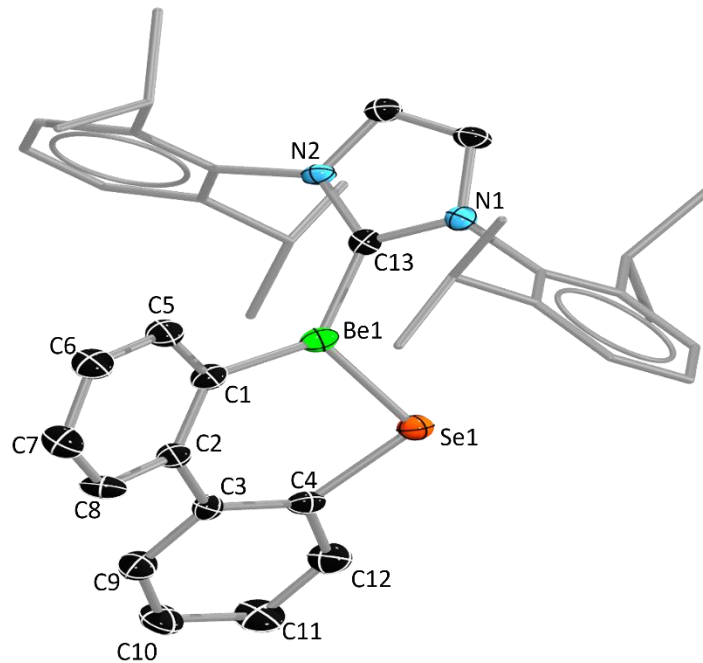


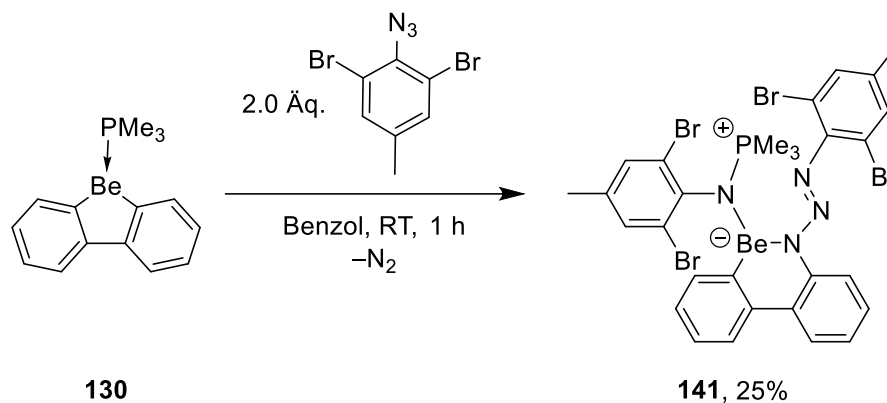
Abbildung 34 Kristallstruktur des Seleninsertionsprodukts **140** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–C13 1.763(7), Be1–Se1 2.068(6), Be1–C1 1.771(7), C1–C2 1.413(6), C2–C3 1.490(6), C3–C4 1.412(7), C1–C5 1.405(6), C5–C6 1.384(6), C6–C7 1.376(7), C7–C8 1.392(6), C8–C2 1.404(6), C3–C9 1.402(6), C9–C10 1.382(6), C10–C11 1.386(7), C11–C12 1.377(6), C12–C4 1.403(6); C4–Se1–Be1 96.8(2), C1–Be1–C13 126.7(4), Se1–Be1–C13 119.4(3), C1–Be1–Se1 113.3(3), Se1–Be1–C13–N1 –48.8(6), C1–C2–C3–C4 30.2(6).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **140** zeigt die einfache Insertion eines Selenatoms in eine der endocyclischen Be–C-Bindungen. Die dadurch entstehende Be–Se-Bindung (2.068(6) Å) ist verglichen mit der Be–Se-Bindung von Verbindung **124** (2.168(3) Å) deutlich verkürzt. Weiterhin ist **140** somit die zweite strukturell charakterisierte Berylliumverbindung mit einer Be–Se-Bindung. Auffällig ist außerdem, dass das Selenatom einen Bindungswinkel von 96.8(2)° annimmt und somit zu einer starken Verzerrung des zentralen sechsgliedrigen BeSeC₄-Ringsystems führt. Mit einer Winkelsumme von 359.4(3)° ist das Berylliumatom trigonal planar koordiniert. Das Biphenylrückgrat ist mit einem Torsionswinkel von 30.2(6)° in sich verdreht und somit deutlich weniger verdreht als das Rückgrat des Schwefelinsertionsproduktes **139** (63(1)°), wobei dies durch die erhöhte Ringgröße begründet werden kann.

Die Gruppen um MARTIN und HE zeigten bereits, dass es möglich ist, ein Äquivalent eines organischen Azids in die endocyclische B–C-Bindung eines 9-Borafluorens zu insertieren, wobei dies entweder unter Erhalt der N₃-Funktion oder unter Eliminierung von elementarem

Stickstoff ablaufen kann.^[97,98] Die Reaktivität des Beryllols **109** gegenüber Aziden zeigte, dass zwei Äquivalente an Azid für eine vollständige Umsetzung nötig sind, da es zu einer zweifachen Insertion in beide endocyclischen Be–C-Bindungen kommt.

Die Reaktion der DBBe **131** und **132** mit verschiedenen Aziden führt jedoch nur zur Isolation der entsprechenden Carbentriazene, während keine berylliumhaltigen Produkte isoliert werden können. Die Umsetzung des Trimethylphosphan-stabilisierten DBBes **130** mit zwei Äquivalenten 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid führt zu einer Gasentwicklung und Gelbfärbung der Reaktionslösung (Schema 64). Die benötigte Menge an Azid würde auf eine Zweifachinsertion in die endocyclische Be–C-Bindung hindeuten.



Schema 64 Umsetzung des DBBe's **130** mit zwei Äquivalenten 2,6-Dibromo-4-methylphenylazid.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 46.0 ppm und ist somit deutlich tieffeldverschoben gegenüber dem Edukt **130** ($\delta = -38.4$ ppm). Die Staudinger-Reaktion zwischen Phosphan und Azid führt ebenfalls zu einer Tieffeldverschiebung, wie z. B. bei der Umsetzung von Phenylazid mit Triphenylphosphan ($\delta = -6.0$ ppm) zum entsprechenden Staudinger-Reaktionsprodukt ($\delta = 3.0$ ppm).^[168] Das ^9Be -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 14.1 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 360$ Hz), welche auf ein dreifach koordiniertes Berylliumzentrum mit niedriger Symmetrie und eine verminderte Elektronendichte am Berylliumatom verglichen mit dem Edukt **130** ($\delta = 8.3$ ppm) hindeutet. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **141** zeigt weiterhin zwei Singulets für die *meta*-Protonen der 2,6-Dibrom-4-methylphenyl Substituenten, welches gegen eine symmetrische Zweifachinsertion der Azide in beide endocyclischen Be–C-Bindungen spricht. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanlösung, konnten von **141** gelbe Einkristalle erhalten werden und röntgenkristallographisch analysiert werden (Abbildung 37).

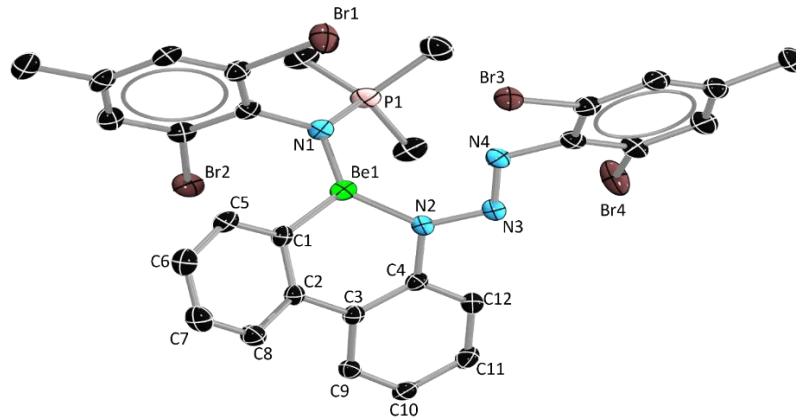
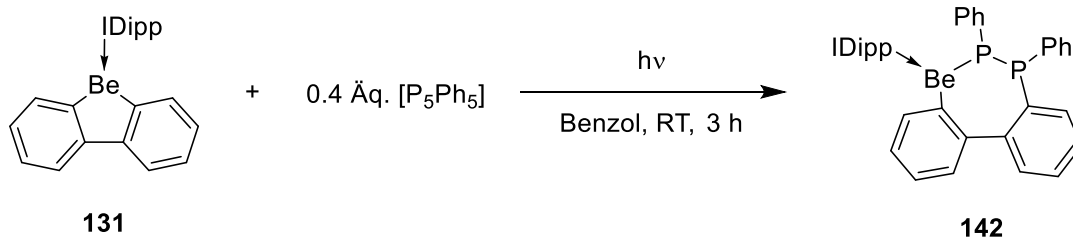


Abbildung 35 Kristallstruktur des Azidinsertionsprodukts **141** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–N1 1.630(3), Be1–N2 1.659(3), Be1–C1 1.731(4), N1–P1 1.6334(19), C1–C2 1.415(3), C2–C3 1.487(3), C3–C4 1.409(3), C1–C5 1.408(3), C5–C6 1.388(3), C6–C7 1.378(4), C7–C8 1.381(4), C8–C2 1.405(3), C3–C9 1.402(3), C9–C10 1.383(3), C10–C11 1.376(4), C11–C12 1.387(3), C12–C4 1.398(3); C1–Be1–N1 126.37(18), N2–Be1–N1 125.63(19), C1–Be1–N2 106.40(18), C1–Be1–N2–C4 48.4(2), C1–C2–C3–C4 30.8(3).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **141** zeigt, dass ein Äquivalent des Azids mit dem Trimethylphosphanliganden in einer Staudinger-artigen Reaktion unter Freisetzung von elementarem Stickstoff reagiert und anschließend über den α -Stickstoff an das Berylliumzentrum koordiniert. Die dadurch entstandene N–P-Bindung (1.6334(19) Å) ist deutlich aufgeweitet, verglichen mit dem Staudingerreaktionsprodukt aus der Umsetzung von Phenylazid mit Trimethylphosphan (1.572(3) Å).^[168] Diese Aufweitung kann durch die exocyclische Be–N-Bindung erklärt werden. Weiterhin insertiert das zweite Äquivalent des Azids in eine endocyclische Be–C-Bindung, wobei ähnlich wie bei der Reaktivität von **109** gegenüber Aziden, die N₃-Einheit erhalten bleibt. Das Berylliumatom ist mit einer Winkelsumme von 358.40(18)° trigonal planar koordiniert. Durch die Bildung des BeN₂C₄-Ringsystems kommt es zu einer Torsion des Biphenylrückgrats (\sphericalangle C1C2C3C4= 30.8(3)°) und des insertierten Azids (\sphericalangle C1Be1N2C4= 48.4(2)°). Auffällig ist, dass eine Einfachinsertion in das DBBe stattfindet, obwohl die Reaktivität des Beryllols **109** ausschließlich Zweifachinsertionen zeigt.

Neben der Reaktivität von Borolen gegenüber von Aziden konnte die Gruppe um MARTIN zeigen, dass es möglich ist Phosphinidene in Borole zu insertieren.^[66] Als Phosphinidenquelle verwendete MARTIN das cyclische [P₅Ph₅], welches unter photolytischen Bedingungen [:PPh] freisetzt. Reaktionen von **109** mit [P₅Ph₅] führten bisher lediglich zu unselektiven

Umsetzungen, wodurch kein Produkt isoliert werden konnte. Die Umsetzung des IDipp-substituierten DBBe **131** mit 0.4 Äquivalenten *cyclo*-[P₅Ph₅] unter photolytischen Bedingungen führt nach drei Stunden zu einem Farbumschlag von farblos zu gelb (Schema 65). An dieser Stelle sei angemerkt, dass es ebenfalls möglich ist, **131** mit 0.2 und 0.6 Äquivalenten an [PPh]₅ umzusetzen, wobei verschiedene Reaktionsprodukte im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet werden können. Jedoch konnte bei diesen Reaktionen kein Produkt isoliert werden.



Schema 65 Umsetzung des DBBes **131** mit 0.4 Äquivalenten *cyclo*-[P₅Ph₅].

Im ⁹Be-NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei 22.3 ppm ($\omega_{1/2} \approx 540$ Hz) beobachtet werden, welche deutlich tieffeldverschoben und breiter als das Signal des Edukts **131** ($\delta = 14.5$ ppm; $\omega_{1/2} \approx 380$ Hz) ist. Dies deutet auf eine geringere Elektronendichte am Berylliumzentrum sowie eine deutlich unsymmetrischere Verbindung hin. Die chemische Verschiebung zusammen mit der Breite des Signals von **142** sprechen für eine dreifache Koordination des Berylliumatoms. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei -6.6 und -90.5 ppm mit einer ¹J_{P-P}-Kopplung von 161.8 Hz, welche eine Insertion einer [PPh]₂-Einheit impliziert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind für das Reaktionsprodukt zwei Signalsätze zu beobachten, welche auf die asymmetrische Insertion einer [PPh]₂-Einheit hindeuten. Nach der Aufarbeitung konnten gelbe Kristalle von **142** mittels Umkristallisation aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch durch Gasphasendiffusion erhalten werden, die röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 38).

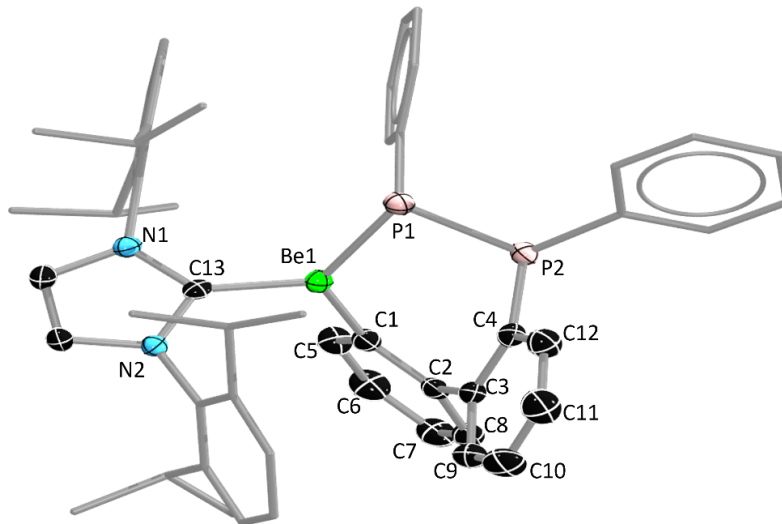


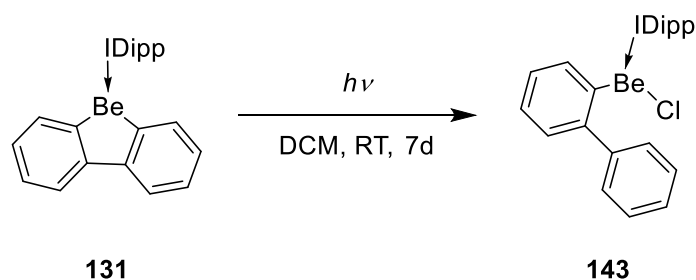
Abbildung 36 Kristallstruktur des $[\text{PPh}]_2$ -Insertionsprodukts **142** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Be1–C13 1.788(3), Be1–P1 2.168(2), Be1–C1 1.751(3), P1–P2 2.1907(19), C1–C2 1.406(3), C2–C3 1.490(3), C3–C4 1.417(3), C1–C5 1.412(3), C5–C6 1.396(3), C6–C7 1.381(3), C7–C8 1.382(3), C8–C2 1.408(3), C3–C9 1.389(3), C9–C10 1.381(3), C10–C11 1.375(4), C11–C12 1.388(3), C12–C4 1.394(3), P2–C4 1.8468(19); C1–Be1–C13 115.09(15), P1–Be1–C13 121.94(13), C1–Be1–P1 122.96(13), C1–Be1–C13–N2 61.1(2), C1–C2–C3–C4 $-56.5(3)$.

Die Festkörperstruktur von Verbindung **142** zeigt die Insertion eines $[\text{PPh}]_2$ -Fragments in eine endocyclische Be–C-Bindung. Ungewöhnlicherweise wird eine $[\text{PPh}]_2$ -Einheit insertiert, obwohl davon ausgegangen wird, dass $[\text{PPh}]_5$ unter photolytischen Bedingungen als Quelle für $[:\text{PPh}]$ -Einheiten beschrieben werden kann.^[169] Die durch die Insertion gebildete Be–P-Bindung (2.168(2) Å) ist verglichen mit der kovalenten Be–P-Bindung in $\text{Cp}^*\text{BeP}^t\text{Bu}_2$ (2.083(6) Å) aufgeweitet.^[170] Die P–P-Bindungslänge (2.1907(19) Å) ist gegenüber einer P–P-Einfachbindung, wie sie in Tetra-*tert*-butyldiphosphin (2.2345(9) Å)^[171] zu finden ist, verkürzt. Aufgrund der Bildung eines siebengliedrigen Ringsystems ist es für das Biphenylrückgrat sterisch günstig, einen Torsionswinkel von $-56.5(3)^\circ$ anzunehmen. Das Berylliumzentrum ist mit einer Winkelsumme von $359.99(14)^\circ$ trigonal planar koordiniert. Mit einem Torsionswinkel von $61.1(2)^\circ$ zwischen dem BeP_2C_4 -Ring und dem NHC kann eine π -Rückbindung ausgeschlossen werden.

4.3 E–H-Bindungsaktivierung durch Dibenzoberyllole

Im Rahmen dieser Arbeit war es bereits möglich, die Reaktivität von Verbindungen mit einer E–H-Bindung gegenüber dem Beryllol **109** zu untersuchen. Deshalb soll in diesem Kapitel untersucht werden, inwiefern sich die Reaktivität der DBBe von der Reaktivität der nicht-anellierten Beryllole unterscheidet.

Die Umsetzung des IDipp-substituierten DBBe **131** mit einem Äquivalent etherischen Chlorwasserstoff führt zu einer unselektiven Reaktion. Eine deutlich selektivere Synthese des H–Cl-Bindungsaktivierungsproduktes kann durch das Lösen von **131** in DCM und anschließender Bestrahlung mit UV-Licht erzielt werden. Durch die Bestrahlung wird eine geringe Menge an HCl freigesetzt, welche selektiv mit **131** reagiert (Schema 66).



Schema 66 Darstellung des H–Cl-Bindungsaktivierungsprodukts **143**.

Im ^9Be -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 10.9 ppm ($\omega_{1/2} \approx 50$ Hz) detektiert werden, welches deutlich schärfer und hochfeldverschobener als das Signal des Edukts **131** ($\delta = 14.5$ ppm, $\omega_{1/2} \approx 380$ Hz) ist. Die Resonanz liegt im Bereich einer dreifach koordinierten Berylliumverbindung, wobei die Signalbreite auf eine symmetrische Verbindung hinweist. Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein doppelter Signalsatz beobachtet werden, welcher auf eine erfolgreiche Umsetzung zu der asymmetrischen Verbindung **143** hinweist. Nach der Aufarbeitung konnten braune Einkristalle von **143** durch Umkristallisation aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -30 °C erhalten werden, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten (Abbildung 39).

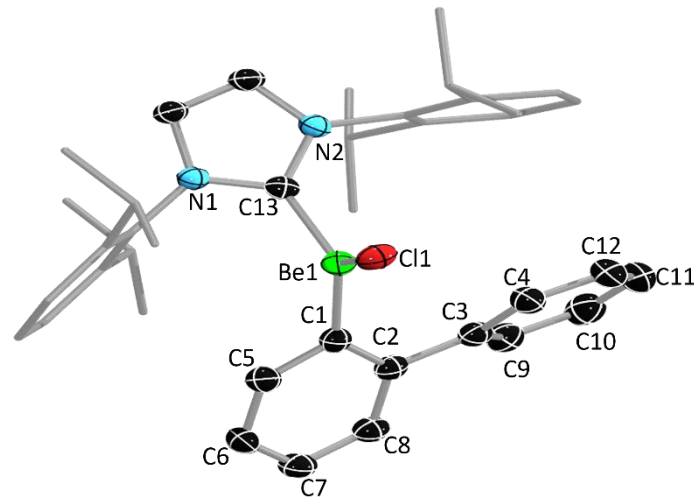
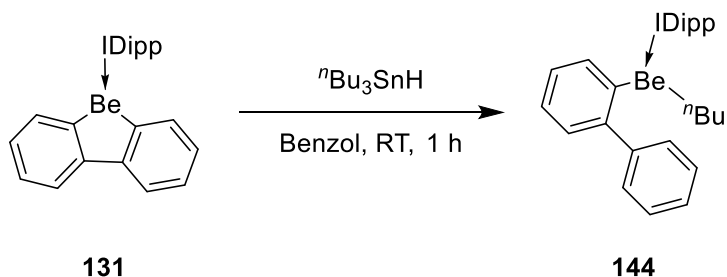


Abbildung 39 Kristallstruktur des H-Cl-Aktivierungsprodukts **143** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Be1–C13 1.808(3), Be1–Cl1 1.947(3), Be1–C1 1.728(3), C1–C2 1.414(3), C2–C3 1.479(3), C3–C4 1.398(3), C1–C5 1.399(3), C5–C6 1.388(3), C6–C7 1.382(3), C7–C8 1.382(3), C8–C2 1.398(3), C3–C9 1.391(3), C9–C10 1.376(3), C10–C11 1.374(4), C11–C12 1.386(3), C12–C4 1.377(3); C1–Be1–C13 115.72(16), Cl1–Be1–C13 116.75(14), C1–Be1–Cl1 127.33(16), C1–Be1–C13–N2 109.5(2), C1–C2–C3–C4 –53.0(3).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **143** zeigt die 1,2-Addition der H–Cl-Bindung unter Be–C-Bindungsspaltung an das DBBe **131**. Mit einer Winkelsumme von 359.80(15)° um das Berylliumzentrum handelt es sich um eine trigonal planare Koordination des Berylliumatoms. Eine π -Rückbindung zum NHC kann durch den Torsionswinkel von 109.5(2)° zwischen dem NHC und dem Ringsystem ausgeschlossen werden. Durch die Be–C-Bindungsspaltung und der damit einhergehenden einfachen Protonierung des Biphenylrückgrats kommt es zu einer Torsion zwischen den Phenyleinheiten von –53.0(3)°. Die Be–Cl-Bindung (1.947(3) Å) ist verglichen mit der Be–Cl-Bindung in CAACBeCl₂ (1.906(2) Å) deutlich aufgeweitet.^[158] Die Be–C_{Carben}-Bindung (1.808(3) Å) erfährt ebenfalls eine Schwächung verglichen mit dem Edukt **131** (1.777(2) Å).

Bisher gibt es in der Literatur kein Beispiel für die Reaktivität eines Beryllols gegenüber einer Sn–H-Bindung. Die Umsetzung von **131** mit Tri-*n*-butylstannan führt zu einem Farbumschlag von farblos zu beige (Schema 67).



Schema 67 Umsetzung von **131** mit tri-*n*-Butylstannan zu **144**.

Im ^9Be -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei 24.2 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 600$ Hz) beobachtet werden, welche auf ein dreifach koordiniertes, stark unsymmetrisches Berylliumzentrum hinweist. Im ^1H -NMR-Spektrum kann sowohl ein doppelter Signalsatz für **144** detektiert werden als auch zusätzliche Signale für eine *n*-Butylkette. Nach der Aufarbeitung konnten farblose Einkristalle aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch gewonnen werden, welche röntgenkristallographisch analysiert werden konnten (Abbildung 40). Aufgrund von Nebenprodukten mit ähnlichen Löslichkeitseigenschaften war es jedoch nicht möglich, Verbindung **144** analysenrein zu erhalten und vollständig zu charakterisieren.

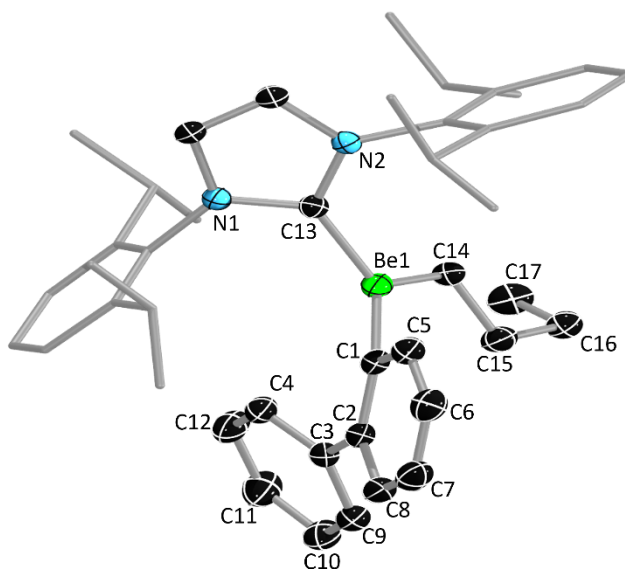
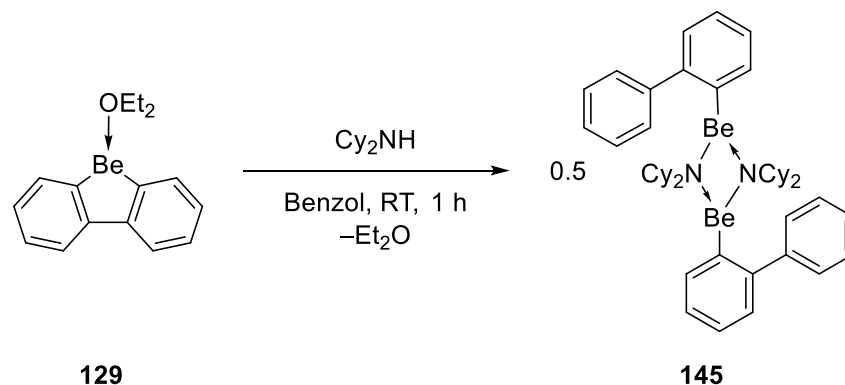


Abbildung 37 Kristallstruktur von Verbindung **144** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Be1–C13 1.837(2), Be1–C14 1.750(2), Be1–C1 1.753(2), C1–C2 1.4228(18), C2–C3 1.4906(19), C3–C4 1.3952(18), C1–C5 1.4020(19), C5–C6 1.390(2), C6–C7 1.386(2), C7–C8 1.383(2), C8–C2 1.4019(19), C3–C9 1.4019(19), C9–C10 1.382(2), C10–C11 1.386(2), C11–C12 1.3877(16), C12–C4 1.382(2), C14–C15 1.5286(19), C15–C16 1.5309(19), C16–C17 1.517(2); C1–Be1–C13 116.38(11), C13–Be1–C14 117.67(11), C1–Be1–C14 125.03(11), C1–Be1–C13–N2 109.1(2), C1–C2–C3–C4 –33.0(2).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **144** zeigt die Protonierung des Biphenylrückgrats und den Transfer einer *n*-Butylgruppe auf das Berylliumzentrum. Letzteres ist besonders auffällig, da Be–C-Bindungen, wie bereits besprochen, relativ instabil sind. Mit einer Winkelsumme von $359.08(11)^\circ$ um das Berylliumzentrum kann dieses als trigonal planar beschrieben werden. Der Torsionswinkel zwischen den Phenyleinheiten des ehemaligen Biphenylrückgrats beträgt $-33.0(2)^\circ$, welcher verglichen mit Verbindung **143** ($-53.0(3)^\circ$) deutlich geringer ist. Die Be–C_{Carben}-Bindung ($1.837(2)$ Å) erfährt eine Aufweitung verglichen mit **131** ($1.777(2)$ Å).

Neben der Reaktivität des DBBe **131** gegenüber HCl und Tri-*n*-butylstannan konnte ein Beispiel für eine 1,2-Addition einer N–H-Bindung an das Diethylether-substituierte DBBe **129** beobachtet werden. Hierzu wurde **129** in Benzol gelöst und mit Dicyclohexylamin umgesetzt (Schema 68).



Schema 68 1,2-Addition der N–H-Bindung des Dicyclohexylamins an das DBBe **129**.

Im ^9Be -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 12.4 ppm ($\omega_{1/2} \approx 220$ Hz) detektiert werden, welches verglichen mit dem Edukt **129** ($\delta = 10.8$ ppm, $\omega_{1/2} \approx 120$ Hz) leicht tieffeldverschoben und deutlich breiter ist. Dies deutet auf eine Dreifachkoordination des Berylliumzentrums hin. Im ^1H -NMR-Spektrum kann zudem freier Diethylether detektiert werden, welcher durch das Amin, den stärkeren σ -Donor, verdrängt wird. Nach der Aufarbeitung konnten farblose Einkristalle von **145** aus einer gesättigten Dichlormethanlösung bei -30 °C gewonnen werden, welche röntgenkristallographisch analysiert wurden (Abbildung 41). Aufgrund der Löslichkeit des Produktes **145** war es nicht möglich, dieses von den Nebenprodukten dieser Umsetzung zu abzutrennen.

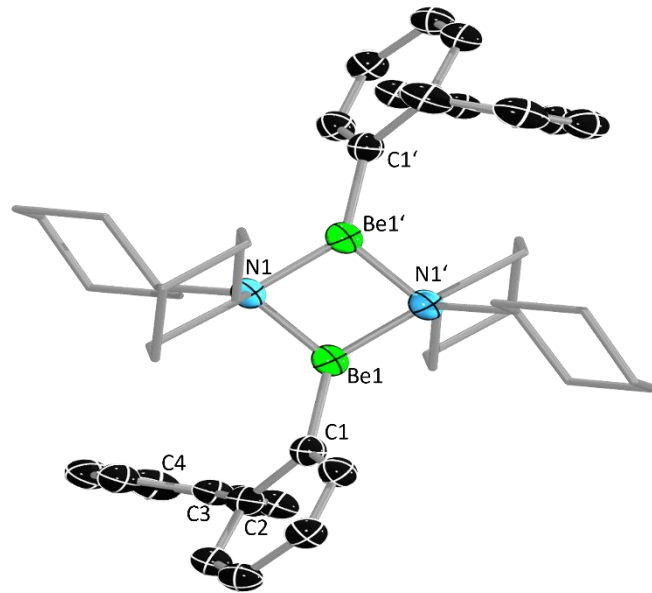


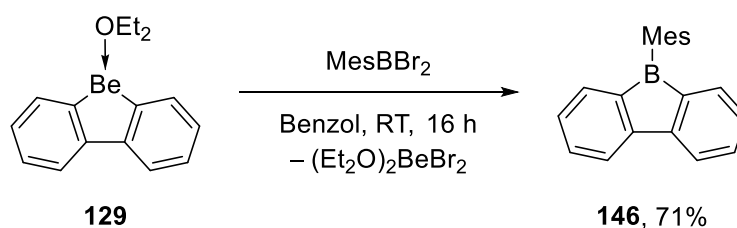
Abbildung 38 Kristallstruktur des 1,2-Additionsproduktes **145** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Be1–C1 1.777(3), Be1–N1 1.715(2), Be1–N1' 1.710(2), C1–C2 1.425(3), C2–C3 1.499(2), C3–C4 1.396(2); C1–Be1–N1 138.3(1), C1–Be1–N1' 123.9(1), N1–Be1–N1' 95.5(1), C1–C2–C3–C4 –71.6(2).

Die Festkörperstruktur von **145** zeigt die 1,2-Addition der N–H-Bindung des Dicyclohexylamins an das DBBe **129** unter Verdrängung des Diethylethers. Die gebildete Be–N-Bindung (1.715(2) bzw. 1.7510(2) Å) ist verglichen mit der kovalenten Be–N-Bindung des CAAC^{Et}-Berylliumbipyridinkomplexes der Gruppe um GILLIARD (1.622(6) bzw. 1.630(6) Å) aufgeweitet.^[134] Dies kann durch den sterischen Anspruch der Cyclohexylsubstituenten des verbrückenden Amins begründet werden. Dieser Effekt führt ebenfalls zu einem hohen Torsionswinkel innerhalb des Biphenylrückgrats (–71.6(2)°). Das Berylliumatom ist mit einer Winkelsumme von 357.7(1)° trigonal planar koordiniert.

4.4 Metathesereaktionen der Dibenzoberyllole

Eingangs wurde erwähnt, dass die häufigsten Darstellungsmethoden von 9-Borafluorenen von den Umwandlungen der entsprechenden Metallolen durch Silicium-, Quecksilber-, Magnesium- und Zinn-Austauschreaktionen ausgehen.^[79-83] Da es möglich ist, statt des Elements Beryllium das höhere Homologe Magnesium zu verwenden, soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob eine Verwendung von Dibenzoberyllolen als Transferreagenzien realisierbar ist. Zusätzlich zu den labilen Be–C-Bindungen bieten die starken Be–Halogen-Bindungen gute Voraussetzungen für derartige Metathesereaktionen.

Zunächst wurde untersucht, ob es möglich ist, 9-Borafluorene ausgehend von Dibenzoberyllolen darzustellen. Hierzu wurde das Diethylether-substituierte DBBe **129** mit Mesityldibromboran in Benzol umgesetzt (Schema 69). Nach dem die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein für 9-Borafluorene charakteristischer Farbumschlag von braun zu neongelb beobachtet werden.



Schema 69 Darstellung des Mesityl-substituierten 9-Borafluorens **146** ausgehend vom DBBe **129**.

Im ^9Be -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 2.9 ppm ($\omega_{1/2} \approx 60$ Hz) beobachtet werden. Die chemische Verschiebung zusammen mit der Signalbreite sind charakteristisch für zweifach Lewisbasen-stabilisierte Berylliumdihalogenide und weisen auf eine erfolgreiche Metathesereaktion hin. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei 73.7 ppm detektiert werden, welche vergleichbar mit dem bekannten Signal des Mesityl-substituierten Dibenzoborols ($\delta = 67.3$ ppm) ist.^[172] Nach der Aufarbeitung konnten durch Umkristallisation aus einer Benzol/*n*-Hexan-Gasphasendiffusion gelbe Einkristalle von **146** erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden (Abbildung 42). Aufgrund der Qualität der erhaltenen Daten, können keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden, jedoch kann **146** eindeutig als das Mesityl-substituierte Dibenzoborol identifiziert werden.

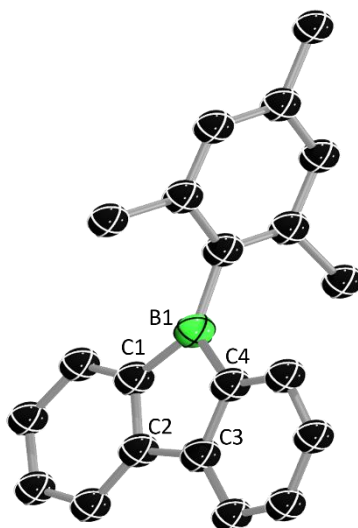
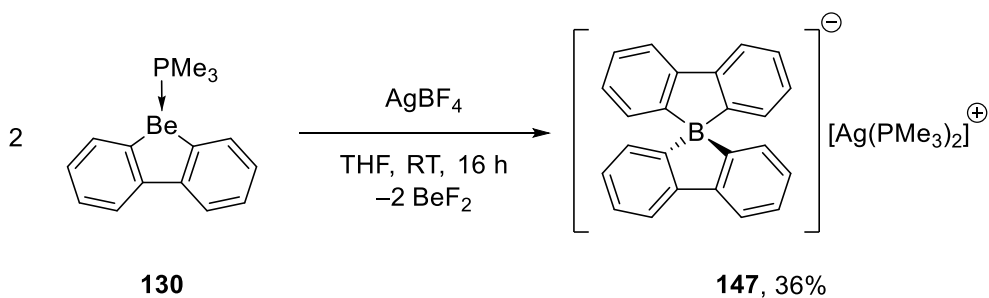


Abbildung 39 Konnektivitätsnachweis für das mesitylsubstituierte 9-Boraphenanthren **146**.

Neben dem einfachen Transfer eines Biphenylrückgrats auf ein Borzentrum, war es ebenfalls möglich, durch Umsetzung des Trimethylphosphan-substituierten DBBe's **130** mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ein Beispiel für die zweifache Übertragung des Biphenylrückgrats auf ein Boratom zu finden (Schema 70).



Schema 70 Darstellung der Spiroboratverbindung **147**.

Bei der Umsetzung kommt es zur Ausbildung eines farblosen, unlöslichen Niederschlags, wobei es sich wahrscheinlich um das BeF_2 -Salz handelt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann ein Signal bei -6.9 ppm beobachtet werden, welches im Bereich einer vierfach koordinierten Borspezies liegt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei -40.6 ppm detektiert werden, welches vergleichbar mit dem Edukt **130** ($\delta = -38.4$ ppm) ist. Nach der Aufarbeitung konnten farblose Einkristalle aus einem Diethylether/*n*-Hexan-Gemisch durch Gasphasendifusionsansatz erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert wurden (Abbildung 43).

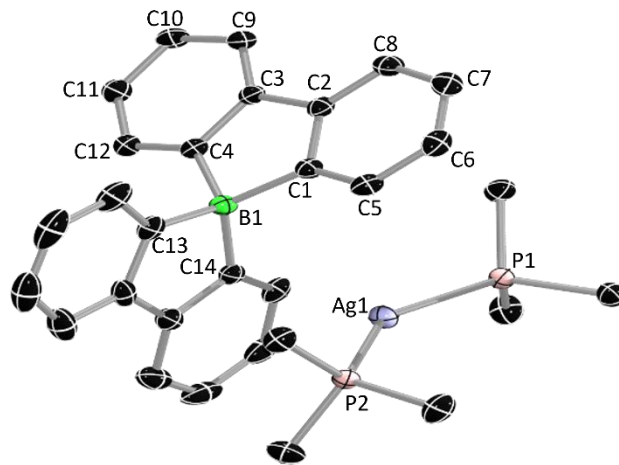
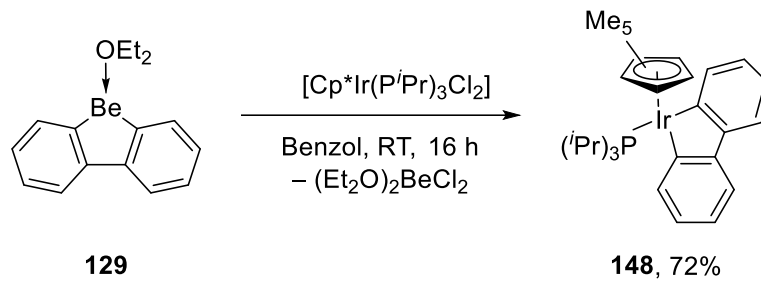


Abbildung 40 Kristallstruktur von Verbindung **147** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.645(3), B1–C4 1.631(4), B1–C13 1.630(4), B1–C14 1.639(4), C1–C2 1.416(3), C2–C3 1.481(3), C3–C4 1.414(4), C1–C5 1.398(3), C5–C6 1.411(4), C6–C7 1.382(4), C7–C8 1.390(3), C8–C2 1.390(3), C3–C9 1.391(4), C9–C10 1.387(4), C10–C11 1.395(4), C11–C12 1.395(4), C12–C4 1.398(3); P1–Ag1–P2 144.98(2), C14–B1–C4 108.35(18).

Die Festkörperstruktur des Borats **147** zeigt die zweifache Übertragung des ehemaligen Biphenylrückgrats des DBBe's **130** auf das Borzentrum in $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ unter Salzmetathese. Außerdem kommt es zum Transfer zweier freigesetzter PMe_3 -Liganden auf das Silberatom des $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, welches folglich das Gegenion bildet. Das Boratom ist von den Biphenyleinheiten tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen innerhalb des Anions lassen sich mit $[\text{B}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$ vergleichen, welches kürzlich von der Gruppe um WAGNER veröffentlicht wurde.^[173]

Neben den erfolgreichen Metathesereaktionen zwischen einem DBBe und einer geeigneten Borhalogenidverbindung sollte des Weiteren untersucht werden, ob es möglich ist, das Biphenylrückgrat auf ein Übergangsmetall zu transferieren. Hierzu wurde das Diethylether-substituierte DBBe **129** mit $[\text{Cp}^*\text{IrP}(\text{iPr})_3\text{Cl}_2]$ in Benzol umgesetzt (Schema 71). Nachdem die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 16 h gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag von braun zu orange und die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden.



Schema 71 Reaktion des DBBes **129** mit einem Übergangsmetall-dihalogenid.

Im ^9Be -NMR Spektrum kann eine Resonanz bei 3.7 ppm ($\omega_{\text{H}} \approx 60$ Hz) detektiert werden, welche $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BeCl}_2$ zugewiesen werden kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist zudem ein Signal bei 8.4 ppm zu beobachten, welches verglichen mit dem Metallacyclus $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{Cl}]$ ($\delta = -42.3, -54.7$ ppm) deutlich tieffeldverschoben ist.^[174] Nach der Aufarbeitung konnte von **148** aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gasphasendiffusionsansatz orange Einkristalle gewonnen werden, welche röntgenkristallographisch analysiert wurden (Abbildung 44).

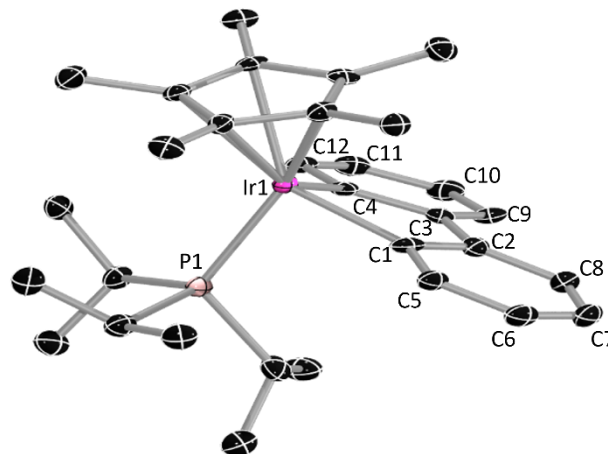
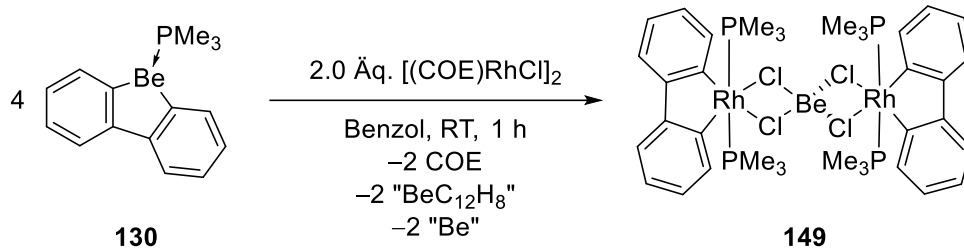


Abbildung 41 Kristallstruktur des Iridiumkomplexes **148** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ir1–P1 2.2947(11), Ir1–C1 2.051(4), Ir1–C4 2.049(4), C1–C2 1.410(7), C2–C3 1.465(6), C3–C4 1.418(6), C1–C5 1.409(6), C5–C6 1.390(6), C6–C7 1.382(7), C7–C8 1.383(7), C8–C2 1.403(6), C3–C9 1.390(6), C9–C10 1.392(6), C10–C11 1.380(6), C11–C12 1.391(6), C12–C4 1.405(6).

Die Festkörperstruktur des Iridiumkomplexes **148** zeigt die erfolgreiche Transferreaktion des Biphenylrückgrats des DBBe's **129** auf das Iridiumzentrum. Die Ir–P-Bindung (2.2947(11) Å) ist vergleichbar mit der Ir–P-Bindung in $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{Cl}]$ (2.342(4) bzw. 2.334(4) Å).^[174] Die Ir–C-Bindungen (2.051(4) bzw. 2.049(4) Å) sind gegenüber den Ir–C-Bindungen in $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{Cl}]$ (2.01(1) bzw. 1.99(1) Å) aufgeweitet.^[174] Das Iridiumzentrum ist zudem trigonal pyramidal koordiniert.

Neben den Beispielen für eine erfolgreiche Eliminierung des Berylliumhalogenids konnte bei der Umsetzung des PMe_3 -substituierten DBBe's **130** mit $[(\text{COE})\text{RhCl}]_2$ ($\text{COE} = \text{Cyclooctaen}$) ein anderes Reaktionsverhalten beobachtet werden. Nachdem die Reaktionslösung 1 bei Raumtemperatur gerührt wurde, kam es zu einem Farbumschlag von orange zu braun und zur Ausbildung eines dunklen Niederschlags (Schema 72).



Schema 72 Umsetzung des DBBe's **130** mit $[(\text{COE})\text{RhCl}]_2$.

Nach der Aufarbeitung kann im ^9Be -NMR-Spektrum ein Signal bei 8.4 ppm ($\omega_{1/2} \approx 80$ Hz) beobachtet werden, welches auf eine vierfach koordinierte Berylliumspezies hinweist. Im ^1H -NMR-Spektrum können zwei Dubletts mit jeweils einem Integral von 18 bei 0.27 und 0.19 ppm detektiert werden, welche auf ein Verhältnis der Phosphanliganden zu den übertragenen Biphenyleinheiten von 2:1 hindeuten. Daraus lässt sich weiter schlussfolgern, dass jeweils zwei Phosphane symmetrisch zueinander, aber unsymmetrisch zu den beiden verbleibenden Phosphanen vorliegen. Aufgrund von Nebenprodukten konnte **149** nicht vollständig charakterisiert werden. Es war jedoch möglich, braune Einkristalle von **149** durch Umkristallisationsversuche aus einer gesättigten Benzol-Lösung zu erhalten, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten (Abbildung 45).

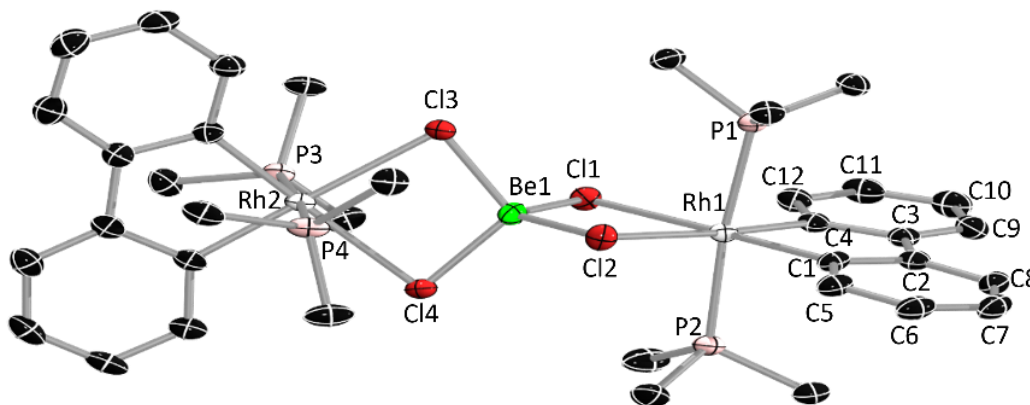
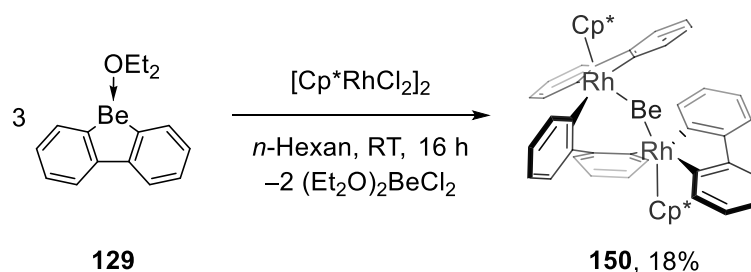


Abbildung 42 Kristallstruktur des Rhodiumkomplexes **149** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh1–P1 2.3267(7), Rh1–P2 2.3363(7), Rh1–C1 2.000(3), Rh1–C4 2.006(3), C1–C2 1.414(4), C2–C3 1.464(4), C3–C4 1.417(4), C1–C5 1.394(4), C5–C6

1.399(4), C6–C7 1.385(4), C7–C8 1.384(4), C8–C2 1.401(4), C3–C9 1.407(4), C9–C10 1.393(4), C10–C11 1.387(4), C11–C12 1.405(4), C12–C4 1.399(4), Be1–Cl1 2.039(3), Be1–Cl2 2.019(4), Be1–Cl3 2.033(4), Be1–Cl4 2.028(3).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **149** zeigt die Übertragung von jeweils einem Biphenylrückgrat pro Rhodiumzentrum. Weiterhin sind beide Rhodiumfragmente über die Chloride und ein Berylliumatom miteinander verbunden. Das Berylliumatom ist tetraedrisch koordiniert. Pro Rhodiumfragment ist jeweils eine Be–Cl-Bindung länger als die andere (2.039(3) bzw. 2.019(4) Å; 2.033(4) bzw. 2.028(3) Å). Die Be–Cl-Bindungen sind verglichen mit den Be–Cl-Bindungen in CAACBeCl₂ (1.906(2) Å)^[158] deutlich aufgeweitet. Ein Vergleich der C–C-Bindungslängen des Biphenylrückgrats von **149** mit den C–C-Bindungen in [Cp*Rh(PMe₃)(C₁₂H₈)] zeigt, dass alle C–C-Bindungen außer der C2–C3-Bindung gut mit einander vergleichbar sind. Die C2–C3-Bindung ist auf 1.464(4) Å (**149**) gegenüber [Cp*Rh(PMe₃)(C₁₂H₈)] (1.39(2) Å) aufgeweitet.^[175] Die Rh–C-Bindungen (2.000(3) bzw. 2.006(3) Å) zeigen, verglichen mit den Rh–C-Bindungen in [Cp*Rh(PMe₃)(C₁₂H₈)] (2.03 Å), eine Verkürzung.^[175] Bei den [(PMe₃)₂Rh(C₁₂H₈)Cl₂]-Fragmenten handelt es sich jeweils um 18-Valenzelektronenfragmente.

Ein weiteres Beispiel für die Umsetzung eines DBBe mit einem Übergangsmetall, bei dem es neben einer Eliminierung von BeCl₂ zu einer Inkorporation eines Berylliumatoms in den resultierenden Übergangsmetallkomplex kommt, konnte durch die Reaktion des Diethylether-substituierten DBBe's **129** mit [Cp*RhCl₂]₂ gefunden werden. Eine Umsetzung von **129** mit [Cp*RhCl₂]₂ führt nach 16 h in *n*-Hexan zu einem Farbumschlag von farblos zu violett (Schema 73).



Schema 73 Umsetzung von **129** mit [Cp*RhCl₂]₂.

Im ⁹Be-NMR-Spektrum kann neben einem Signal bei 4.6 ppm ($\omega_{1/2} \approx 25$ Hz) für das resultierende (Et₂O)₂BeCl₂ eine Resonanz bei 14.6 ($\omega_{1/2} \approx 105$ Hz) ppm, welche im Bereich einer dreifach koordinierten Berylliumspezies liegt, beobachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum können

Signalsätze für drei Biphenylrückgrate detektiert werden, welches sich durch die fehlende chemische Äquivalenz begründen lässt. Weiterhin stellte sich die Isolierung von **150** als äußerst herausfordernd dar, da **150** zu dem literaturbekannten $[\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ zerfällt.^[176] Durch fraktionierende Kristallisation war es jedoch möglich, **150** zu isolieren, spektroskopisch zu charakterisieren und Einkristalle zu erhalten, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten (Abbildung 46).

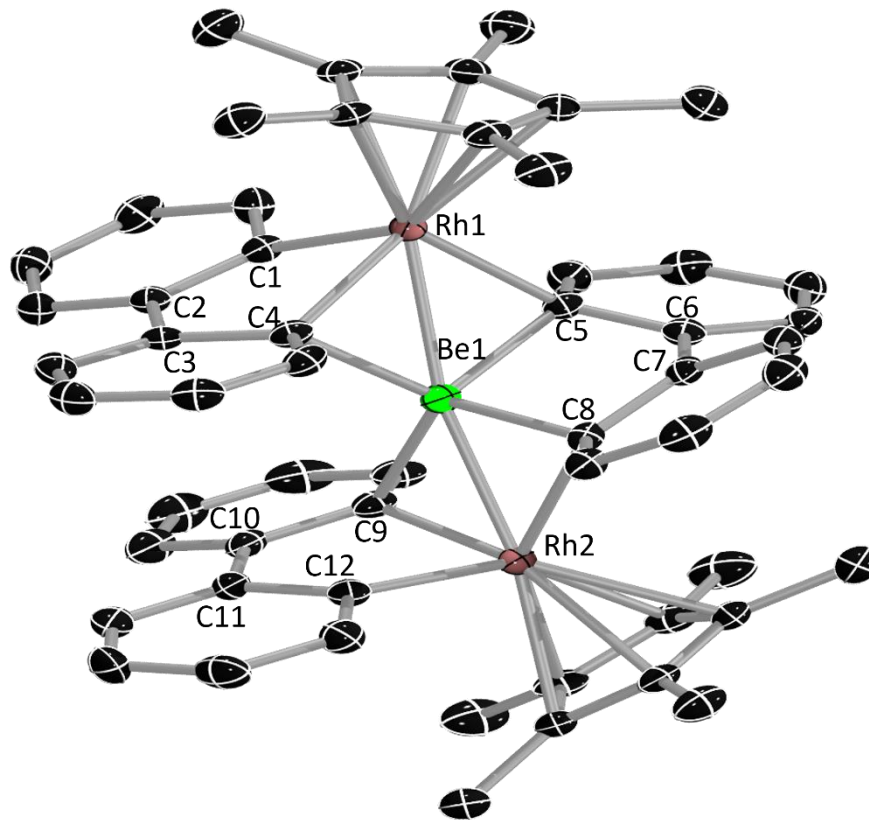


Abbildung 43 Kristallstruktur des Rhodiumkomplexes **150** (Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Rh1–C1 2.054(3), Rh1–C4 2.106(3), C1–C2 1.406(3), C2–C3 1.465(4), C3–C4 1.433(4), Rh1–C5 2.167(3), C5–C6 1.412(4), C6–C7 1.487(4), C7–C8 1.413(4), Rh2–C8 2.156(3), Rh2–C9 2.117(3), C9–C10 1.424(4), C10–C11 1.468(4), C11–C12 1.403(4), Rh2–C12 2.058(3), Be1–C4 1.959(5), Be1–C5 2.037(5), Be1–C8 2.079(5), Be1–C9 1.991(5), Rh1–Be1 2.337(4), Rh2–Be1 2.340(4); Rh1–Be1–Rh2 168.63(19).

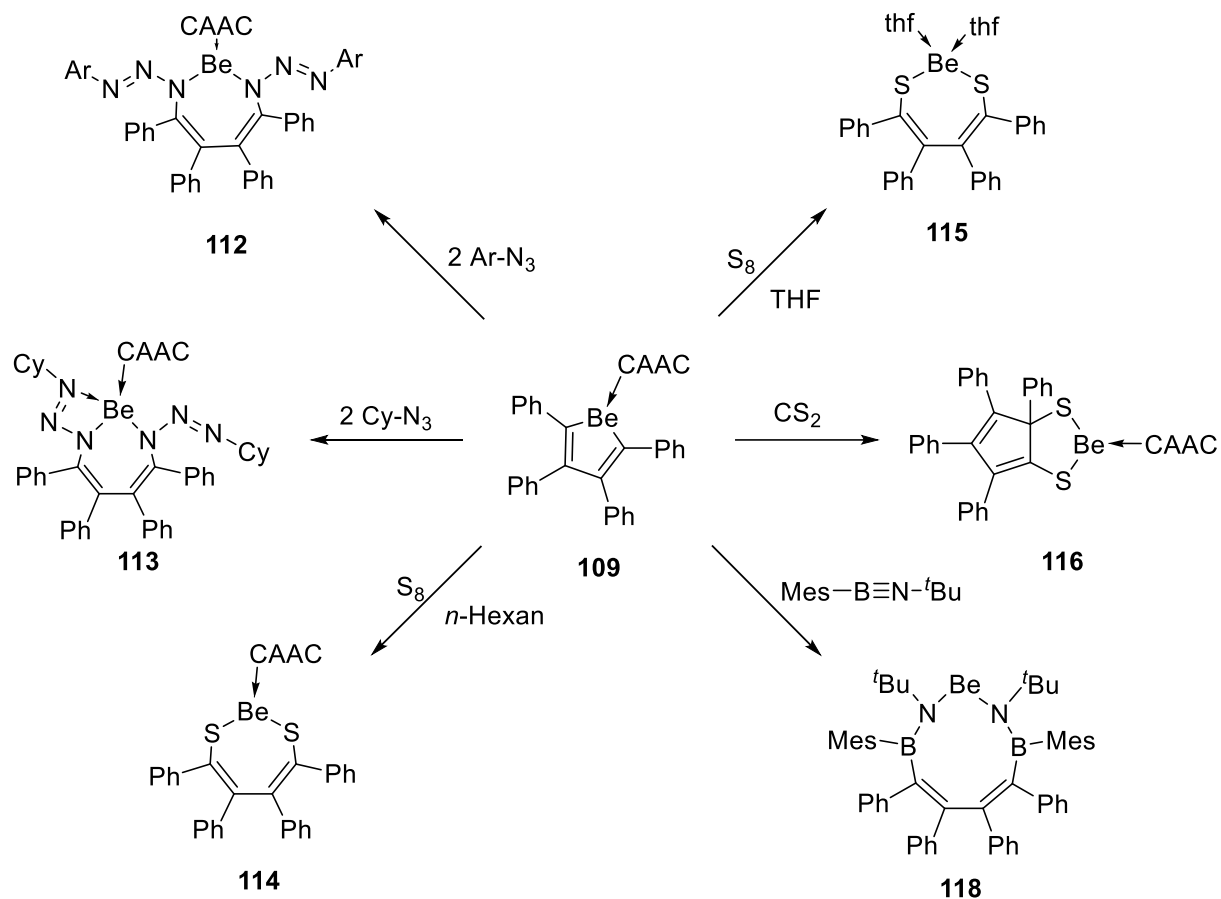
Die Festkörperstruktur von **150** zeigt den Transfer von drei Biphenylrückgraten auf zwei Rhodiumzentren, wobei ein Rückgrat verbrückend koordiniert. Zwischen beiden Rhodiumzentren ist ein Berylliumatom lokalisiert, welches einen Be–Rh-Abstand von 2.337(4) bzw. 2.340(4) Å annimmt, welcher wiederum im Bereich der Summe der Kovalenzradien (2.43 Å) liegt und somit eine Be–Rh-Bindung nahe legt.^[159] Bisher ist in der Literatur kein Beispiel für eine Be–Rh-Bindung beschrieben, weshalb die erhaltenen Werte nicht mit Werten

gleichartiger Komplexe verglichen werden können. Jeweils eine Rh–C-Bindung (2.106(3) zu 2.054(3) Å, bzw. 2.117(3) zu 2.058(3) Å) zu einem Biphenylrückgrat ist aufgeweitet durch die Koordination des Berylliumatoms an diese Einheiten. Gleiches gilt ebenfalls für die Rh–C-Bindungen (2.156(3) und 2.167(3) Å) zum verbrückenden Biphenylrückgrat. Insgesamt ist das Berylliumatom von diesen Biphenyleinheiten tetraedrisch koordiniert. Die Be–C-Bindungen (1.959(5), 2.037(5), 2.079(5), 1.991(5) Å) sind verglichen mit den verbrückenden Be–C-Bindungen in $[\text{BePh}_2]_3$ (1.9170(16), 1.8671(16), 1.8478(16), 1.9510(16) Å)^[160] stark aufgeweitet, welches wiederum durch eine Interaktion des Berylliumzentrums mit den Rhodiumzentren erklärt werden könnte.

III ZUSAMMENFASSUNG

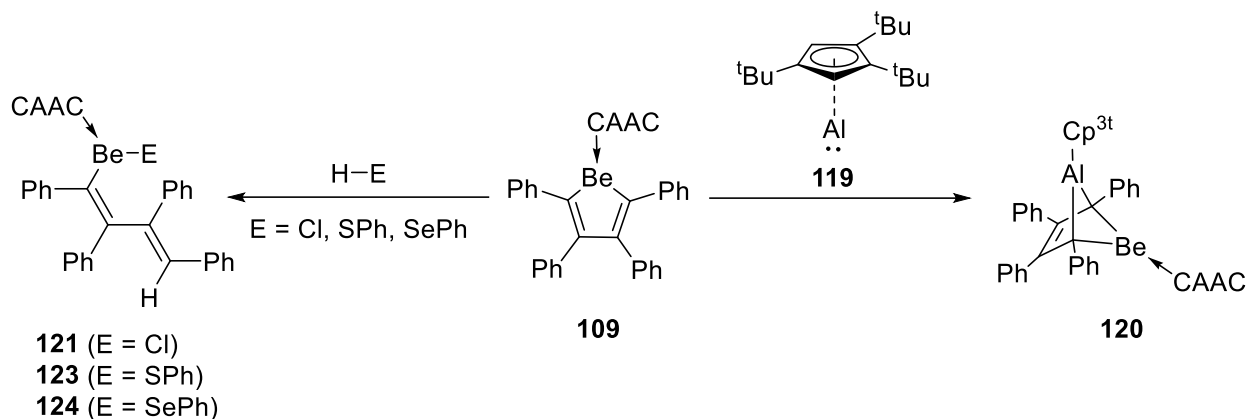
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vier Themengebiete behandelt. Der erste Teil fokussierte sich auf die Reaktivität des CAAC-substituierten 2,3,4,5-Tetraphenylberyllols **109** gegenüber häufig verwendeten Substraten für Ringerweiterungsreaktionen und Cycloadditionen. Im zweiten Teil wurde die Darstellung eines neuen monocyclischen Beryllols beschrieben, welches aufgrund seines veränderten Rückgrats eine erhöhte Reaktivität verspricht. Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Verbindungsklasse der Dibenzoberyllole erstmals zugänglich gemacht. Zusätzlich wurde deren Reduktionsverhalten und thermische Zersetzung beispielhaft anhand eines CAAC-substituierten Dibenzoberyllols aufgeklärt. Im letzten Teil erfolgte die Untersuchung der Reaktivität dieser neuen Verbindungsklasse gegenüber Lewis-basen und typischen Substraten für Ringerweiterungsreaktionen. Weiterhin wurde die Möglichkeit, Dibenzoberyllole als Transferreagenzien für das Biphenylrückgrat zu nutzen, ermittelt.

Im ersten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass das Beryllol **109** ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten als die strukturell verwandte Stoffklasse der Borole zeigt. Ein Vergleich mit der Stoffklasse der Magnesole ist nicht möglich, da es bei diesen keine literaturbekannten Insertionsreaktionen gibt. Es konnten Beispiele für die Insertion zweier Azide, von elementarem Schwefel, von Kohlenstoffdisulfid und eines Iminoborans in das Beryllol **109** aufgezeigt werden. Durch die Verwendung von THF als Lösungsmittel bei der Umsetzung des Beryllols **109** mit elementarem Schwefel war es weiterhin möglich, den CAAC-Liganden durch den deutlich weniger σ -donierenden Liganden THF zu verdrängen (Schema 74).



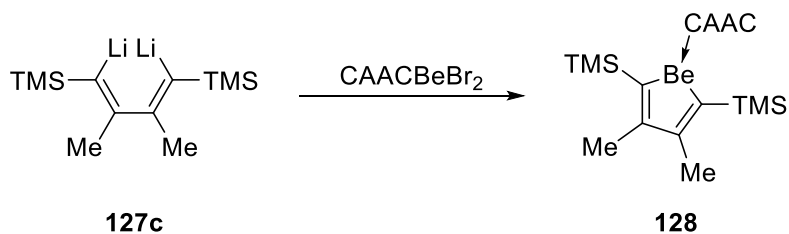
Schema 74 Übersicht der Insertionsreaktionen des Beryllols **109** (Ar = 2,6-Dibrom-4-methylphenyl).

Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion des Beryllols **109** mit Aziden, welche einen unterschiedlich großen sterischen Anspruch aufweisen, zwei verschiedene Produkte gebildet werden können. Weiterhin finden zumeist Zweifachinsertionen in die beiden endocyclischen Be–C-Bindungen statt, mit Ausnahme der Reaktivität gegenüber CS_2 , wodurch sieben- oder neungliedrige berylliumhaltige Ringsysteme aufgebaut werden, welche in der Literatur bisher kaum bekannt sind. Weiterhin konnte ein Beispiel für eine Cycloaddition des Beryllols **109** gefunden werden. Hierbei zeigte sich das Alumylen **119** als passendes Substrat. Neben der strukturellen Charakterisierung dieses bicyclischen Reaktionsproduktes offenbarten quantenchemische Rechnungen eine π -Interaktion zwischen der Doppelbindung des ehemaligen Rückgrats mit dem Berylliumzentrum, welches erst das zweite Beispiel eines derartigen Bindungsmotivs ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Beryllol **109** bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff, einem Thiol und einem Selenol stets unter ringöffnender Addition an eine Be–C-Bindung reagiert (Schema 75).



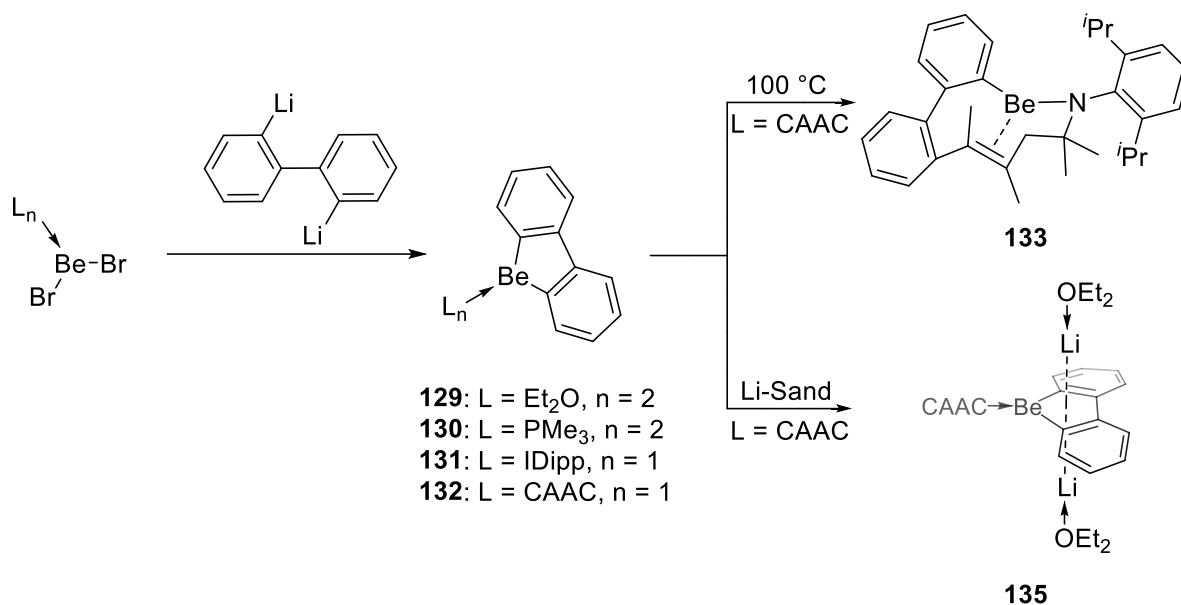
Schema 75 Beispiele von 1,2-Additionsprodukten und eines [4+1]-Cycloadditionsproduktes (Cp^{3t} = Tri-tert-butylcyclopentadienyl) des Beryllols **109**.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte die Darstellung des neuartigen nicht-anellierten Beryllols **128** beschrieben werden. Dieses zeigt strukturelle Unterschiede zum Beryllol **109** und sollte daher ein verändertes Reaktionsverhalten verglichen mit **109** zeigen (Schema 76).



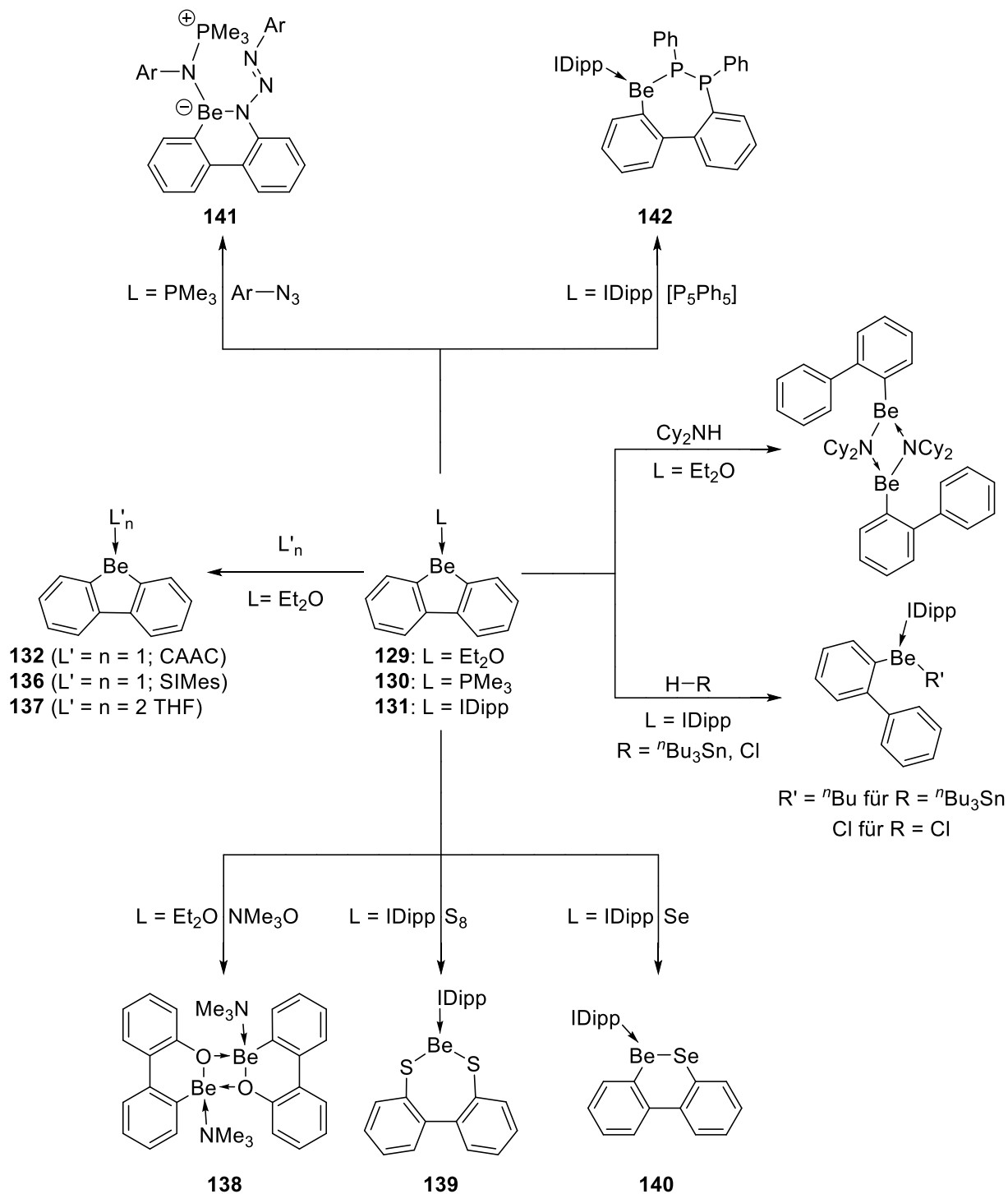
Schema 76 Darstellung des monocyclischen Beryllols **128**.

Im dritten Abschnitt konnte die Verbindungsklasse der Dibenzoberyllole zugänglich gemacht werden. Des Weiteren wurde am Beispiel des CAAC-substituierten Dibenzoberyllols **132** deren Reduktionsverhalten und thermische Zersetzung untersucht (Schema 77).



Schema 77 Darstellung der ersten Dibenzoberyllole, die thermische Zersetzung des Dibenzoberyllols **132** und dessen Reduktionsprodukt **135**.

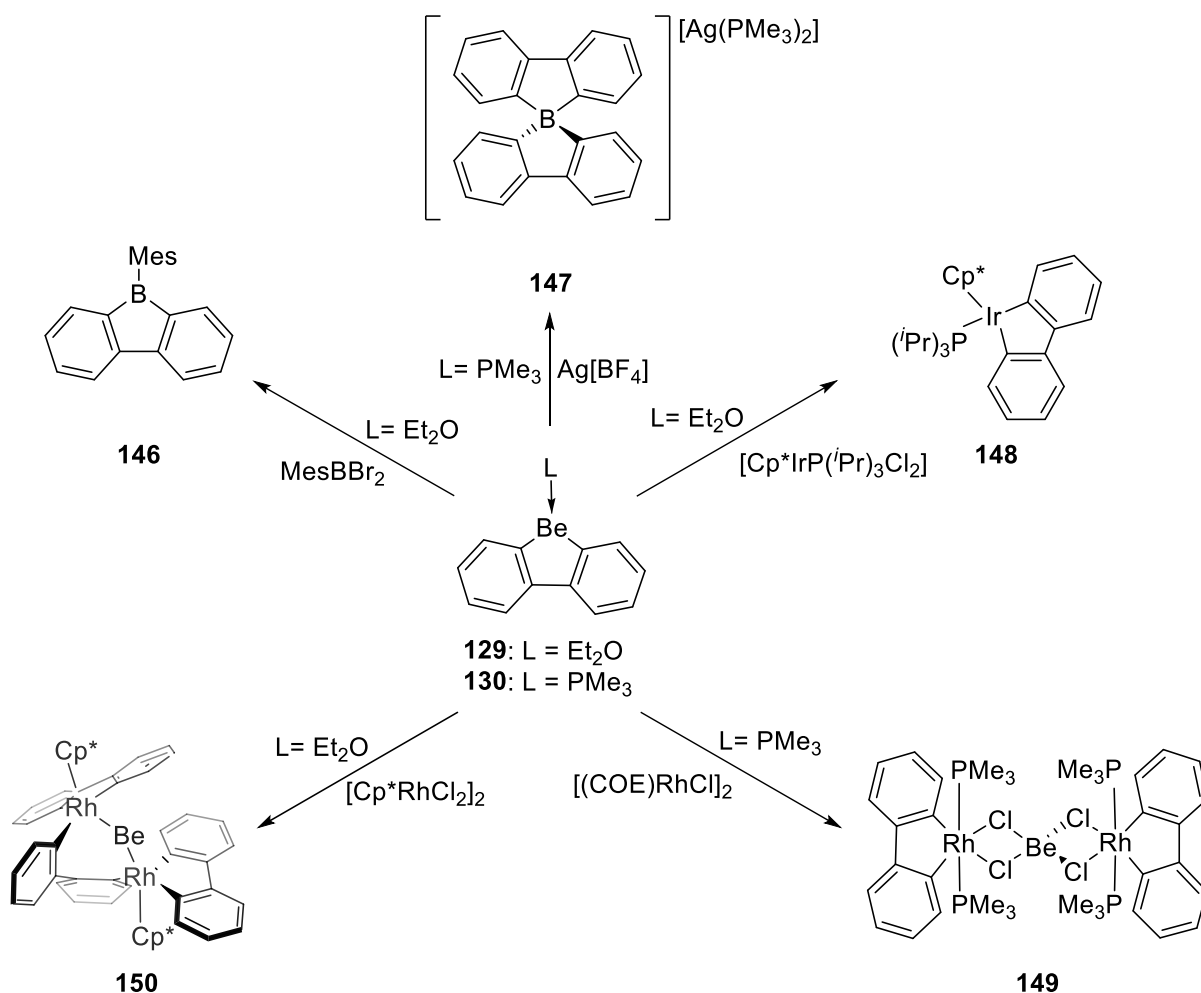
Im letzten Teil wurde das Reaktionsverhalten der Dibenzoberyllole **129** – **131** untersucht, wobei verschiedene Reaktionstypen wie Insertionsreaktionen, Additionen von Lewisbasen und ringöffnenden Additionen gefunden wurden (Schema 78). Auffällig bei den Insertionsreaktionen ist, dass sowohl im Fall der Schwefelinsertion als auch bei der Insertion des $[P_2Ph_2]$ -Fragments ein berylliumhaltiger Siebenring ausgebildet wird. Einzig bei der Reaktion des Beryllafluorens **131** mit Selen wird ein sechsgliedriger Heterocyclus gebildet. Dieses Reaktionsverhalten ist vergleichbar mit der strukturverwandten Verbindungsklasse der 9-Borafluorene.



Schema 78 Übersicht der Insertions- und Lewisbasen-Austauschreaktionen der Dibenzoberyllide (Ar= 1,2-Dibrom-4-methylphenyl).

Zusätzlich konnte die Reaktivität der Dibenzoberyllide gegenüber Hauptgruppen- und Übergangsmetallhalogenidverbindungen untersucht werden. Hierbei kam es zum Transfer des Biphenylrückgrats und meist zur Eliminierung eines Berylliumdihalogenids (Schema 79).

Somit eignen sich 9-Beryllafluorene als geeignete Substrate zur Herstellung anderer Metallole, wie dies vor allem für die Verbindungsklasse der Zirkonole bekannt ist.

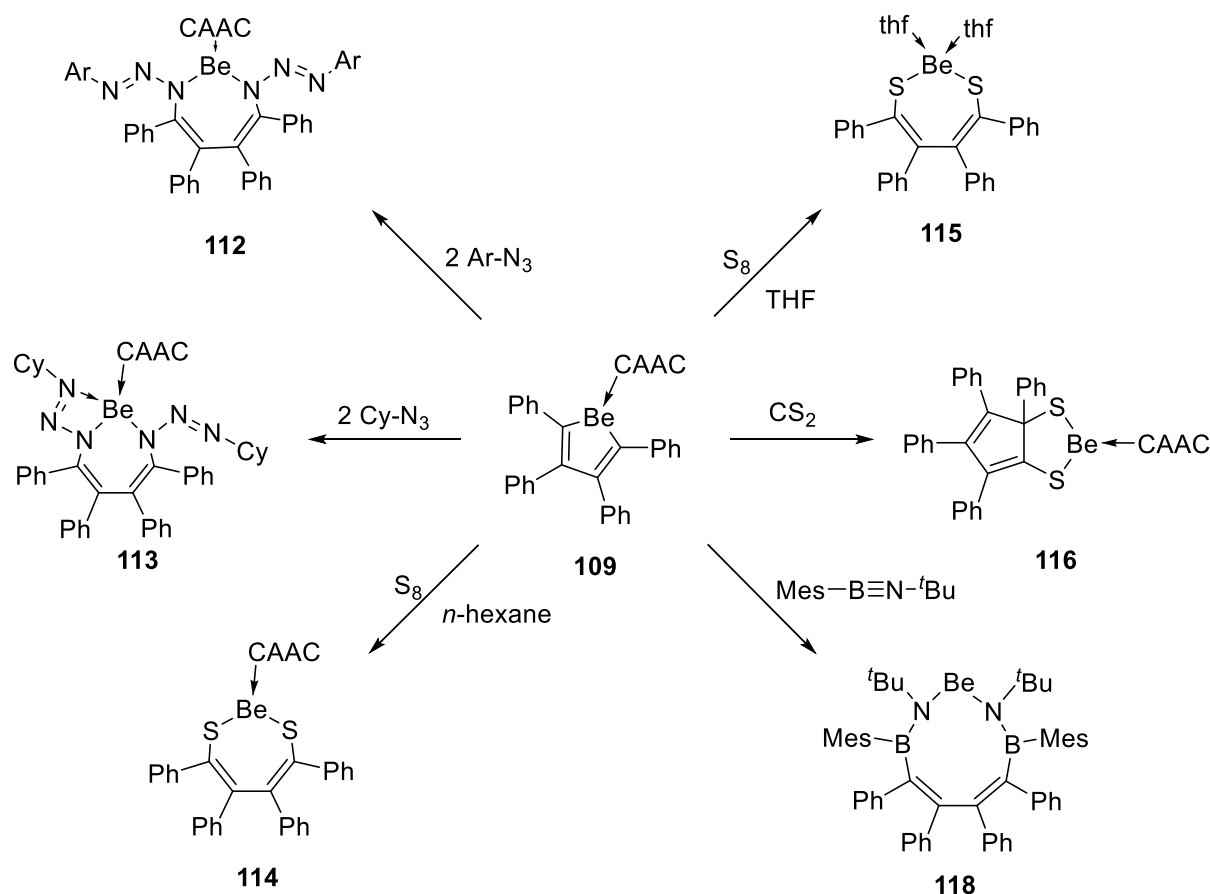


Schema 79 Reaktivität der Dibenzoberyllole gegenüber Haupt- und Nebengruppenhalogenidverbindungen (Cp* = Dekamethylcyclopentadienyl; COE= Cycloocten).

IV SUMMARY

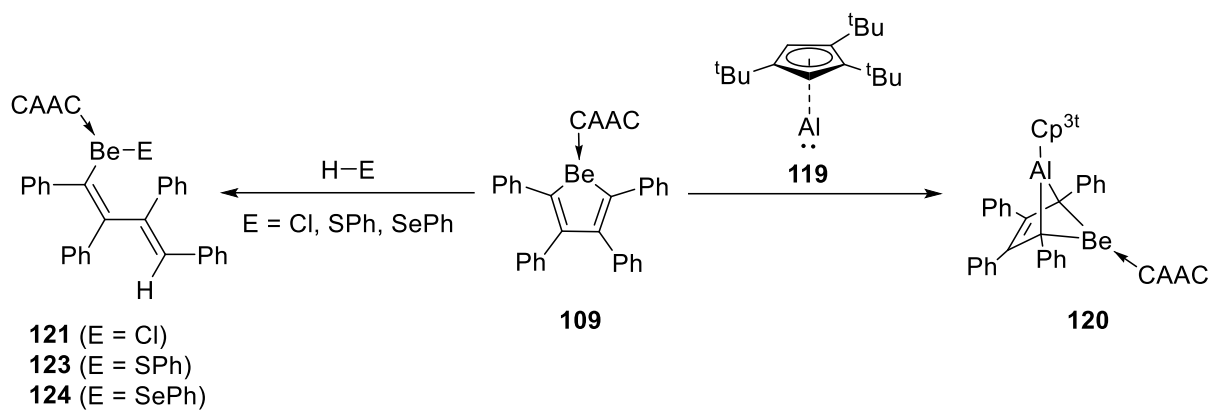
Four subjects are covered in this thesis. The first part focuses on the reactivity of the CAAC-substituted 2,3,4,5-tetraphenyl beryllole **109** towards typical substrates for ring-expansion reactions and cycloadditions. In the second part, the preparation of a new non-annulated beryllole is described, which possibly exhibits increased reactivity due to its modified backbone. In the third part, the compound class of dibenzoberylloles is made accessible for the first time. Their electronic properties and their thermal decomposition are elucidated, exemplified with the CAAC-substituted dibenzoberyllole **132**. In the last part, the reactivity of this new class of compounds towards Lewis bases, typical substrates for ring-expansion reactions and ring opening additions is investigated. Furthermore, the possibility of utilizing dibenzoberylloles as transfer agents for the biphenyl backbone are evaluated.

In the first section it is shown that beryllole **109** shows a completely different reaction behaviour than the structurally related substance class of boroles. Examples of the insertion of two different azides, elemental sulfur, carbon disulfide and an iminoborane are presented. By employing THF as a solvent in the reaction of the beryllole **109** with elemental sulfur, it is also possible to substitute the CAAC-ligand with the significantly less σ -donating THF-ligand (Scheme 1).



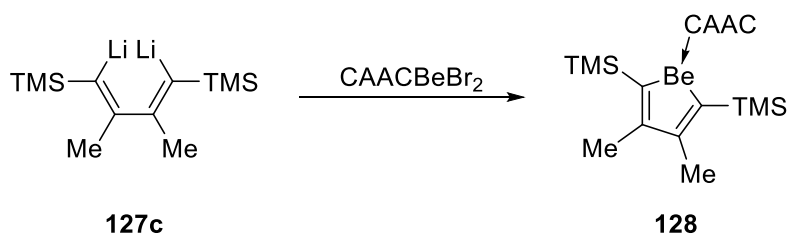
Scheme 1 Overview of the investigated insertion reactions of the beryllole **109** (Ar = 2,6-dibromo-4-methylphenylazide).

The study demonstrated that two different products can be formed when reacting beryllole **109** with azides that have varying degrees of steric demands. Furthermore, double insertions usually take place into both endocyclic Be–C bonds, except for the reactivity towards CS₂, whereby very rare examples of seven- and nine-membered beryllium-containing ring systems are synthesized. Moreover, an example of a cycloaddition of the beryllole **109** with alumylene **119** is realized. In addition to the structural characterization of this reaction product, quantum-chemical calculations reveal an interaction between the double bond of the former backbone with the beryllium center. This is only the second example of such a binding motif in the literature. Furthermore, it is shown that the beryllole **109** reacts with hydrochloric acid, a thiol and a selenole with ring-opening addition to a Be–C bond (Scheme 2).



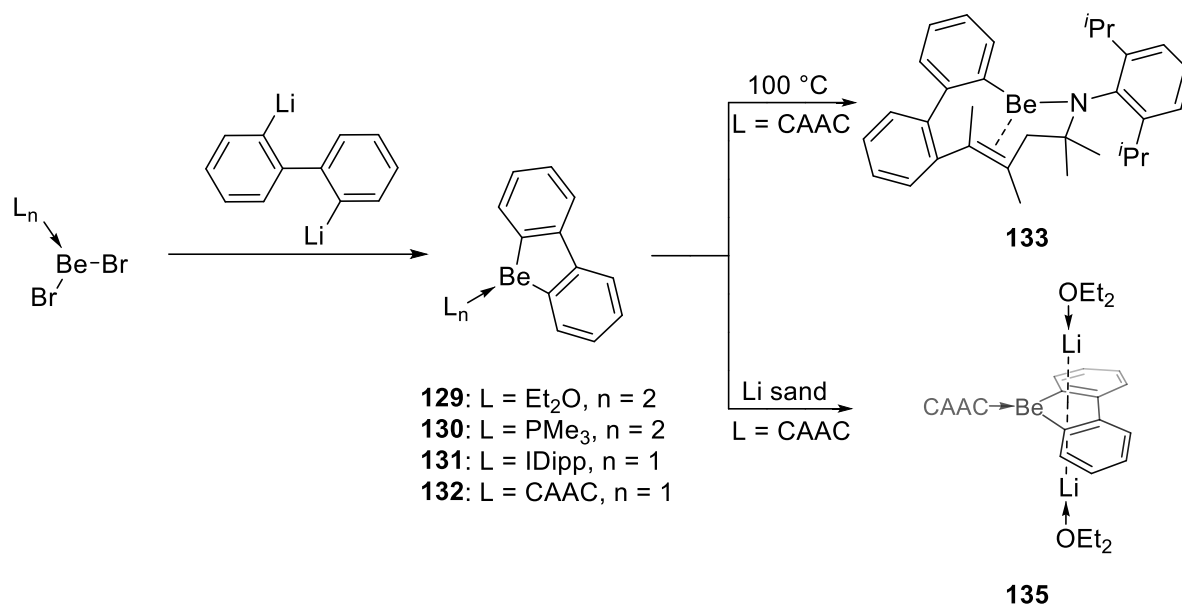
Scheme 2 Examples of the ring opening addition products and of a [4+1]-cycloaddition product of beryllole **109**.

In the second part of this work, the preparation of the new non-annulated beryllole **128** is described. This beryllole shows structural differences to **109** and should therefore exhibit a different reactivity compared to the reactivity of **109** (Scheme 3).



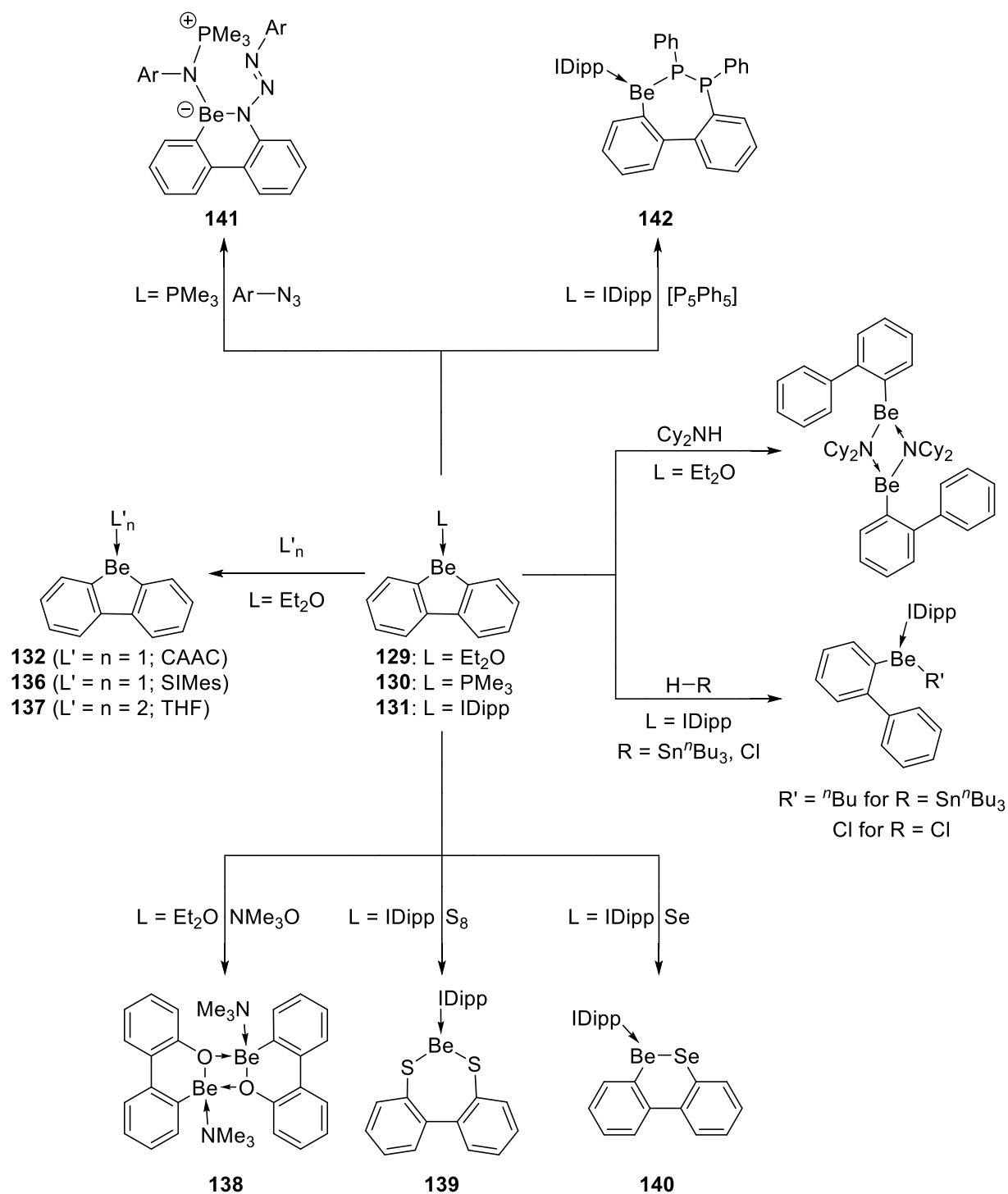
Scheme 3 Synthesis of the beryllole **128**.

In the third section, the compound class of the dibenzoberylloles is made accessible. Their reduction behavior and their thermal decomposition is investigated, as exemplified by the CAAC-substituted dibenzoberyllole **132** (Scheme 4).



Scheme 4 Synthesis of the first dibenzoberylloles, the decomposition of dibenzoberyllole **132** and its reduction.

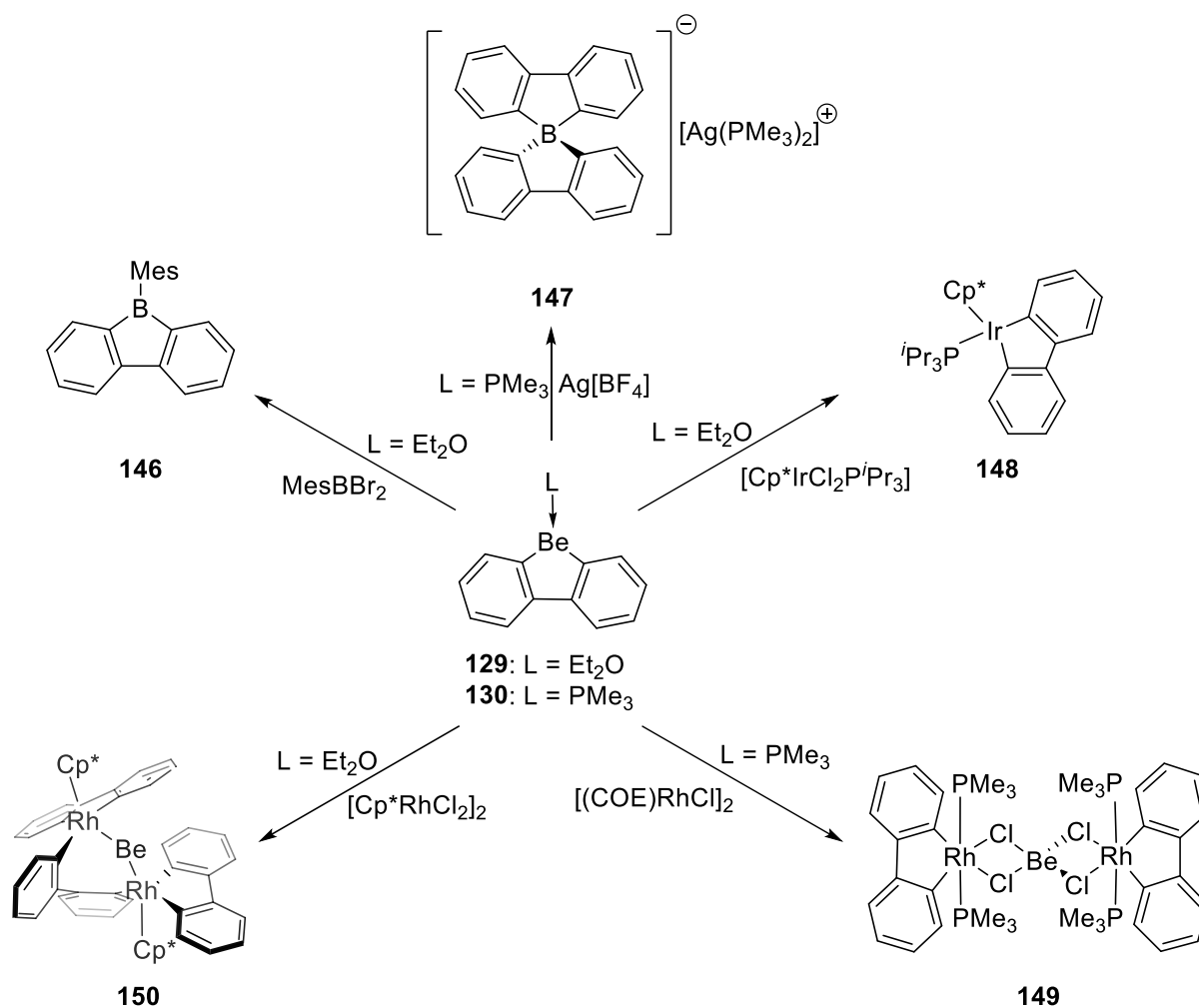
In the last part of this thesis, the reaction behavior of the dibenzoberylloles **129** - **131** is examined, whereby different reaction types like insertion reactions, the additions of Lewis bases and 1,2-additions by ring opening are observed (Scheme 5). A distinctive feature of these insertion reactions is that a beryllium-containing seven-membered ring is formed in case of both the sulfur insertion and the insertion of the [P₂Ph₂] fragment. Despite these examples, the reaction of **131** with elemental selenium leads to the formation of a six-membered heterocycle. This reactivity is comparable to the structurally-related compound class of the dibenzoboroles.



Scheme 5 Overview of insertion and Lewis-base-exchange reactions of the presented dibenzoberylloles (Ar = 1,2-dibromo-4-methylphenyl).

In addition, the reactivity of the dibenzoberylloles towards main-group halides and transition-metal halides is investigated. Here, the transfer of the biphenyl backbone, and most often an elimination of a beryllium dihalide occurs (Scheme 6). As a result, 9-beryllafluorenes can be

employed as suitable reagents for the synthesis of metalloles, as a potential alternative to the commonly-used transfer agents zirconoles.



Scheme 6 Reactivity of dibenzoberylloles towards main-group and transition-metal halides (Cp* = decamethylcyclopentadiene; COE = cyclooctene).

V EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden, soweit nicht anders beschrieben, alle Syntheseschritte unter einer Atmosphäre von getrocknetem Argon (Reinheitsstufe 5.0) unter Anwendung der gängigen Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln unter einer Atmosphäre von Argon getrocknet (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über NaK_{2.8}-Legierung, CH₂Cl₂ über P₂O₅, Et₂O und THF über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon und auf Molekularsieb (4 Å) destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden entgast, über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und unter Argon gelagert.

Für Photolyseexperimente wurde eine Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) der Firma *LOT-Oriel* mit einem Emissionsbereich von 210-600 nm verwendet.

2. Analytische Methoden

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der dargestellten Verbindungen wurden an NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt (*Avance 400*, *Avance 500*). Die chemische Verschiebung (δ) ist in ppm, bezogen auf den externen Standard, angegeben (Be(H₂O)₄²⁺ (Sulfatsalz): ⁹Be, [BF₃·OEt₂]: ¹¹B; 85% H₃PO₄: ³¹P; Cl₃CF: ¹⁹F, (CH₃)₂Se: ⁷⁷Se). Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K) aufgenommen. Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale wurden mit Hilfe zweidimensionaler ¹H,¹³C-Korrelationsspektroskopie (HSQC, HMBC) durchgeführt. Quartäre (C), tertiäre (CH), sekundäre (CH₂) und primäre Kohlenstoffatome wurden mit Hilfe von ¹³C-DEPT-135- bzw. 2D-¹H,¹³C-Korrelations-NMR-Spektren zugeordnet.

IR-Spektren wurden unter einer Atmosphäre von Argon in einer Glovebox mit einem *Bruker* Alpha Spektrometer mit Diamantkristall und Einzelreflektion ATR-System aufgenommen.

UV-Vis-Messungen wurden in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* oder *JASCO-V-630* oder *Mettler-Toledo UV5* Spektrometer durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden-Aufbau verwendet,

welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar verwendet und Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz eingesetzt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator, mithilfe eines *Bruker D8-Quest* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) oder auf einem *XtaLAB Synergy, Dualflex* Diffraktometer mit Hybrid Pixel Array Detektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von CuK α -Strahlung ($\lambda = 154.184$ pm) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugeordnet oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Manuskripten verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in KAPITEL VI entnommen werden.

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

Die Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*, teilweise unter Zugabe von Vanadiumpentoxid, gemessen.

3. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt: **109** (CAAC-substituiertes 2,3,4,5-Tetraphenylberyllol),^[146] **125a**,^[47] **125b**,^[48] **125c**,^[55] **126a**,^[47] **126b**,^[48] **126c**,^[55] **127a**,^[177] **127b**,^[177] **127c**,^[177] PMe₃,^[178] IDipp,^[179] CAAC,^[180]

^{181]} 2,2'-Dibrombiphenyl,^[182] 2,2'-Dilithiumbiphenyl,^[183] (Et₂O)₂BeBr₂,^[184] (PMe₃)₂BeI₂,^[185] IDipp-BeI₂,^[186] CAAC-BeI₂,^[158] *cyclo*-[P₅Ph₅],^[187] Cp*Ir(P^{*i*}Pr)₃Cl₂.^[188]

2,6-Dibrom-4-methylphenylazid, Cyclohexylazid, [Cp^{3t}Al(I)] (**119**), etherische HCl, [IDipp][BF₄], [CAAC][BF₄], SIMes, Lithiumsand, Mesityldibromboran und [(COE)RhCl]₂ wurden freundlicherweise von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt.

Elementarer Schwefel (S₈), CS₂, Thiphenol, Benzolselenol, Zirkonocendichlorid, ⁿBuLi, But-2-in, Hex-3-in, 1-(Trimethylsilyl)-propin, Iod, Me₃NO, graues Selen, Tri-*n*-butylstannan, Dicyclohexylamin, AgBF₄ und [Cp*RhCl₂]₂ wurden kommerziell erworben und in der erhaltenen Reinheit eingesetzt.

4. Synthese und Charakterisierungen

4.1 Nicht anellierte Beryllole

Darstellung des Azidinsertionsprodukts **112**

109 (150 mg, 230 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (3.0 mL) gelöst und 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid (134 mg, 461 μmol , 2.00 Äq.) wurde zu dieser Lösung hinzugegeben. Dadurch kam es zu einer Rotfärbung. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 x 1.0 mL) gewaschen und aus einer gesättigten Benzol Lösung umkristallisiert. Verbindung **112** konnte als gelber kristalliner Feststoff in moderaten Ausbeuten (56%, 158 mg, 128 μmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 7.44 (bs, 5H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 7.19 – 7.18 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 7.03 (dd, 2H, 3J = 7.93 Hz, 4J = 1.73 Hz, $\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 6.95 – 6.80 (m, 15H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 3.51 (sept, 1H, 3J = 6.56 Hz, CH_{iPr}), 2.46 (sept, 1H, 3J = 6.66 Hz, CH_{iPr}), 1.73 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-para}$), 1.70 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.58 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.44 (d, 3H, 3J = 6.56 Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.39 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 1.36 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 1.06 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.05 (d, 3H, 3J = 6.66 Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.99 – 0.96 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$ + $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 0.67 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (C_6D_6 , 56 MHz): δ = 19.1 ($\omega_{1/2} \approx 660$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 241.5 ($\text{C}_{\text{q-CAAC}}$ (HMBC)), 146.9 (C_{q}), 145.7 (C_{q}), 140.6 (C_{q}), 136.1 (C_{q}), 133.4 (C_{q}), 133.2 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 132.0 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 130.3 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 128.40 (C_{q}), 128.2 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 128.1 (C_{q}), 128.1 (C_{q}), 127.9 (C_{q}), 127.4 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 127.2 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 126.5 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 126.4 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 126.3 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 125.4 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 83.5 (C_{q}), 56.2 (C_{q}), 49.8 (CH_2), 30.9 (CH_3), 30.8 (CH_3), 30.2 (CH_3), 29.8 (CH), 28.6 (CH_3), 28.1 (CH), 27.4 (CH_3), 26.7 (CH_3), 24.1 (CH_3), 23.4 (CH_3), 19.7 (CH_3) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für $\text{C}_{62}\text{H}_{61}\text{BeBr}_4\text{N}_7$ ($\text{M}^+\text{+H}$): 1228.1838; gefunden: 1228.1776.

Darstellung des Azidinsertionsproduktes **113**

109 (70.0 mg, 108 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (3.0 mL) gelöst und Cyclohexylazid (26.9 mg, 215 μmol , 2.00 Äq.) wurde zu dieser Lösung hinzugegeben. Dadurch kam es zu einer Rotfärbung. Die Reaktionslösung wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 x 1.0 mL)

gewaschen. Bei Umkristallisierungsversuchen aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnten Einkristalle, welche für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet waren, erhalten werden.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 9.9$ ppm ($\omega_{1/2} \approx 460$ Hz).

Darstellung des Schwefelinsertionsproduktes **114**

109 (150 mg, 230 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in *n*-Hexan (30 mL) gelöst und elementarer Schwefel (14.8 mg, 57.6 μ mol, 0.25 Äq.) wurde zu dieser Lösung hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag zu blassgelb beobachtet werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der blassgelbe Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 x 1.0 mL) gewaschen und aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -30 °C umkristallisiert. Verbindung **114** konnte als gelber kristalliner Feststoff in moderaten Ausbeuten (44%, 102 mg, 102 μ mol) erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.40 - 7.37$ (m, 4H, CH_{aromatisch}), $7.11 - 7.10$ (m, 2H, CH_{aromatisch}), $7.07 - 7.04$ (m, 4H, CH_{aromatisch}), $7.00 - 6.98$ (m, 5H, CH_{aromatisch}), $6.96 - 6.95$ (m, 1H, CH_{aromatisch}), $6.95 - 6.92$ (m, 2H, CH_{aromatisch}), $6.92 - 6.91$ (m, 2H, CH_{aromatisch}), $6.90 - 6.89$ (m, 3H, CH_{aromatisch}), 2.87 (sept., 2H, $^3J = 6.82$ Hz, CH_{iPr}), 1.78 (s, 2H, CH_{2-CAAC}), 1.46 (s, 6H, CH_{3-CAAC}), 1.39 (d, 6H, $J^3 = 6.82$ Hz, CH_{3-iPr}), 1.19 (d, 6H, $^3J = 6.82$ Hz, CH_{3-iPr}), 0.98 (s, 6H, CH_{3-CAAC}) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 18.7$ ($\omega_{1/2} \approx 400$ Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 213.53$ (C_q-Carben), 147.86 (C_q), 140.11 (C_q), 139.31 (C_q), 137.13 (C_q), 134.88 (C_q), 133.77 (C_q), 131.30 (CH_{aromatisch}), 130.84 (CH_{aromatisch}), 129.65 (CH_{aromatisch}), 128.78 (CH_{aromatisch}), 127.60 (CH_{aromatisch}), 127.05 (CH_{aromatisch}), 126.98 (CH_{aromatisch}), 124.82 (CH_{aromatisch}), 68.21 (C_q-CAAC), 51.25 (CH_{2-CAAC}), 49.98 (C_q-CAAC), 31.65 (CH_{3-CAAC}), 29.64 (CH_{iPr}), 28.96 (CH_{3-iPr}), 27.01 (CH_{3-iPr}), 23.49 (CH_{3-CAAC}) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für C₄₈H₅₁BeNS₂: C 80.62, H 7.19, N 1.96, S 8.97; gefunden: C 79.07, H 7.47, N 2.06, S 10.24.

Darstellung des Schwefelinsertionsprodukts **115**

109 (40.0 mg, 61.5 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in THF (2.0 mL) gelöst und elementarer Schwefel (6.04 mg, 23.6 μ mol, 0.38 Äq.) wurde zu dieser Lösung hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag

von gelb zu blassgelb beobachtet werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der blassgelbe Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 x 1.0 mL) gewaschen und aus einer gesättigten DCM-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Verbindung **115** konnte als farbloser kristalliner Feststoff in guten Ausbeuten (79%, 28.0 mg, 49.0 μmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.30 - 7.27$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.25 - 7.21$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.08 - 7.03$ (m, 7H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.01 - 6.97$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $6.93 - 6.88$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $6.88 - 6.84$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 3.87 (bs, 8H, $\text{CH}_2\text{-THF}$), 1.73 (bs, 8H, $\text{CH}_2\text{-THF}$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 10.0$ ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 30$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 148.4$ ($\text{C}_{\text{q-aromatisch}}$), 144.2 ($\text{C}_{\text{q-aromatisch}}$), 142.3 ($\text{C}_{\text{q-aromatisch}}$), 139.8 ($\text{C}_{\text{q-aromatisch}}$), 130.8 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 130.2 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 127.3 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 127.3 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 125.4 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 125.4 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 25.5 ($\text{CH}_2\text{-THF}$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{BeO}_2\text{S}_2$: C 75.35, H 6.32, S 11.17; gefunden: C 74.77, H 7.61, S 13.19.

Darstellung des CS_2 -Insertionsproduktes **116**

109 (20.0 mg, 30.7 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Toluol (1.0 mL) gelöst und auf $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde CS_2 (154 μmol , 0.01 mL, 5.00 Äq.) zu dieser Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wodurch ein Farbumschlag von gelb zu dunkelrot beobachtet werden konnte. Nachdem die Reaktionslösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan (2 x 0.5 mL) gewaschen und aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert. Verbindung **116** konnte als roter kristalliner Feststoff in exzellenten Ausbeuten (95%, 21.2 mg, 29.2 μmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 8.09 - 8.06$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.65 - 7.62$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-Dipp-meta}}$), $7.62 - 7.56$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.12 - 7.14$ (m, 5H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.07 - 7.02$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $7.01 - 6.96$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 6.93 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $6.92 - 6.90$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $6.90 - 6.89$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $6.88 - 6.87$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), $6.85 - 6.82$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 6.79 (tt, 1H, $^3J = 7.38$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz $\text{CH}_{\text{aromatisch-Dipp-para}}$), 2.45 (sept., 2H, $^3J = 6.73$ Hz, CH_{iPr}), 1.39 (d, 3H, $^3J = 6.73$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.26 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.21 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 1.20 (d, 3H, $^3J = 6.73$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.00 (d, 3H, $^3J = 6.73$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.95 (d, 3H, $^3J = 6.73$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 0.74 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 0.72 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 22.8$ ($\omega_{1/2} \approx 370$ Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): $\delta = 239.3$ (C_q-Carben), 161.8 (C_q-aromatisch), 149.5 (C_q-aromatisch-Dipp), 145.0 (C_q-aromatisch-Dipp), 145.0 (C_q-aromatisch), 144.6 (C_q-aromatisch), 138.0 (C_q-aromatisch), 137.9 (C_q-aromatisch), 137.6 (C_q-aromatisch), 137.2 (C_q-aromatisch) (C_q-aromatisch) (C_q-aromatisch), 133.2 (C_q-aromatisch), 131.0 (CH_{aromatisch}), 130.7 (CH_{aromatisch}), 130.6 (CH_{aromatisch}-Dipp-meta), 130.5 (CH_{aromatisch}), 127.5 (CH_{aromatisch}), 126.4 (CH_{aromatisch}), 126.1 (CH_{aromatisch}-Dipp-para), 125.9 (CH_{aromatisch}), 125.8 (CH_{aromatisch}), 125.8 (CH_{aromatisch}), 125.5 (CH_{aromatisch}), 82.1 (C_q-CAAC-CH₃), 77.9 (C_q-CAAC-CH₃), 54.3 (CH₂-CAAC), 50.0 (CH₂-CAAC), 29.3 (CH_{iPr}), 29.0 (CH_{iPr}), 28.7 (CH_{CAAC-CH₃}), 28.2 (CH_{CAAC-CH₃}), 28.2 (CH_{CAAC-CH₃}), 27.7 (CH_{CAAC-CH₃}), 26.8 (CH_{3-iPr}), 26.7 (CH_{iPr-CH₃}), 24.4 (CH_{3-iPr}), 24.4 (CH_{3-iPr}) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₄₉H₅₁BeNS₂ (M⁺): 726.3579; gefunden: 726.3569.

Darstellung des Iminoboraninsertionsprodukts **118**

109 (200 mg, 307 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Toluol (5.0 mL) gelöst und auf -77 °C gekühlt. Anschließend wurde [MesBNtBu] **117** (185 mg, 922 μ mol, 0.84 M, 3.00 Äq.) zu dieser Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde eine weitere Stunde bei -77 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt, wodurch ein Farbumschlag von gelb zu grün beobachtet werden konnte. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der grüne Rückstand wurde mit Hexamethyldisiloxan (3 x 8.0 mL) gewaschen und aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -30 °C umkristallisiert. Verbindung **118** konnte als farbloser kristalliner Feststoff in geringen Ausbeuten (20%, 48.0 mg, 62.5 μ mol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): $\delta = 7.84$ (dd, 4H, ³J = 8.50 Hz, ⁴J = 1.14 Hz, CH_{Ph}), 7.69 (bs, 2H, CH_{Ph}), 7.16 (bs, 2H, CH_{Ph}), 7.06 (bs, 2H, CH_{Ph}), 6.99 (dd, 4H, ³J = 8.14 Hz, ³J = 7.55 Hz, CH_{Ph}), 6.86 – 6.83 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.79 (bs, 2H, CH_{Ph}), 6.70 – 6.68 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.60 (bs, 2H, CH_{Mes}), 6.43 (bs, 2H, CH_{Mes}), 2.56 (s, 6H, CH_{3-Mes}), 1.93 (s, 6H, CH_{3-Mes}), 1.57 (s, 18H, CH_{3-tBu}), 1.31 (s, 6H, CH_{3-Mes}) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 10.9$ ($\omega_{1/2} \approx 1200$ Hz).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 41.3$ ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): $\delta = 149.6$ (C_q), 145.7 (C_q), 143.8 (C_{q-Ph}), 138.9 (C_{q-Mes}), 138.1 (C_{q-Mes}), 136.0 (C_{q-Ph}), 133.2 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 127.5 (CH_{Ph}), 127.2 (CH_{Mes}),

126.6 (CH_{Mes}), 126.0 (CH_{Ph}), 53.2 (C_{q-tBu}), 33.4 (CH_{3-tBu}), 25.8 (CH_{3-Mes}), 22.1 (CH_{3-Mes}), 21.0 (CH_{3-Mes}) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für C₅₄H₆₀BeB₂N₂ (M⁺): 767.5059; gefunden: 767.5041.

Darstellung des Cycloadditionsproduktes **120**

[Cp^{3t}Al(I)] **119** (70.0 mg, 289 μmol, 1.00 Äq.) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **109** (175 mg, 289 μmol, 1.00 Äq.) in *n*-Pentan (30 mL) bei -77 °C zugegeben. Durch die Zugabe konnte ein Farbumschlag zu dunkelgrün beobachtet werden. Nachdem die Reaktionslösung eine weitere Stunde bei -77 °C gerührt wurde, wurde diese auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der verbleibende grüne Feststoff wurde mit Hexamethyldisiloxan (3 x 8.0 mL) gewaschen. Verbindung **120** konnte als grüner Feststoff (62%, 151 mg, 289 μmol) in guten Ausbeuten isoliert werden. Einkristalle für die Röntgendiffraktionsanalyse konnten durch Umkristallisierung aus einer gesättigten Toluol/*n*-Pentan-Lösung erhalten werden.

¹H-NMR(C₆D₆, 500 MHz) δ = 7.10 – 7.00 (m, 12H, CH_{aromatisch}), 6.95 – 6.90 (m, 4H, CH_{aromatisch}), 6.90 – 6.86 (m, 5H, CH_{aromatisch}), 6.82 – 6.80 (m, 2H, CH_{aromatisch}), 6.63 (bs, 2H, CpH), 2.51 (sept, 2H, CH_{iPr}), 1.67 (s, 9H, CH_{3-CAAC}), 1.44 (m, 24H, CH_{3-CAAC} + Cp^tBuH), 1.31 (s, 2H, CH_{2-CAAC}), 0.91 (s, 6H, CH_{3-CAAC}), 0.89 – 0.86 (m, 12H, CH_{3-iPr}) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz) δ = -9.9 (ω_{1/2} ≈ 90 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz) δ = 254.60 (C_{q-Carben} (HMBC)), 149.18 (C_q), 145.66 (C_q), 141.61 (C_q), 138.14 (C_q), 137.89 (C_q), 133.30 (CpCH), 129.90 (CH_{aromatisch}), 129.33 (CH_{aromatisch}), 128.35 (CH_{aromatisch}), 126.46 (CH_{aromatisch}), 125.92 (CH_{aromatisch}), 125.70 (CH_{aromatisch}), 124.27 (CH_{aromatisch}), 119.31 (CH_{aromatisch}), 115.96 (C_q), 114.76 (C_q), 112.46 (CH_{aromatisch}), 81.29 (C_q), 72.74 (C_q), 63.38 (C_q), 58.46 (C_q), 53.39 (CH_{2-CAAC}), 34.44 (C_q), 33.83 (CH₃), 32.28 (CH_{3-CAAC}), 30.63 (CH_{3-CAAC}), 28.70 (CH_{iPr}), 26.82 (CH_{3-iPr}), 24.94 (CH_{3-iPr}), 23.62 (^tBu-CH₃) ppm.

UV-Vis (Toluol): λ_{max} = 395 nm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für C₆₅H₇₉BeAlN: C 85.76, H 8.75, N 1.54; gefunden: C 85.71, H 9.24, N 1.55.

Darstellung des 1,2-Additionsprodukts **121**

109 (40.0 mg, 61.5 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Toluol (1.0 mL) gelöst und auf $-77\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (2.24 mg, 61.5 μmol , 143 mM, 1.00 Äq.) zu dieser Lösung hinzugegeben, wodurch ein farbloser Feststoff ausgefallen ist. Die Suspension wurde für eine weitere Stunde bei $-77\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der farblose Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 2.0 mL) gewaschen. Durch fraktionierende Kristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung konnten farblose Einkristalle von Verbindung **121** erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert wurden.

^9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz) $\delta = 10.9$ ($\omega_{1/2} \approx 60$ Hz), 7.8 ($\omega_{1/2} \approx 25$ Hz) [CAACBeCl_2] ppm.

Darstellung des 1,2-Additionsprodukts **123**

109 (100 mg, 154 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und Thiophenol (16.9 mg, 154 μmol , 15.8 μL , 1.00 Äq.) wurde zu dieser Lösung hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung eine weitere Stunde gerührt wurde, konnte eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der farblose Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 1.0 mL) gewaschen und aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert. Verbindung **123** konnte als farbloser kristalliner Feststoff in sehr guten Ausbeuten (86%, 101.0 mg, 133 μmol) erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 7.73$ (bd, 3H, $^3J = 7.39$ Hz, $\text{CH}_{\text{vinyl}} + \text{CH}_{\text{Ph}}$), 7.39 (d, 2H, $^3J = 7.38$ Hz, CH_{Ph}), 7.28 (d, 2H, $^3J = 7.40$ Hz, CH_{Ph}), 7.24 (t, 1H, $^3J = 7.76$ Hz, $\text{CH}_{\text{para-Dipp}}$), $7.15 - 7.14$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), $7.13 - 7.08$ (m, 4H, CH_{Ph}), $7.04 - 6.99$ (m, 2H, CH_{Ph}), $6.99 - 6.93$ (m, 4H, CH_{Ph}), $6.83 - 6.77$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{S-Ph}}$), 6.74 (bt, 2H, $^3J = 7.58$ Hz, CH_{Ph}), 6.64 (tt, 1H, $^3J = 7.36$ Hz, $^4J = 1.27$ Hz, $\text{CH}_{\text{para-S-Ph}}$), 6.18 (bs, 2H, CH_{Ph}), 3.20 (sept., 1H, $^3J = 6.45$ Hz, CH_{iPr1}), 2.86 (sept., 1H, $^3J = 6.66$ Hz, CH_{iPr2}), 1.70 (d, 3H, $^3J = 6.66$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr2}}$), 1.58 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{-CAAC}}$), $1.43 - 1.36$ (m, 7H, $\text{CH}_2\text{-CAAC} + \text{CH}_3\text{-CAAC} + \text{CH}_{3\text{-iPr1}}$), 1.33 (d, 1H, $^2J = 12.89$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 1.17 (d, 3H, $^3J = 6.66$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr2}}$), 1.11 (d, 3H, $^3J = 6.45$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr1}}$), 0.97 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 0.77 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$) ppm.

^9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 18.0$ ($\omega_{1/2} \approx 580$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 249.3$ ($\text{C}_{\text{q-Carben}}$), 163.6 ($\text{C}_{\text{q-Rückgrat}}$), 150.7 ($\text{C}_{\text{q-Rückgrat}}$), 150.4 ($\text{C}_{\text{q-Rückgrat}}$), 149.3 ($\text{C}_{\text{q-Rückgrat}}$), 146.3 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 145.8 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 143.5 ($\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 142.1 ($\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 141.2 ($\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 138.5 ($\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 134.9 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 134.3 (CH_{Ph}), 131.7 (CH_{Ph}), 131.2 (CH_{Ph}), 130.6 (CH_{Ph}), 128.2

(CH_{vinyli}), 128.0 (CH_{Ph}), 127.9 (CH_{Ph}), 127.4 (CH_{Ph}), 127.1 (CH_{Ph}), 127.0 (CH_{meta-Dipp}), 126.8 (CH_{Ph}), 126.7 (CH_{Ph}), 125.7 (CH_{para-Dipp}), 125.1 (CH_{Ph}), 124.0 (CH_{Ph}), 123.3 (CH_{Ph}), 82.0 (C_q-CAAC), 56.4 (C_q-CAAC), 51.2 (CH₂-CAAC), 30.8 (CH₃-CAAC), 30.5 (CH₃-CAAC), 29.6 (CH_{iPr1}), 29.3 (CH_{iPr2}), 29.1 (CH₃-CAAC), 28.2 (CH_{3-iPr1}), 27.4 (CH_{3-iPr2}), 27.2 (CH₃-CAAC), 25.5 (CH_{3-iPr1}), 23.7 (CH_{3-iPr2}) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für C₅₄H₅₇BeNS: C 85.21, H 7.55, N 1.18, S 4.21; gefunden: C 84.84, H 7.82, N 1.88, S 4.16.

Darstellung des 1,2-Additionsprodukts **124**

109 (158 mg, 243 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und Phenylselenol (38.1 mg, 243 μ mol, 25.8 μ L, 1.00 Äq.) wurde zu dieser Lösung hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung eine weitere Stunde gerührt wurde, konnte eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der farblose Rückstand wurde mit *n*-Pentan (4 x 10 mL) gewaschen und aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert. Verbindung **124** konnte als farbloser kristalliner Feststoff in moderaten Ausbeuten (40%, 77.6 mg, 96.0 μ mol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 7.99 (bs, 1H, CH_{allyl}), 7.89 (d, 2H, ³J = 7.27 Hz, CH_{Ph}), 7.44 (bd, 2H, ³J = 6.07 Hz, CH_{Ph}), 7.31 (d, 2H, ³J = 7.43 Hz, CH_{Ph}), 7.22 (t, 1H, ³J = 7.75 Hz, CH_{para-Dipp}), 7.15 – 7.12 (m, 2H, CH_{meta-Dipp}), 7.11 – 7.07 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.03 – 7.00 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.97 (t, 4H, ³J = 8.34 Hz, CH_{Ph}), 6.83 – 6.76 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.68 (bt, 2H, ³J = 7.27 Hz, CH_{Ph}), 6.64 (t, 1H, ³J = 7.36 Hz, CH_{para-Se-Ph}), 6.07 (bs, 2H, CH_{Ph}), 3.18 (bs, 1H, CH_{iPr1}), 2.84 (sept., 1H, ³J = 6.70 Hz, CH_{iPr2}), 1.70 (bs, 3H, CH_{3-iPr2}), 1.57 (s, 3H, CH₃-CAAC), 1.40 – 1.39 (m, 7H, CH₃-CAAC + CH_{3-iPr1} + CH₂-CAAC), 1.29 (d, 1H, ²J = 12.9 Hz, CH₂-CAAC), 1.16 (d, 3H, ³J = 6.70 Hz, CH_{3-iPr2}), 1.11 (d, 2H, ³J = 6.58 Hz, CH_{3-iPr1}), 0.95 (s, 3H, CH₃-CAAC), 0.76 (s, 3H, CH₃-CAAC) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): δ = 20.6 ($\omega_{1/2}$ \approx 820 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 249.2 (C_q-Carben), 163.9 (C_q-Rückgrat), 150.4 (C_q-Rückgrat), 148.7 (C_q-Rückgrat), 146.1 (C_q-Rückgrat), 145.8 (C_q-Dipp), 143.5 (C_q-Ph), 141.4 (C_q-Ph), 138.5 (C_q-Ph), 136.5 (CH_{Ph}), 134.9 (C_q-Dipp), 134.0 (C_q-Ph), 131.6 (CH_{Ph}), 131.1 (CH_{Ph}), 131.0 (CH_{Ph}), 130.6 (CH_{para-Dipp}), 130.2 (CH_{Ph}), 130.0 (CH_{Ph}), 128.4 (CH_{Ph}), 127.3 (CH_{Ph}), 127.1 (CH_{Ph}), 127.1 (CH_{Ph}), 126.8 (CH_{Ph}), 126.8 (CH_{Ph}), 125.8 (CH_{Dipp-meta}), 125.1 (CH_{Ph}), 124.7 (CH_{Ph}), 123.2 (CH_{Ph}), 82.0 (C_q-CAAC), 56.0 (C_q-CAAC), 51.2 (CH₂-CAAC), 30.8 (CH₃-CAAC), 30.6 (CH₃-CAAC), 29.6 (CH_{iPr2}), 29.3 (CH_{3-iPr1}), 29.2 (CH_{iPr1}), 28.6 (CH₃-CAAC), 27.5 (CH_{3-iPr2}), 27.2 (CH₃-CAAC), 25.6 (CH_{3-iPr1}), 23.7 (CH_{3-iPr2}) ppm.

^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 95 MHz): $\delta = 142.2$ ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{54}\text{H}_{57}\text{BeNSe}$: C 80.27, H 7.11, N 1.73; gefunden: C 79.59, H 7.28, N 1.67.

Darstellung des nicht-anellierten Beryllols **128**

CAACBeBr_2 (300 mg, 660 μmol , 1.00 Äq.) und **127c** (173 mg, 726 μmol , 1.10 Äq.) wurde in *n*-Hexan (40 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf -77 °C gekühlt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und weitere drei Tage gerührt. Dadurch konnte ein Farbumschlag von farblos zu gelb, sowie die Ausbildung eines Niederschlags beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Pentan (4 x 20 mL) gewaschen und aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert. Verbindung **128** konnte als gelber kristalliner Feststoff in guten Ausbeuten (76%, 260 mg, 502 μmol) erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 7.06$ (t, 1H, $^3J = 7.69$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromatisch-Dipp-para}}$), 6.97 (d, 2H, $^3J = 7.69$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromatisch-Dipp-meta}}$), 2.95 (sept., 2H, $^3J = 6.85$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.31 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Rückgrat}$), 1.44 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 1.42 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.24 (d, 6H, $^3J = 6.85$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.13 (d, 6H, $^3J = 6.85$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 0.90 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 21.2$ ($\omega_{1/2} \approx 310$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 255.7$ ($\text{C}_{\text{q-Carben}}$), 170.7 ($\text{C}_{\text{qCH}_3\text{-Rückgrat}}$), 159.7 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 145.7 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 134.0 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 129.8 ($\text{CH}_{\text{aromatisch-Dipp-para}}$), 125.5 ($\text{CH}_{\text{aromatisch-Dipp-meta}}$), 82.2 ($\text{C}_{\text{q-CAAC}}$), 56.8 ($\text{C}_{\text{q-CAAC}}$), 49.2 ($\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 30.5 ($\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 29.2 ($\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 28.8 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 28.3 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 24.5 ($\text{CH}_3\text{-Rückgrat}$), 23.3 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 4.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

4.2 Anellierte Beryllole

Darstellung von **129**

2,2'-Dilithiumbiphenyl (62.8 mg, 378 μmol , 1.20 Äq.) and $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BeBr}_2$ (100 mg, 315 μmol , 1.00 Äq.) wurden in Toluol (50 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Die Suspension wurde anschließend filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Der beige Rückstand wurde mit Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen um **129** als farblosen Feststoff (58%, 43.0 mg, 183 μmol) in guten Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 8.07$ (d, 2H, $^3J = 6.96$ Hz, CH_{alpha}), 7.10 (d, 2H, $^3J = 7.63$ Hz, CH_{alpha}), 7.30 (t, 2H, $^3J = 7.63$ Hz, CH_{beta}), 7.16 (t, 2H, $^3J = 6.96$ Hz, CH_{beta}), 6.38 (q, 4H, $^3J = 6.95$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Diethylether}$), 0.61 (t, 6H, $^3J = 6.95$ Hz, $\text{CH}_3\text{-Diethylether}$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 10.8$ ($\omega_{1/2} \approx 120$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 158.4$ ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$) 156.4 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 142.5 (CH_{alpha}), 128.5 (CH_{beta}), 125.3 (CH_{beta}), 121.4 (CH_{alpha}), 67.4 ($\text{CH}_2\text{-Diethylether}$), 13.0 ($\text{CH}_3\text{-Diethylether}$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BeO}$: C 81.66, H 7.71; gefunden: C 80.54, H 7.61.

Darstellung von **130**

2,2'-Dilithiumbiphenyl (2.00 g, 12.0 mmol, 1.20 Äq.) und $(\text{PMe}_3)_2\text{BeI}_2$ (4.16 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wurden in Toluol (150 mL) gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wodurch sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Suspension wurde anschließend filtriert und der farblose Rückstand wurde mit Dichlormethan (3 x 60 mL) extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Dadurch konnte **130** als farbloser kristalliner Feststoff (31%, 743 mg, 3.13 mmol) in schlechten Ausbeuten erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, -60 °C): $\delta = 8.26$ (dd, 1H, $^3J = 7.24$ Hz, $^4J = 1.07$ Hz, CH_{alpha}), 7.78 (dd, 1H, $^3J = 6.83$ Hz, $^4J = 1.23$ Hz, CH_{alpha}), 7.71 (dd, 2H, $^3J = 6.40$ Hz, CH_{beta}), 7.35 (dd, 1H, $^3J = 7.24$ Hz, CH_{beta}), 7.20 – 7.09 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{beta}} + 2\text{CH}_{\text{alpha}}$), 0.32 (d, 9H, $^3J_{\text{H-P}} = 7.52$ Hz, PMe_3) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 8.25$ (d, $^1J = 27.84$ Hz) ($\omega_{1/2} \approx 100$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 160 MHz): $\delta = -38.4$ (d, $^1J = 43.96$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 167.8$ ($2 \times \text{C}_q$ (HMBC)), 161.4 ($\text{C}_q\text{-BiPh}$), 153.2 ($\text{C}_q\text{-BiPh}$), 146.4 (CH_{alpha}), 138.2 (CH_{alpha}), 129.5 (CH_{beta}), 125.3 (CH_{beta}), 125.1 (CH_{beta}), 123.7 (CH_{beta}), 121.9 (CH_{alpha}), 119.5 (CH_{alpha}), 9.23 (d, PCH_3 , $J^1 = 21.20$ Hz) ppm.

HRMS(LIFDI): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BeP}$ (M^+): 474.2374; gefunden: 474.2367.

Darstellung von **131**

2,2'-Dilithiumbiphenyl (1.48 g, 8.88 mmol, 1.10 Äq.) und IDipp- BeI_2 (5.26 g, 8.07 mmol, 1.00 Äq.) wurden in Toluol (60 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags und ein Farbumschlag von farblos zu orange beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der verbleibende orange Rückstand wurde mit heißem *n*-Hexan (3 x 20 mL) gewaschen, um **131** als beigen Feststoff (43%, 1.92 g, 3.49 mmol) in moderaten Ausbeuten zu erhalten.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.59$ (t, 2H, $^3J = 7.84$ Hz, $\text{CH}_{\text{Dipp-para}}$), 7.38 (d, 4H, $^3J = 7.84$ Hz, $\text{CH}_{\text{Dipp-meta}}$), 7.33 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{NHC-Rückgrat}}$), 7.30 (d, 2H, $^3J = 7.59$ Hz, CH_{alpha}), 6.85 (dt, 2H, $^3J = 7.59$ Hz, $^4J = 1.41$ Hz CH_{beta}), 6.52 (dt, 2H, $^3J = 7.08$ Hz, $^4J = 1.02$ Hz CH_{beta}), 5.68 (bd, 2H, $^3J = 7.08$ Hz, CH_{alpha}), 2.76 (sept., 4H, $^3J = 6.86$ Hz, CH_{iPr}), 1.23 (d, 12H, $^3J = 6.86$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 1.09 (d, 12H, $^3J = 6.86$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$) ppm.

^9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 23.0$ ($\omega_{\frac{1}{2}} \approx 380$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 205.2$ ($\text{C}_q\text{-Carben}$ (HMBC)), 176.2 ($\text{C}_q\text{-Dipp}$), 158.4 ($\text{C}_q\text{-BiPh}$), 158.0 ($\text{C}_q\text{-BiPh}$), 145.9 ($\text{C}_q\text{-Dipp}$), 137.2 (CH_{beta}), 135.6 (CH_{alpha}), 130.9 ($\text{CH}_{\text{Dipp-para}}$), 126.8 (CH_{beta}), 125.5 ($\text{CH}_{\text{NHC-backbone}}$), 125.0 ($\text{CH}_{\text{Dipp-meta}}$), 118.1 (CH_{alpha}), 29.2 (CH_{iPr}), 24.6 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 23.9 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$) ppm.

HRMS(LIFDI): berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BeN}_2$ (M^+): 549.3621; gefunden 549.3612.

Darstellung von **132**

2,2'-Dilithiumbiphenyl (66.6 mg, 401 μmol , 1.10 Äq.) und CAAC- BeI_2 (200 mg, 365 μmol , 1.00 Äq.) wurden in Benzol (20 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Der resultierende farblose Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 10 mL)

gewaschen und anschließend aus einer gesättigten DCM-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert um **132** als farblosen kristallinen Feststoff (7%, 11.4 mg, 25.5 μmol) in schlechten Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.49$ (d, 2H, $^3J = 7.76$ Hz, CH_{Dipp}), 7.43 (d, 1H, $^3J = 7.76$ Hz, CH_{Dipp}), 7.40 (d, 2H, $^3J = 6.50$ Hz, CH_{alpha}), 7.37 (d, 2H, $^3J = 7.60$ Hz, CH_{alpha}), 7.06 (td, 2H, $^3J = 7.46$ Hz, $^4J = 1.47$ Hz, CH_{beta}), 7.06 (td, 2H, $^3J = 6.80$ Hz, $^4J = 1.05$ Hz, CH_{beta}), 3.14 (sept., 2H, $^3J = 6.65$ Hz, CH_{iPr}), 2.18 (s, 2H, CH_2), 1.65 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.49 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 1.44 (d, 6H, $^3J = 6.65$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.19 (d, 6H, $^3J = 6.65$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 23.6$ ($\omega_{1/2} \approx 320$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 251.2$ ($\text{C}_{\text{q-carben}}$), 160.6 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 158.2 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 146.0 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 138.0 (CH_{beta}), 133.5 ($\text{C}_{\text{q-Dipp}}$), 130.0 ($\text{CH}_{\text{para-Dipp}}$), 127.3 (CH_{beta}), 125.6 (CH_{beta}), 125.4 (CH_{alpha}), 118.7 ($\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 83.3 ($\text{C}_{\text{q-CAAC}}$), 55.5 ($\text{C}_{\text{q-CAAC}}$), 50.8 ($\text{CH}_2\text{-CAAC}$), 29.6 ($\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 29.5 ($\text{CH}_3\text{-CAAC}$), 29.1 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$), 28.8 (CH_{iPr}), 23.8 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{BeN}$: C 86.05, H 8.80, N 3.14; gefunden: C 85.14, H 9.02, N 3.06.

Thermische Zersetzungsreaktion von **132**

132 (20.0 mg, 44.8 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Toluol (1 mL) gelöst und auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für vier Wochen erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der resultierende farblose Rückstand wurde anschließend mit *n*-Hexan (3 x 1 mL) extrahiert. Dadurch konnte **133** als farbloser Feststoff (98 %, 20.3 mg, 44.0 μmol) in exzellenten Ausbeuten erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 7.78$ (d, 1H, $^3J = 8.00$ Hz, CH_{alpha}), 7.70 (d, 1H, $^3J = 8.00$ Hz, CH_{alpha}), 7.34 (t, 1H, $^3J = 4.82$ Hz, $\text{CH}_{\text{para-Dipp}}$), 7.31 (d, 2H, $^3J = 4.82$ Hz, $\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 7.19 – 7.18 (m, 1H, CH_{alpha}), 7.15 (d, 1H, $^4J = 1.82$ Hz, CH_{alpha}), 7.07 (dt, 1H, $^3J = 7.51$ Hz, $^4J = 1.25$ Hz, CH_{beta}), 6.92 (dt, 1H, $^3J = 7.20$ Hz, $^4J = 1.08$ Hz, CH_{beta}), 6.87 (dd, 1H, $^3J = 7.20$ Hz, $^4J = 1.82$ Hz, CH_{beta}), 6.64 (dd, 1H, $^3J = 7.51$ Hz, $^4J = 1.52$ Hz, CH_{beta}), 3.87 – 3.76 (m, 2H, CH_{iPr}), 3.02 (d, 1H, $^3J = 12.75$ Hz, CH_2), 2.12 (d, 1H, $^3J = 12.75$ Hz, CH_2), 2.06 (d, 3H, $^4J = 1.20$ Hz, CH_3), 1.39 (d, 3H, $^3J = 6.90$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.34 (d, 3H, $^3J = 6.90$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.15 – 1.13 (m, 6H, $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{-iPr}$), 1.11 (d, 3H, $^3J = 6.82$ Hz, $\text{CH}_3\text{-iPr}$) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 14.3$ ($\omega_{1/2} \approx 360$ Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125 MHz): $\delta = 149.5$ (C_q-Dipp), 149.1 (C_q-Dipp), 148.8 (C_q-BiPh), 144.9 (C_q-BiPh), 144.4 (C_q-Alken), 143.9 (C_q-BiPh), 143.3 (C_q-Alken), 141.1 (CH_{beta}), 138.1 (C_q-BiPh), 129.4 (CH_{alpha}), 129.1 (CH_{beta}), 128.9 (CH_{alpha}), 128.7 (CH_{alpha}), 126.6 (CH_{beta}), 126.4 (CH_{alpha}), 126.1 (CH_{beta}), 125.7 (CH_{meta}-Dipp), 124.6 (CH_{meta}-Dipp), 124.2 (CH_{para}-Dipp), 67.6 (C_q), 49.1 (2 x CH₂), 32.3 (CH₃), 31.2 (CH₃), 28.9 (CH_{iPr}), 28.2 (CH_{iPr}), 26.3 (CH_{3-iPr}), 25.9 (CH_{3-iPr}), 24.3 (CH_{3-iPr}), 23.9 (CH_{3-iPr}), 22.9 (CH₃), 22.1 (CH₃) ppm.

HRMS(LIFDI): berechnet für C₃₂H₄₀BeN (M⁺_{-CH₃}): 447.3232; gefunden 447.3223.

Reduktion von **131**

131 (150.0 mg, 273 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Diethylether (3 mL) gelöst und Lithiumsand (4.17 mg, 600 μ mol, 2.20 Äq.) wurde hinzugegeben. Nachdem die Suspension 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag nach violett beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Durch Umkristallisierungsversuche aus einer gesättigten DCM-Lösung bei -30 °C konnten Einkristalle von **134** erhalten werden, welche röntgenkristallographisch analysiert wurden.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 6.0$ ($\omega_{1/2} \approx 200$ Hz) ppm.

Reduktion des DBBes **132**

132 (40.0 mg, 89.6 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Diethylether (3 mL) gelöst und Lithiumsand (1.43 mg, 206 μ mol, 2.30 Äq.) wurde hinzugegeben. Nachdem die Suspension für 16 h gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag nach violett beobachtet werden. Anschließend wurde die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt. Verbindung **135** konnte dadurch als violetter Feststoff (92%, 50.3 mg, 82.6 μ mol) in exzellenten Ausbeuten erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): $\delta = 8.13$ (bs, 3H, CH_{Rückgrat}), 7.50 (t, 1H, J³ = 7.68 Hz, CH_{para}-Dipp), 7.40 (d, 2H, J³ = 7.68 Hz, CH_{meta}-Dipp), 6.93 – 6.33 (bm, 5H, CH_{Rückgrat}), 3.50 (bs, 2H, CH_{iPr}), 2.69 (q, 8H, ³J = 6.93 Hz, CH₂-Diethylether), 2.29 (bs, 6H, CH₃-CAAC), 2.14 (bs, 2H, CH₂-CAAC), 1.41 – 1.30 (m, 18H, CH₃-CAAC + CH_{3-iPr}), 0.61 (t, 12H, ³J = 6.93 Hz, CH₃-Diethylether) ppm.

⁹Be-NMR (C₆D₆, 56 MHz): $\delta = 7.6$ ($\omega_{1/2} \approx 155$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 172.9$ (C_q -Carben (HMBC)), 150.8 (C_q -CAAC), 150.8 (C_q -Dipp), 145.6 (C_q -Rückgrat), 140.2 (C_q -Dipp), 127.7 ($\text{CH}_{\text{para-Dipp}}$), 125.5 ($\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 122.3 ($\text{CH}_{\text{Rückgrat}}$), 66.0 (CH_2 -Diethylether), 57.1 (CH_2 -CAAC), 52.2 (C_q -CAAC), 35.3 (CH_3 -CAAC), 30.2 (CH_3 -CAAC), 29.1 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 28.5 (CH_3 - $i\text{Pr}$), 24.6 (CH_3 - $i\text{Pr}$), 14.4 (CH_3 -Diethylether) ppm.

HRMS/Elementaranalyse/UV-Vis konnte aufgrund der geringen Stabilität von Verbindung **135** nicht erhalten werden.

Darstellung von **132** durch Umsetzung von **129** mit CAAC

129 (100 mg, 425 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und CAAC (121 mg, 425 μmol , 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Nachdem die Lösung 16 h gerührt wurde, konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und aus einer gesättigten DCM-Lösung bei Raumtemperatur umkristallisiert um **132** als farblosen kristallinen Feststoff (36%, 69.0 mg, 155 μmol) in schlechten Ausbeuten zu isolieren.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.49$ (d, 2H, $^3J = 7.76$ Hz, CH_{Dipp}), 7.43 (d, 1H, $^3J = 7.76$ Hz, CH_{Dipp}), 7.40 (d, 2H, $^3J = 6.50$ Hz, CH_{alpha}), 7.37 (d, 2H, $^3J = 7.60$ Hz, CH_{alpha}), 7.06 (td, 2H, $^3J = 7.46$ Hz, $^4J = 1.47$ Hz, CH_{beta}), 7.06 (td, 2H, $^3J = 6.80$ Hz, $^4J = 1.05$ Hz, CH_{beta}), 3.14 (sept., 2H, $^3J = 6.65$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.18 (s, 2H, CH_2), 1.65 (s, 6H, CH_3 -CAAC), 1.49 (s, 6H, CH_3 -CAAC), 1.44 (d, 6H, $^3J = 6.65$ Hz, CH_3 - $i\text{Pr}$), 1.19 (d, 6H, $^3J = 6.65$ Hz, CH_3 - $i\text{Pr}$) ppm.

^9Be -NMR (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 23.6$ ($\omega_{1/2} \approx 320$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 251.2$ (C_q -Carben), 160.6 (C_q -BiPh), 158.2 (C_q -BiPh), 146.0 (C_q -Dipp), 138.0 (CH_{beta}), 133.5 (C_q -Dipp), 130.0 ($\text{CH}_{\text{para-Dipp}}$), 127.3 (CH_{beta}), 125.6 (CH_{beta}), 125.4 (CH_{alpha}), 118.7 ($\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 83.3 (C_q -CAAC), 55.5 (C_q -CAAC), 50.8 (CH_2 -CAAC), 29.6 (CH_3 -CAAC), 29.5 (CH_3 -CAAC), 29.1 (CH_3 - $i\text{Pr}$), 28.8 ($\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 23.8 (CH_3 - $i\text{Pr}$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{BeN}$: C 86.05, H 8.80, N 3.14; gefunden: C 85.14, H 9.02, N 3.06.

Darstellung von **136** durch Umsetzung von **129** mit SIMes

129 (60.0 mg, 255 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (4 mL) gelöst und SIMes (78.1 mg, 255 μmol , 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Nachdem die Lösung 16 h gerührt wurde, konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Dieser Niederschlag wurde

durch Filtration isoliert und aus einer gesättigten DCM-Lösung bei Raumtemperatur umkristallisiert um **136** als farblosen kristallinen Feststoff (34%, 40.0 mg, 83.5 μmol) in schlechten Ausbeuten zu isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.33$ (d, 2H, $^3J = 6.70$ Hz, CH_{alpha}), 7.28 (d, 2H, $^3J = 7.55$ Hz, CH_{alpha}), 6.93 (dd, 2H, $^3J = 7.55$ Hz, $^4J = 1.48$ Hz, CH_{beta}), 6.88 (s, 4H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-Mes}}$), 6.83 (dd, 2H, $^3J = 6.70$ Hz, $^4J = 1.07$ Hz, CH_{beta}), 4.16 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-SiMes}$), 2.49 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{-ortho-Mes}$), 2.18 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-para-Mes}$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 24.3$ ($\omega_{1/2} \approx 370$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 202.3$ ($\text{C}_{\text{q-Carben}}$), 158.6 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 158.3 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 139.4 ($\text{C}_{\text{q-Mes}}$), 136.3 (CH_{alpha}), 136.1 ($\text{C}_{\text{q-Mes}}$), 134.1 ($\text{C}_{\text{q-Mes}}$), 129.9 (CH_{Mes}), 127.3 (CH_{beta}), 125.8 (CH_{beta}), 118.7 (CH_{alpha}), 52.1 ($\text{CH}_2\text{-SiMes}$), 21.1 ($\text{CH}_3\text{-Mes-para}$), 18.1 ($\text{CH}_3\text{-Mes-ortho}$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{BeN}_2$: C 84.75, H 7.33, N 5.99; gefunden C 81.83, H 6.75, N 5.60.

Darstellung des DBBes **137** durch Umsetzung von **129** mit THF

129 (50.0 mg, 213 μmol , 1.00 Äq.) wurde in THF (1 mL) gelöst und auf 80 °C während 16 h erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, um **137** als farblosen Feststoff (97%, 63.0 mg, 206 μmol) in exzellenten Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 8.10$ (bs, 2H, CH_{alpha}), 7.50 – 7.43 (m, 4H, $2\text{CH}_{\text{alpha}} + 2\text{CH}_{\text{beta}}$), 7.23 – 7.19 (m, 1H, CH_{beta}), 7.14 – 7.11 (s, 1H, CH_{beta}), 3.56 (s, 8H, CH_2), 1.21 (s, 8H, CH_2) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 13.2$ ($\omega_{1/2} \approx 80$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 164.3$ ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 157.4 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 141.8 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 136.3 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 129.1 ($\text{CH}_{\text{alpha}} + \text{CH}_{\text{aromatisch}}$ (HMBC)), 128.1 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ (HMBC)), 127.5 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 127.5 (CH_{beta}), 125.4 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 119.9 (CH_{alpha}), 69.5 (CH_2), 25.3 (CH_2) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BeO}_2$: C 81.66, H 7.71; gefunden C 80.54, H 7.74.

Darstellung des Sauerstoffinsertionsprodukts **138**

129 (20.0 mg, 85.0 μmol , 1.00 Äq.) und Trimethylamin-*N*-Oxid (6.38 mg, 85.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (3 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, kam es zur Bildung eines farblosen Feststoffs. Die Suspension wurde filtriert

und aus einer gesättigten DCM-Lösung umkristallisiert um **138** als farblosen kristallinen Feststoff (31%, 6.32 mg, 26.7 μmol) in geringen Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 8.01 - 7.99 (m, 1H, CH_{alpha}), 7.96 (dd, 1H, $^3J = 7.95$ Hz, $^4J = 1.54$ Hz, CH_{alpha}), 7.79 - 7.77 (m, 1H, CH_{alpha}), 7.28 - 7.20 (m, 4H, CH_{beta}), 7.02 - 7.00 (m, 1H, CH_{alpha}), 1.91 (s, 9H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$).

$^9\text{Be-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 5.8$ ($\omega_{1/2} \approx 70$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 154.48$ ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 144.32 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 137.21 (CH_{alpha}), 132.47 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 129.17 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 127.83 (CH_{beta}), 127.52 (CH_{alpha}), 126.07 (CH_{beta}), 125.77 (CH_{beta}), 123.73 (CH_{alpha}), 121.30 (CH_{beta}), 121.05 (CH_{alpha}), 47.17 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

HRMS(LIFDI): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Be}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (M^+): 472.2858; gefunden 472.2851.

Darstellung des Schwefelinsertionsprodukts **139**

131 (150 mg, 230 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (20 mL) gelöst und S_8 (14.8 mg, 57.6 μmol , 0.25 Äq.) wurde hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag von farblos zu gelb beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der daraus resultierende gelbe Rückstand wurde dann mit *n*-Pentan (6 x 10 mL) gewaschen und aus einem Toluol/*n*-Hexan Diffusionsansatz umkristallisiert, um **139** als gelben kristallinen Feststoff (44%, 73.1 mg, 102 μmol) in moderaten Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 7.39 - 7.37$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 7.21 (t, 2H, $^3J = 7.58$ Hz, $\text{CH}_{\text{para-Dipp}}$), 7.12 - 7.08 (m, 4H, 2 $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$ + 2 $\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 7.00 (dd, 2H, $^3J = 7.58$ Hz, $^4J = 1.52$, $\text{CH}_{\text{meta-Dipp}}$), 6.97 - 6.95 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 6.37 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{NHC-Rückgrat}}$), 2.63 (dsept, 4H, $^3J = 6.90$ Hz, $^4J = 2.79$ Hz, CH_{iPr}), 1.47 (d, 6H, $^3J = 6.90$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 1.32 (d, 6H, $^3J = 6.90$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 1.03 (d, 6H, $^3J = 6.90$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 1.00 (d, 6H, $^3J = 6.90$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 21.7$ ($\omega_{1/2} \approx 350$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 173.1$ ($\text{C}_{\text{q-Carben}}$ (HMBC)), 147.19 (C_{q}), 145.47 (C_{q}), 145.43 (C_{q}), 141.45 (C_{q}), 134.69 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 133.96 (C_{q}), 130.98 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 128.35 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 125.97 (C_{q}), 124.67 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 124.62 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 123.89 ($\text{CH}_{\text{NHC-Rückgrat}}$), 29.20 (CH), 25.42 (CH_3), 25.14 (CH_3), 23.90 (CH_3), 23.53 (CH_3) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $C_{39}H_{44}BeN_2S_2$: C 76.30, H 7.22, N 4.56, S 10.44; gefunden C 74.49, H 7.28, N 4.49, S 10.07.

Darstellung des Seleninsertionsprodukts **140**

131 (500 mg, 909 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Benzol (60 mL) gelöst und graues Selen (71.8 mg, 909 μ mol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag von farblos zu braun beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der daraus resultierende braune Rückstand wurde anschließend mit *n*-Hexan (3 x 20 mL) gewaschen und aus einem Benzol/*n*-Hexan Diffusionsansatz umkristallisiert um **140** als braunen kristallinen Feststoff (12%, 69.1 mg, 110 μ mol) in schlechten Ausbeuten zu erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 7.72 (dd, 2H, 3J = 7.70 Hz, 4J = 1.40 Hz, CH_{α}), 7.18 (t, 2H, 3J = 7.77 Hz, $CH_{\text{para-Dipp}}$), 7.12 – 7.09 (m, 4H, CH_{α} + $CH_{\text{meta-Dipp}}$), 7.00 (td, 2H, 3J = 7.41 Hz, 4J = 1.41 Hz, CH_{β}), 6.93 (dd, 2H, 3J = 7.77 Hz, 4J = 1.40 Hz, $CH_{\text{meta-Dipp}}$), 6.90 (td, 2H, 3J = 7.70 Hz, 4J = 1.64 Hz, CH_{β}), 6.39 (s, 2H, $CH_{\text{NHC-Rückgrat}}$), 2.68 (sept., 2H, 3J = 6.88 Hz, CH_{iPr1}), 2.62 (sept., 2H, 3J = 6.83 Hz, CH_{iPr2}), 1.60 (d, 6H, 3J = 6.83 Hz, CH_{3-iPr2}), 1.25 (d, 6H, 3J = 6.88 Hz, CH_{3-iPr1}), 1.04 (d, 6H, 3J = 6.83 Hz, CH_{3-iPr2}), 0.97 (d, 6H, 3J = 6.88 Hz, CH_{3-iPr1}) ppm.

9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz): δ = 23.9 ($\omega_{1/2} \approx 250$ Hz) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): δ = 173.7 ($C_{\text{q-Carben}}$), 149.6 ($C_{\text{q-BiPh}}$), 145.4 ($C_{\text{q-Dipp}}$), 145.3 ($C_{\text{q-Dipp}}$), 137.0 (CH_{α}), 134.9 ($C_{\text{q-BiPh}}$), 133.6 ($C_{\text{q-Dipp}}$), 131.1 ($CH_{\text{para-Dipp}}$), 130.6 (CH_{α}), 125.8 (CH_{β}), 125.4 (CH_{β}), 124.9 ($CH_{\text{meta-Dipp}}$), 124.8 ($CH_{\text{meta-Dipp}}$), 123.9 ($CH_{\text{NHC-Rückgrat}}$), 29.3 (CH_{iPr2}), 29.1 (CH_{iPr1}), 25.7 (CH_{3-iPr2}), 25.1 (CH_{3-iPr1}), 24.0 (CH_{3-iPr1}), 23.6 (CH_{3-iPr2}) ppm.

^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 95 MHz): δ = 111.1 ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $C_{39}H_{44}BeN_2Se$: C 74.50, H 7.05, N 4.46; gefunden C 66.65, H 6.34, N 4.02.

Darstellung des Azidinsertionsprodukts **141**

130 (50.0 mg, 211 μ mol, 1.00 Äq.) und 2,6-Dibromo-4-methylphenylazid (123 mg, 421 μ mol, 2.00 Äq.) wurden in Benzol (4 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, kam es zur Bildung eines gelben Niederschlags. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und aus einer gesättigten DCM-Lösung

umkristallisiert, um **141** als gelben kristallinen Feststoff (25%, 42.0 mg, 53.1 μmol) in geringen Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.80$ (d, 1H, $^3J = 6.85$ Hz, CH_{alpha}), 7.73 (d, 1H, $^3J = 7.90$ Hz, CH_{alpha}), 7.63 (d, 1H, $^3J = 7.90$ Hz, CH_{alpha}), 7.45 – 7.36 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{meta-Azid}}$), 7.24 (dd, 1H, $^3J = 7.90$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz, CH_{beta}), 7.14 (dd, 2H, $^3J = 7.90$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz, CH_{beta}), 6.79 (dd, 1H, $^3J = 6.85$ Hz, $^4J = 1.00$ Hz, CH_{beta}), 6.50 (d, 1H, $^3J = 6.95$ Hz, CH_{alpha}), 2.31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Azid}$), 2.29 (bs, 3H, $\text{CH}_3\text{-Azid}$), 1.84 (d, $^3J = 12.95$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^9\text{Be-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 14.1$ ($\omega_{1/2} \approx 360$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 160 MHz): $\delta = 46.0$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 156.5$ ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 145.5 ($\text{C}_{\text{q-Azid}}$), 144.4 ($2\text{C}_{\text{q-BiPh}}$ (HMBC)), 138.6 ($\text{C}_{\text{q-Azid}}$), 138.6 ($\text{C}_{\text{q-Azid}}$), 137.0 ($\text{C}_{\text{q-Azid}}$), 135.1 (CH_{alpha}), 134.1 ($\text{C}_{\text{q-Azid}}$), 133.4 ($\text{CH}_{\text{meta-Azid}}$), 133.4 ($\text{CH}_{\text{meta-Azid}}$), 127.2 ($\text{CH}_{\text{alpha}} + 2\text{CH}_{\text{beta}}$ (HMBC)), 127.1 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 125.2 (CH_{beta}), 125.0 (CH_{alpha}), 123.9 (CH_{beta}), 121.9 (CH_{alpha}), 118.0 ($\text{C}_{\text{q-Azid}}$), 20.3 ($\text{CH}_3\text{-Azid}$), 15.7 (d, $^2J = 67.2$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{BeBr}_4\text{N}_4\text{P}$: C 44.03, H 3.44, N 7.08; gefunden C 43.65, H 3.41, N 7.04.

Darstellung des $[\text{PPh}]_2$ -Insertionsprodukts **142**

131 (20.0 mg, 36.4 μmol , 1.00 Äq.) und *cyclo*- $[\text{P}_5\text{Ph}_5]$ (7.86 mg, 14.6 μmol , 0.40 Äq.) wurden in Benzol (1 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 3 h bei Raumtemperatur bestrahlt wurde, konnte ein Farbumschlag von farblos zu gelb beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der daraus resultierende gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (6 x 1 mL) gewaschen und aus einem Benzol/*n*-Hexan Diffusionsansatz umkristallisiert um, **142** als gelben kristallinen Feststoff (27%, 7.60 mg, 9.92 μmol) in geringen Ausbeuten zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 8.13$ (t, 2H, $^3J = 6.41$ Hz, CH_{Ph1}), 7.49 – 7.44 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Ph2}} + \text{CH}_{\text{alpha}}$), 7.43 (td, 1H, $^3J = 7.11$ Hz, $^4J = 1.26$ Hz, CH_{Dipp}), 7.35 (td, 1H, $^3J = 7.35$ Hz, $^4J = 1.49$ Hz, CH_{Dipp}), 7.28 (d, 1H, $^3J = 7.35$ Hz, CH_{Dipp}), 7.17 – 7.16 (m, 1H, CH_{Ph2}), 7.07 (t, 3H, $^3J = 8.24$ Hz, CH_{Ph1}), 6.98 (d, 2H, $^3J = 7.65$ Hz, CH_{alpha}), 6.89 (dd, 2H, $^3J = 7.80$ Hz, $^4J = 1.49$ Hz, CH_{beta}), 6.85 – 6.82 (m, 2H, CH_{Dipp}), 6.78 – 6.74 (m, 1H, CH_{Ph2}), 6.73 – 6.69 (m, 2H, CH_{Ph2}), 6.67 (dd, 2H, $^3J = 7.80$ Hz, $^4J = 1.26$ Hz, CH_{beta}), 6.41 – 6.37 (m, 1H, CH_{Dipp2}), 6.29 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{NHC-Rückgrat}}$), 2.72 (sept., 2H,

$^3J = 6.83$ Hz, CH_{iPr}), 2.60 (sept., 2H, $^3J = 6.79$ Hz, CH_{iPr}), 1.17 (d, 6H, $^3J = 6.79$ Hz, CH_{3-iPr}), 1.03 (d, 6H, $^3J = 6.83$ Hz, CH_{3-iPr}), 0.92 (d, 6H, $^3J = 6.83$ Hz, CH_{3-iPr}), 0.87 (d, 6H, $^3J = 6.79$ Hz, CH_{3-iPr}) ppm.

9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 22.3$ ($\omega_{1/2} \approx 540$ Hz) ppm.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 160 MHz): $\delta = -6.6$ (d, $^1J_{P-P} = 161.8$ Hz), -90.5 (d, $^1J_{P-P} = 161.8$ Hz) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 177.3$ ($C_{q-Carben}$), 159.6 (C_{q-BiPh}), 151.09 (C_{q-Dipp}) 151.5 (C_{q-BiPh}), 151.3 (C_{q-BiPh}), 145.1 (C_{q-Dipp}), 145.0 (C_{q-Dipp}), 140.9 (C_{q-Ph2}), 140.5 (C_{q-Ph1}), 137.2 (CH_{alpha}), 137.2 (CH_{alpha}), 137.1 (C_{q-BiPh}), 135.2 (CH_{Ph1}), 135.2 (CH_{Ph1}), 135.1 (CH_{Ph1}), 134.0 (C_{q-Dipp}), 133.6 (CH_{Ph1}), 132.9 (CH_{beta}), 131.2 (CH_{beta}), 130.2 (CH_{Dipp1}), 130.2 (CH_{Dipp2}), 128.6 (CH_{Ph2}), 128.3 (CH_{Ph1}), 127.4 (CH_{alpha}), 127.3 (CH_{alpha}), 126.2 (CH_{Dipp2}), 125.8 (CH_{Dipp1}), 125.6 (CH_{Dipp2}), 125.1 (CH_{Ph2}), 125.1 (CH_{Ph2}), 124.7 ($CH_{NHC-Rückgrat}$), 124.6 (CH_{beta}), 124.4 (CH_{beta}), 29.2 (CH_{iPr}), 28.8 (CH_{iPr}), 26.4 (CH_{3-iPr}), 25.7 (CH_{3-iPr}), 23.05 (CH_{3-iPr}), 22.9 (CH_{3-iPr}) ppm.

Elementaranalyse: berechnet (%) für $C_{51}H_{54}BeN_2P_2$: C 79.97, H 7.11, N 3.66; gefunden C 78.86, H 7.12, N 3.57.

Darstellung des H–Cl-Aktivierungsproduktes **143**

131 (100 mg, 182 μ mol, 1.00 Äq.) wurden in Dichlormethan (1 mL) gelöst und eine Woche mit UV-Licht bestrahlt. Hierbei konnte ein Farbumschlag von farblos zu braun beobachtet werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der braune Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung konnten Einkristalle von **143** erhalten werden.

9Be -NMR (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 14.5$ ($\omega_{1/2} \approx 380$ Hz) ppm.

Darstellung von **144**

131 (150 mg, 273 μ mol, 1.00 Äq.) wurden in Benzol (20 mL) gelöst und Tri-*n*-butylstannan (79.4 mg, 273 μ mol, 73.5 μ L, 1.00 Äq.) wurde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei konnte ein Farbumschlag von farblos zu beige beobachtet werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der beige Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen. Durch Umkristallisationsversuche aus einem Benzol/*n*-Hexan-Gemisch konnten Einkristalle von **144** erhalten werden.

9Be -NMR (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 24.2$ ($\omega_{1/2} \approx 600$ Hz) ppm.

Darstellung des N–H-Aktiverungsproduktes **145**

129 (20.0 mg, 85.7 μmol , 1.00 Äq.) wurden in C_6D_6 (0.7 mL) gelöst und Dicyclohexylamin (15.5 mg, 85.7 μmol , 17.0 μL , 1.00 Äq.) wurde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei konnte die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der daraus resultierende beige Rückstand wurde mit Benzol (3 x 2 mL) gewaschen. Durch Umkristallisationsversuche aus einer gesättigten DCM-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Einkristalle von **145** erhalten werden.

^9Be -NMR (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 12.4$ ($\omega_{1/2} \approx 220$ Hz) ppm.

Darstellung des Mesityl-substituierten Dibenzoborols **146**

129 (94.2 mg, 400 μmol , 1.00 Äq.) und Mesityldibromboran (116 mg, 400 μmol , 1.00 Äq.) wurden in Benzol (20 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte sowohl ein Farbumschlag von braun zu gelb als auch die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der daraus resultierende gelbe Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus einer Benzol/*n*-Hexan-Gasphasendiffusion konnte **146** in Form eines gelben kristallinen Feststoffs (71%, 80.3 mg, 285 μmol) in guten Ausbeuten erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 7.32$ (ddd, 2H, $^3J = 7.00$ Hz, $^4J = 1.25$ Hz, $^5J = 0.75$ Hz, CH_{alpha}), 7.15 (dt, 2H, $^3J = 7.45$ Hz, $^4J = 0.87$ Hz, CH_{alpha}), 7.03 (td, 2H, $^3J = 7.45$ Hz, $^4J = 1.25$ Hz, CH_{beta}), 6.85 – 6.79 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{meta-Mes}}$ + CH_{beta}), 2.24 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-para-Mes}$), 2.17 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-ortho-Mes}$) ppm.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 160 MHz): $\delta = 73.7$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.4$ ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 142.9 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 138.5 ($\text{C}_{\text{q-Mes}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{q-Mes}}$), 135.6 (CH_{alpha}), 135.0 (CH_{beta}), 128.8 (CH_{beta}), 127.8 ($\text{CH}_{\text{meta-Mes}}$), 120.0 (CH_{alpha}), 22.6 ($\text{CH}_3\text{-ortho-Mes}$), 21.4 ($\text{CH}_3\text{-para-Mes}$) ppm.

HRMS(LIFDI): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{B}$ (M^+): 282.1574; gefunden 282.1569.

Darstellung der Spiroverbindung **147**

130 (50.0 mg, 211 μmol , 2.00 Äq.) und AgBF_4 (20.5 mg, 105 μmol , 1.00 Äq.) wurden in THF (4 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 16 h gerührt wurde, konnte die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel

wurde *in vacuo* entfernt, der daraus resultierende farblose Rückstand wurde mit Benzol (3 x 2 mL) gewaschen und durch Umkristallisation aus einer Diethylether/*n*-Hexan-Gasphasendiffusion konnte **147** in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs (36%, 22.0 mg, 38.3 μ mol) in moderaten Ausbeuten erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 7.72$ (d, 4H, $^3J = 7.55$ Hz, CH_{alpha}), 7.11 – 7.07 (m, 4H, CH_{alpha}), 6.89 – 6.85 (m, 8H, CH_{beta}), 1.18 (d, 18H, $^3J_{\text{P-H}} = 5.72$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 160 MHz): $\delta = -6.9$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 160 MHz): $\delta = -40.6$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta = 165.6$ (q, $^2J_{\text{C-B}} = 48.56$ Hz, 4C_q), 150.92 (bs, $\text{C}_{q\text{-BiPh}}$), 150.90 (bs, $\text{C}_{q\text{-BiPh}}$), 129.3 (CH_{beta}), 129.2 (CH_{beta}), 125.3 (CH_{beta}), 124.4 (CH_{alpha}), 118.8 (CH_{alpha}), 16.3 (d, $^3J_{\text{C-Ag}} = 15.49$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

HRMS(ESI): berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AgP}_2$ (M^+): 258.9929; gefunden 258.9920. Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{B}$ (M^+): 315.1351; gefunden 315.1348.

Darstellung des Iridiumkomplexes **148**

129 (10.5 mg, 44.6 μ mol, 1.00 Äq.) und $\text{Cp}^*\text{IrP}(\text{iPr})_3\text{Cl}_2$ (25.0 mg, 44.6 μ mol, 1.00 Äq.) wurden in Benzol (20 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte ein Farbumschlag von braun zu orange und die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der daraus resultierende orange Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 10 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus einer Benzol/*n*-Hexan-Gasphasendiffusion konnte **148** in Form eines orangen kristallinen Feststoffs (72%, 21.2 mg, 32.3 μ mol) in guten Ausbeuten erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 7.53$ (dd, 2H, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.45$ Hz, CH_{alpha}), 7.62 (d, 2H, $^3J = 7.50$ Hz, CH_{alpha}), 7.18 (dt, 2H, $^3J = 7.35$ Hz, $^4J = 1.05$ Hz, CH_{beta}), 7.04 (dt, 2H, $^3J = 7.35$ Hz, $^4J = 1.45$ Hz, CH_{beta}), 2.16 – 2.08 (m, 3H, CH_{iPr}), 1.47 (d, 15H, $^4J = 1.35$ Hz, CpCH_3), 0.80 (d, 9H, $^3J = 7.25$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 0.78 (d, 9H, $^3J = 7.25$ Hz, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 160 MHz): $\delta = 8.4$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 156.65$ ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 156.64 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 149.96 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 149.87 ($\text{C}_{\text{q-BiPh}}$), 138.38 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 138.37 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 125.53 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 125.52 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 122.53 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 120.82 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 120.81 ($\text{CH}_{\text{aromatisch}}$), 95.26 (C_{qCp^*}), 95.24 (C_{qCp^*}), 25.38 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 25.16 (CH_{iPr}), 19.47 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 9.93 (CpCH_3), 9.92 (CpCH_3) ppm.

HRMS(LIFDI): berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{IrP}$ (M^+): 640.2804; gefunden 640.2804.

Darstellung des Rhodiumkomplexes **149**

130 (20.0 mg, $84.3 \mu\text{mol}$, 4.00 Äq.) und $[(\text{COE})\text{RhCl}]_2$ (20.8 mg, $42.1 \mu\text{mol}$, 2.00 Äq.) wurden in Benzol (1 mL) gelöst. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, kam es zu einem Farbumschlag von orange zu braun und zur Ausbildung eines dunklen Niederschlags. Anschließend wurde die Suspension filtriert und es wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der braune Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen und durch Umkristallisation aus einer gesättigten Benzol Lösung konnten Einkristalle von **149** erhalten werden.

^9Be -NMR (CD_2Cl_2 , 56 MHz): $\delta = 8.4$ ($\omega_{\text{z}} \approx 80$ Hz) ppm.

Darstellung des Rhodiumkomplexes **150**

129 (28.6 mg, $121 \mu\text{mol}$, 3.00 Äq.) und $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (50.0 mg, $80.9 \mu\text{mol}$, 2.00 Äq.) wurden in *n*-Hexan (3 mL) suspendiert. Nachdem die Suspension 16 h gerührt wurde, konnte sowohl ein Farbumschlag von farblos zu violett als auch die Bildung eines Feststoffs beobachtet werden. Die Suspension wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der daraus resultierende violette Rückstand wurde mit Hexamethyldisiloxan (5 x 1 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei -30°C konnte **150** in Form eines violetten kristallinen Feststoffs (18%, 5.1 mg, $7.43 \mu\text{mol}$) in geringen Ausbeuten erhalten werden.

^1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 8.79$ (d, 2H, $^3J = 7.81$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromatisch-a}}$), $8.53 - 8.50$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-b}}$), 8.21 (d, 2H, $^3J = 7.61$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromatisch-a}}$), $8.11 - 8.08$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-c}}$), $7.80 - 7.78$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-c}}$), $7.65 - 7.61$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-a}} + \text{CH}_{\text{aromatisch-b}}$), 7.48 (d, 2H, $^4J = 1.95$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromatisch-c}}$), 7.37 (dd, 2H, $^3J = 7.81$ Hz, $^3J = 7.61$ Hz, $\text{CH}_{\text{aromatisch-a}}$), $7.30 - 7.29$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-c}}$), $7.29 - 7.28$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-b}}$), $7.22 - 7.20$ (m, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-b}} + \text{CH}_{\text{aromatisch-c}}$), $7.06 - 7.02$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{aromatisch-a}} + \text{CH}_{\text{aromatisch-b}}$), 1.11 (s, 30H, C_5Me_5) ppm.

^9Be -NMR (C_6D_6 , 56 MHz): $\delta = 14.3$ ($\omega_{\text{H}} \approx 105$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 179.67$ (dd, $^2J = 36.72$ Hz, $^3J = 4.34$ Hz, $\text{C}_{\text{q-b}}$), 169.08 ($\text{C}_{\text{q-a}}$ (HMBC)), 164.47 (d, $^4J = 0.74$ Hz, $\text{C}_{\text{q-a}}$), 164.30 (dd, $^3J = 7.30$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz, $\text{C}_{\text{q-c}} + \text{C}_{\text{q-b}}$), 162.20 ($\text{C}_{\text{q-c}}$ (HMBC)), 154.84 ($\text{C}_{\text{q-b}}$ (HMBC)), 154.76 ($\text{C}_{\text{q-c}}$), 154.54 (d, $^3J = 5.84$ Hz, $\text{C}_{\text{q-b}}$), 154.18 (dd, $^3J = 7.62$ Hz, $^4J = 1.17$ Hz, $\text{C}_{\text{q-a}}$), 150.07 (CH_b), 148.21 (CH_a), 139.36 (CH_a), 136.70 (CH_c), 127.52 (CH_a), 127.38 (CH_a), 127.07 ($\text{CH}_{b/c}$), 126.32 (CH_c), 124.78 ($\text{CH}_{b/c}$), 123.89 (CH_a), 122.86 (CH_c), 122.75 (CH_c), 120.03 (CH_b), 99.99 (C_5Me_5), 9.06 (C_5Me_5) ppm.

Anmerkung: a/b/c stehen für die unterschiedlichen Biphenyleinheiten.

HRMS/Elementaranalyse/UV-Vis konnte aufgrund der geringen Stabilität von Verbindung **150** nicht erhalten werden.

VI ANHANG

1. Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Tabelle 1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **112**, **113** und **114**.

Verbindung	112	113	114
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₇₇ H ₇₆ BeBr ₄ N ₇	C ₆₃ H ₈₀ BeN ₇	C ₁₀₃ H ₁₁₀ Be ₂ N ₂ S ₄
M [g/mol]	1428.09	944.35	1522.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	14.361(5)	10.960(5)	12.060(3)
<i>b</i> [Å]	15.539(7)	23.826(8)	13.360(3)
<i>c</i> [Å]	18.590(5)	42.098(14)	15.212(3)
α [°]	82.622(8)	90	95.952(5)
β [°]	67.945(15)	96.818(12)	111.349(5)
γ [°]	64.377(8)	90	101.372(5)
Volumen [Å ³]	3464(2)	10916(7)	2196.3(8)
<i>Z</i>	2	8	1
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.369	1.149	1.151
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.372	0.067	0.156
<i>F</i> (000)	1462	4088	814
Beugungsbereich	1.183 bis 26.021°	2.249 bis 27.628°	1.464 bis 27.802°
Gemessene Reflexe	97349	49679	28426
Unabhängige Reflexe	13638	12473	10137
minimale / maximale Transmission	0.5289/0.7455	0.6747/0.7454	0.6384/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	13638 / 812 / 0	12473 / 679 / 257	10137 / 491 / 0
<i>GOF</i> von <i>F</i> ²	1.035	1.176	1.023
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 <i>s</i> (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0244, wR ₂ = 0.0594	R ₁ = 0.0959, wR ₂ = 0.1708	R ₁ = 0.0614, wR ₂ = 0.1338
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0302, wR ₂ = 0.0617	R ₁ = 0.1303, wR ₂ = 0.1819	R ₁ = 0.1119, wR ₂ = 0.1560
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.420 / -0.345	0.775 / -0.626	0.979 / -0.642

Tabelle 2 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 115, 116 und 117.

Verbindung	115	116	118
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₆ H ₃₆ BeO ₂ S ₂	C ₅₅ H ₆₅ BeNS ₂	C ₅₄ H ₆₀ B ₂ BeN ₂
M [g/mol]	573.78	813.21	767.67
Temperatur [K]	100.00(11)	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	Cu $K\alpha$, 1.54184	Mo $K\alpha$, 0.71073	Cu $K\alpha$, 1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$C2/c$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	16.2072(8)	10.9982(9)	20.23120(10)
b [Å]	10.3142(3)	14.4252(12)	12.89530(10)
c [Å]	19.7310(9)	15.7174(13)	16.69960(10)
α [°]	90	91.496(2)	90
β [°]	111.967(5)	98.370(2)	94.5530(10)
γ [°]	90	108.461(2)	90
Volumen [Å ³]	3058.9(2)	2333.1(3)	4342.97(5)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.246	1.158	1.174
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.808	0.151	0.492
$F(000)$	1216	876	1648
Beugungsbereich	3.027 bis 74.729°	1.911 bis 29.722°	4.069 bis 72.127°
Gemessene Reflexe	29971	54552	85778
Unabhängige Reflexe	6108	13193	4274
minimale / maximale Transmission	0.446/1.000	0.7136/0.7459	0.545/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	6108 / 444 / 432	13193 / 540 / 0	4274 / 287 / 18
GOF von F^2	1.083	1.146	1.041
Finale R-Werte [$I > 2s(I)$]	R ₁ = 0.0567, wR ₂ = 0.1576	R ₁ = 0.0531, wR ₂ = 0.1521	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.1044
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0683, wR ₂ = 0.1653	R ₁ = 0.0840, wR ₂ = 0.1732	R ₁ = 0.0415, wR ₂ = 0.1052
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.409 / -0.521	1.311 / -0.602	0.329 / -0.211

Tabelle 3 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **120**, **121** und **123**.

Verbindung	120	121	123
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₁₃₅ H ₁₇₂ Al ₂ Be ₂ N ₂	C ₄₈ H ₅₂ BeClN	C ₅₄ H ₅₇ BeNS
M [g/mol]	947.36	687.36	761.07
Temperatur [K]	100(2)	100.01(10)	99.99(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK α , 0.71073	CuK α , 1.54184	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	12.335(6)	9.9200(3)	11.4034(4)
b [Å]	12.688(7)	20.9743(7)	12.2511(5)
c [Å]	19.086(10)	19.3476(7)	16.1797(6)
α [°]	82.561(15)	90	85.386(3)
β [°]	79.219(15)	97.949(3)	82.815(3)
γ [°]	73.340(14)	90	82.948(3)
Volumen [Å ³]	2802(3)	3986.9(2)	2220.79(15)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.123	1.145	1.138
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.077	1.081	0.905
$F(000)$	1030	1472	816
Beugungsbereich	1.681 bis 25.250°	3.124 bis 75.325°	2.759 bis 75.561°
Gemessene Reflexe	27297	37477	43628
Unabhängige Reflexe	10105	7873	8989
minimale / maximale Transmission	0.5396/0.7453	0.697/1.000	0.80562/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	10105 / 666 / 0	7873 / 468 / 0	8989 / 522 / 0
GOF von F^2	1.005	1.062	1.092
Finale R-Werte [$I > 2s(I)$]	$R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.1243$	$R_1 = 0.0795$, $wR_2 = 0.2158$	$R_1 = 0.0807$, $wR_2 = 0.2306$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1314$, $wR_2 = 0.1531$	$R_1 = 0.0941$, $wR_2 = 0.2269$	$R_1 = 0.0900$, $wR_2 = 0.2388$
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.307 / -0.385	0.729 / -0.693	0.583 / -0.574

Tabelle 4 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **124**, **128** und **129**.

Verbindung	124	128	129
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₃ H ₆₆ BeNSe	C ₃₂ H ₅₅ BeNSi ₂	C ₃₂ H ₃₆ Be ₂ O ₂
M [g/mol]	925.13	518.96	470.63
Temperatur [K]	99.97(10)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Mo _{Kα} , 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P4/nnc$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	12.1407(3)	9.1140(3)	17.223(7)
b [Å]	12.4209(3)	20.2087(8)	17.223(7)
c [Å]	18.1676(4)	17.8320(8)	18.232(13)
α [°]	72.113(2)	90	90
β [°]	83.680(2)	100.280(2)	90
γ [°]	80.230(2)	90	90
Volumen [Å ³]	2564.50(11)	3231.6(2)	5408(6)
Z	2	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.198	1.067	1.156
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.279	0.129	0.069
$F(000)$	978	1144	2016
Beugungsbereich	3.701 bis 74.974°	2.015 bis 26.092°	1.626 bis 25.247°
Gemessene Reflexe	38878	29936	4608
Unabhängige Reflexe	10085	6408	2466
minimale / maximale Transmission	0.57811/1.00000	0.6742/0.7453	0.227335/0.745552
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	10085 / 601 / 36	6408 / 341 / 0	2466 / 207 / 168
GOF von F^2	1.038	1.007	0.995
Finale R-Werte [$I > 2s(I)$]	$R_1 = 0.0508$, $wR_2 = 0.1443$	$R_1 = 0.0329$, $wR_2 = 0.0884$	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.0897$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0567$, $wR_2 = 0.1482$	$R_1 = 0.0380$, $wR_2 = 0.0924$	$R_1 = 0.0704$, $wR_2 = 0.0980$
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.978 / -1.090	0.291 / -0.239	0.255 / -0.184

Tabelle 5 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **130**, **131** und **132**.

Verbindung	130	131	132
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₄ Be ₂ P ₂	C ₈₂ H ₉₈ Be ₂ N ₄ O	C ₃₂ H ₃₉ BeN
M [g/mol]	474.53	1173.66	446.65
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Mo _{Kα} , 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P1_21/n1$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	9.580(3)	21.498(6)	9.619(4)
b [Å]	10.081(3)	16.760(4)	22.075(5)
c [Å]	14.317(5)	20.238(4)	13.102(5)
α [°]	82.393(6)	90	90
β [°]	76.096(12)	102.810(10)	109.446(7)
γ [°]	86.912(6)	90	90
Volumen [Å ³]	1330.0(7)	7110(3)	2623.4(15)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.185	1.096	1.131
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.180	0.063	0.063
$F(000)$	504	2536	968
Beugungsbereich	2.917 bis 27.553°	2.292 bis 27.505°	2.47 bis 26.43°
Gemessene Reflexe	25084	95819	26469
Unabhängige Reflexe	6124	16312	5395
minimale / maximale Transmission	0.191697/0.745319	0.6818/0.7456	0.6560/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	6124 / 353 / 108	16312 / 868 / 228	5395 / 377 / 270
GOF von F^2	1.039	1.059	1.164
Finale R-Werte [$ I > 2s(I) $]	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.1093	R ₁ = 0.0475, wR ₂ = 0.1115	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1165
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0526, wR ₂ = 0.1161	R ₁ = 0.0630, wR ₂ = 0.1208	R ₁ = 0.0599, wR ₂ = 0.1207
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.431 / -0.377	0.547 / -0.445	0.274 / -0.207

Tabelle 6 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 133, 134 und 135.

Verbindung	133	134	135
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₁ BeN	C ₉₄ H ₁₂₈ Be ₂ Li ₄ N ₄ O ₄	C ₄₀ H ₅₉ BeLi ₂ NO ₂
M [g/mol]	448.67	1423.78	608.77
Temperatur [K]	100(2)	100.00(10)	100.01(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK α , 0.71073	CuK α , 1.54184	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	17.045(4)	20.9136(2)	15.8169(2)
<i>b</i> [Å]	10.215(4)	23.5185(2)	15.1518(2)
<i>c</i> [Å]	30.317(10)	19.2330(2)	15.87870(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	113.4760(10)	98.2660(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	5279(3)	8676.85(16)	3765.87(7)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.129	1.090	1.074
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.484	0.472
<i>F</i> (000)	1952	3088	1328
Beugungsbereich	2.420 bis 25.249°	2.973 bis 74.638°	2.823 bis 74.946°
Gemessene Reflexe	74323	84136	36169
Unabhängige Reflexe	4710	16722	7352
minimale / maximale Transmission	0.6374/0.7454	0.524/1.000	0.59373/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	4710 / 315 / 0	16722 / 1204 / 768	7352 / 475 / 168
<i>GOF</i> von <i>F</i> ²	1.258	1.025	1.027
Finale R-Werte [<i>I</i> >2s(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0871, wR ₂ = 0.1320	R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1254	R ₁ = 0.0514, wR ₂ = 0.1343
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1161, wR ₂ = 0.1424	R ₁ = 0.0614, wR ₂ = 0.1318	R ₁ = 0.0585, wR ₂ = 0.1397
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.223 / -0.205	0.458 / -0.315	0.355 / -0.229

Tabelle 7 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 136, 137 und 138.

Verbindung	136	137	138
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₄ BeN ₂	C ₂₀ H ₂₄ BeO ₂	C ₃₉ H ₄₄ BeN ₂ S ₂
M [g/mol]	467.63	305.40	613.89
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu $\kappa\alpha$, 1.54184	Mo $\kappa\alpha$, 0.71073	Cu $\kappa\alpha$, 1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> na2 ₁
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	18.4121(2)	8.0692(2)	34.9305(7)
<i>b</i> [Å]	16.0444(2)	11.8599(3)	10.5854(3) Å
<i>c</i> [Å]	19.7334(3)	17.4163(4)	19.4764(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	108.7170(10)	99.3000(10)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	5521.17(13)	1644.83(7)	7201.5(3)
<i>Z</i>	8	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.125	1.233	1.132
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.486	0.076	1.537
<i>F</i> (000)	2000	656	2624
Beugungsbereich	3.631 bis 73.809°	2.086 bis 25.737°	2.530 bis 72.124°
Gemessene Reflexe	56571	24102	32461
Unabhängige Reflexe	10936	3141	12019
minimale / maximale Transmission	0.648/1.000	0.5189/0.7453	1.000/0.447
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	10936 / 661 / 0	3141 / 347 / 667	12019 / 429 / 912
<i>GOF</i> von <i>F</i> ²	1.029	1.060	1.139
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 <i>s</i> (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.1139	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1356	R ₁ = 0.1051, wR ₂ = 0.2704
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0583, wR ₂ = 0.1211	R ₁ = 0.0563, wR ₂ = 0.1435	R ₁ = 0.1100, wR ₂ = 0.2752
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.256 / -0.243	0.353 / -0.258	1.292 / -0.534

Tabelle 8 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 139, 140 und 141.

Verbindung	139	140	141
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₇ H ₇₆ Be ₄ N ₄ O ₄	C ₃₉ H ₄₄ BeN ₂ Se	C ₆₄ H ₆₀ Be ₂ Br ₈ N ₈ P ₂
M [g/mol]	1037.35	628.73	1660.44
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	9.801(3)	17.312(3)	24.122(5)
b [Å]	12.515(3)	21.612(7)	13.417(4)
c [Å]	13.665(2)	19.402(4)	21.704(4)
α [°]	63.804(10)	90	90
β [°]	85.614(11)	105.510(8)	107.930(12)
γ [°]	73.199(7)	90	90
Volumen [Å ³]	1437.1(6)	6995(3)	6683(3)
Z	1	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.199	1.194	1.650
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.072	1.101	4.893
$F(000)$	554	2640	3272
Beugungsbereich	1.893 bis 25.758°	2.246 bis 25.405°	2.313 bis 26.406°
Gemessene Reflexe	46402	12806	97627
Unabhängige Reflexe	5461	12806	13691
minimale / maximale Transmission	0.7161/0.7453	0.536224/0.745210	0.4568/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	5461 / 490 / 1053	12806 / 791 / 0	13691 / 787 / 12
GOF von F^2	1.030	1.100	1.040
Finale R-Werte [$ I > 2s(I) $]	R ₁ = 0.0662, wR ² = 0.1651	R ₁ = 0.0710, wR ₂ = 0.1400	R ₁ = 0.0247, wR ₂ = 0.0560
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0685, wR ² = 0.1669	R ₁ = 0.1080, wR ₂ = 0.1518	R ₁ = 0.0329, wR ₂ = 0.0590
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.037 / -0.770	1.303 / -0.876	1.066 / -1.050

Tabelle 9 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 142, 143 und 144.

Verbindung	142	143	144
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₀ H ₆₃ BeN ₂ P ₂	C ₃₉ H ₄₅ BeClN ₂	C ₄₃ H ₅₄ BeN ₂
M [g/mol]	883.07	586.23	607.89
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1 ₂ 1/ <i>c</i> 1	<i>P</i> 1
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	13.9469(5)	12.623(4)	9.7746(3)
<i>b</i> [Å]	24.2019(8)	17.648(6)	10.6285(3)
<i>c</i> [Å]	15.8302(4)	31.254(10)	18.2597(4)
α [°]	90	90	92.453(2)
β [°]	107.5080(10)	100.471(14)	97.142(2)
γ [°]	90	90	90.353(2)
Volumen [Å ³]	5095.8(3)	6847.(4)	1880.42(9)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.151	1.137	1.074
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.125	0.140	0.453
<i>F</i> (000)	1884	2512	660
Beugungsbereich	2.275 bis 25.250°	1.91 bis 26.41°	4.164 bis 74.734°
Gemessene Reflexe	59736	71927	35608
Unabhängige Reflexe	9206	13965	7393
minimale / maximale Transmission	0.5935/0.7454	0.3851/0.7454	0.929/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	9206 / 580 / 156	13965 / 791 / 0	7393 / 424 / 0
<i>GOF</i> von <i>F</i> ²	1.038	1.020	1.031
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 <i>s</i> (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1319	R ₁ = 0.0510, wR ² = 0.1233	R ₁ = 0.0423, wR ₂ = 0.1002
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0573, wR ₂ = 0.1378	R ₁ = 0.0724, wR ² = 0.1341	R ₁ = 0.0571, wR ₂ = 0.1071
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.781 / -0.436	0.478 / -0.405	0.283 / -0.217

Tabelle 10 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 145, 147 und 148.

Verbindung	145	147	148
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₈ H ₆₂ Be ₂ N ₂	C ₃₀ H ₃₄ AgBP ₂	C ₃₁ H ₄₄ IrP
M [g/mol]	685.01	575.19	639.83
Temperatur [K]	100.01(10)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Mo _{Kα} , 0.71073	Mo _{Kα} , 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	9.5459(3)	9.819(5)	10.7965(3)
b [Å]	10.8811(4)	16.461(2)	16.0969(5)
c [Å]	10.9579(4)	9.828(4)	15.0477(4)
α [°]	69.159(4)	90	90
β [°]	64.377(3)	119.467(15)	91.2280(10)
γ [°]	77.245(3)	90	90
Volumen [Å ³]	956.09(7)	1383.1(9)	2614.54(13)
Z	1	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.190	1.381	1.625
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.495	0.861	5.185
$F(000)$	372	592	1288
Beugungsbereich	4.362 bis 75.041°	2.382 bis 28.312°	1.853 bis 25.249°
Gemessene Reflexe	17926	16490	27416
Unabhängige Reflexe	3738	6187	4732
minimale / maximale Transmission	0.896/1.000	0.6636/0.7457	0.5219/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	3738 / 235 / 0	6187 / 313 / 1	4732 / 309 / 0
GOF von F^2	1.033	1.058	1.028
Finale R-Werte [$ I > 2s(I) $]	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1010	R ₁ = 0.0185, wR ₂ = 0.0433	R ₁ = 0.0254, wR ² = 0.0543
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0531, wR ₂ = 0.1064	R ₁ = 0.0197, wR ₂ = 0.0437	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0578
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.204 / -0.206	0.404 / -0.275	1.344 / -0.794

Tabelle 11 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 149 und 150.

Verbindung	149	150
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C ₃₆ H ₅₂ BeCl ₄ P ₄ Rh ₂	C ₅₆ H ₅₄ BeRh ₂
M [g/mol]	965.28	941.82
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 1
Abmessung der Einheitszelle		
<i>a</i> [Å]	15.9724(3)	10.606(5)
<i>b</i> [Å]	15.9885(3)	10.884(9)
<i>c</i> [Å]	32.4207(6)	21.397(10)
α [°]	90	89.977(16)
β [°]	90	88.608(17)
γ [°]	90	63.580(13)
Volumen [Å ³]	8279.4(3)	2211(2)
Z	8	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.549	1.415
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.235	0.783
<i>F</i> (000)	3920	968
Beugungsbereich	1.909 bis 33.126°	0.952 bis 25.250°
Gemessene Reflexe	121770	35686
Unabhängige Reflexe	14045	8010
minimale / maximale Transmission	0.74363/1.00000	0.5809/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/ Parameter/ Einschränkungen	14045 / 467 / 174	8010 / 542 / 0
<i>GOF</i> von <i>F</i> ²	1.085	1.022
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 <i>s</i> (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0677	R ₁ = 0.0290, wR ² = 0.0676
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0665, wR ₂ = 0.0795	R ₁ = 0.0434, wR ² = 0.0727
maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.214 / -0.948	0.697 / -0.448

VII LITERATURVERZEICHNIS

-
- [1] T. Tröster, Masterthesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2019**.
- [2] E. Hückel, *Z. Phy.* **1930**, *60*, 423 – 456.
- [3] E. Hückel, *Z. Phy.* **1931**, *70*, 204 – 286.
- [4] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 827 – 849.
- [5] P. v. R. Schleyer *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115 – 1118.
- [6] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.* **1958**, *247*, 1 – 21.
- [7] M. A. Mehlman, *Am. J. Ind. Med.* **1991**, *20*, 707 – 711.
- [8] D. K. Verma, K. d. Tombe, *AIHA J.* **2002**, *63*, 225 – 230.
- [9] R. Breslow, J. Brown, J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4383 – 4390.
- [10] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393 – 398.
- [11] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* 209 – 218.
- [12] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996** *118*, 6317 – 6318.
- [13] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842 – 3888.
- [14] R. Breslow, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 984 – 987.
- [15] H. G. Köser, G. E. Renzoni, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6359 – 6360.
- [16] R. K. Sachs, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 783 – 787.
- [17] S. R. Kass, G. N. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12322 – 12337.
- [18] R. Breslow, *Chem. Rev.* **2014**, *14*, 1174 – 1182.
- [19] H. A. Jahn, E. Teller, F. G. Donnan, *Proc. R. Soc. Lond.* **1937**, *161*, 220 – 235.
- [20] R. Breslow, E. Mohacsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 431 – 434.
- [21] A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K. D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, Michl, Josef, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *100*, 2648 – 2650.
- [22] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1979**, *36*, 343 – 370.

-
- [23] J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9196 – 9197.
- [24] J. Limanto, J. A. Tallarico, J. R. Porter, K. S. Khuong, K. N. Houk, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14748 – 14758.
- [25] J. Limanto, M. L. Snapper, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6440 – 6441.
- [26] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017 – 3018.
- [27] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575 – 4577.
- [28] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951 – 1954.
- [29] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379 – 385.
- [30] E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27 – 32.
- [31] H. J. Worner, F. Merkt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6404 – 6424.
- [32] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903 – 10914.
- [33] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1 – 53.
- [34] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253 – 259.
- [35] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979 – 2981.
- [36] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880 – 1889.
- [37] L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1184 – 1187.
- [38] E. H. Braye, W. Huebel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406 – 4413.
- [39] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163 – 3164.
- [40] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099 – 5102.
- [41] 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 – 20177.
- [42] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, *37*, 4487 – 4489.
- [43] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210 – 3216.
-

-
- [44] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, *Organometallchemie*, Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**, 4. Auflage, 24.
- [45] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977 – 2980.
- [46] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922 – 5927.
- [47] S. Thanedar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 65 – 68.
- [48] T. Takahashi, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 623 – 626.
- [49] E.-I. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829 – 282.
- [50] K. Takagi, C. J. Rousset, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1440 – 1442.
- [51] H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5936 – 5937.
- [52] B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 223 – 229.
- [53] W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 67 – 74.
- [54] T. Takahashi, M. Kotora, K. Kasai, N. Suzuki, K. Nakajima, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4183 – 4185.
- [55] G. Erler, R. Zwettler, C. Krüger, R. Schlund, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C15 – C18.
- [56] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985 – 9991.
- [57] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342 – 2349.
- [58] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132 – 5139.
- [59] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353 – 6359.
- [60] J. Wahler, Dissertation Universität Würzburg, **2013**.
- [61] F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Brückner, K. Radacki, G. Bélanger-Chabot, T. B. Mader, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11226 – 11233.
- [62] J. J. Baker, K. H. M. Al Furaiji, O. T. Liyanage, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1581 – 1587.
- [63] J. H. Barnard, S. Yruegas, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2016**, *35*, 929 – 931.

-
- [64] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977-2980
- [65] S. Yruegas, C. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics*, **2017**, *36*, 2581 – 2587.
- [66] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 12083 –12086.
- [67] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6658 – 6661.
- [68] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18358 – 18361.
- [69] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *32*, 9858 – 9861.
- [70] L. Mailänder, *Dissertation Universität Würzburg* **2016**.
- [71] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006 – 8013.
- [72] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347 – 6351.
- [73] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604 – 9606.
- [74] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941 – 947.
- [75] B. C. Caputo, Z. J. Manning, J. H. Barnard, C. D. Martin, *Polyhedron*, **2016**, *114*, 273 – 277.
- [76] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics*, **2013**, *32*, 6800 – 6803.
- [77] S. Yruegas, K. Huang, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9902 –9911.
- [78] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 323 – 324.
- [79] C. K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131 – 134.
- [80] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816 – 8817.
- [81] U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991 – 994.
- [82] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911 – 12912.
- [83] P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266 – 1274.
- [84] W. Neugebauer, A. J. Kos, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 107 – 118.

-
- [85] X. Chen, G. Meng, G. Liao, F. Rauch, J. He, A. Friedrich, T. B. Marder, N. Wang, P. Chen, S. Wang, X. Yin, *Chemistry*, **2021**, *27*, 6274-6282.
- [86] M. Lorenz-Rothe, K. S. Schellhammer, T. Jägeler-Hoheisel, R. Meerheim, S. Kraner, M. P. Hein, C. Schünemann, M. L. Tietze, M. Hummert, F. Ortman, G. Cuniberti, C. Körner, K. Leo, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600152.
- [87] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532 – 2539.
- [88] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, A. Kaur, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr., *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 12512 – 12516.
- [89] C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1475 – 1486.
- [90] W. Zhang, D. Yu, Z. Wang, B. Zhang, L. Xu, G. Li, N. Yan, E. Rivard, G. He, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 109 – 113.
- [91] K. R. Bluer, L. E. Laperriere, A. Pujol, S. Yruegas, V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2917 – 2927.
- [92] L. E. Laperriere, S. Yruegas, C. D. Martin, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 937 – 943.
- [93] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380 – 9383.
- [94] W. Yang, K. E. Krantz, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3971 – 3975.
- [95] S. Biswas, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4564 – 4566.
- [96] Y. Shoji, N. Tanaka, S. Muranaka, N. Shigeno, H. Sugiyama, K. Takenouchi, F. Hajjaj, T. Fukushima, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12704.
- [97] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808 – 6811.
- [98] W. Zhang, G. Li, L. Xu, Y. Zhuo, W. Wan, N. Yan, G. He, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4444 – 4450.
- [99] S. Kirschner, S.-S. Bao, M. K. Fengel, M. Bolte, H.- W. Lerner, M. Wagner, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5060 – 5065.
- [100] T. A. Bartholome, K. R. Bluer, C. D. Martin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6319 – 6322.
- [101] S. Yruegas, J. H. Barnard, K. Al-Furaiji, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 1515 – 1518.
- [102] J. Kashida, Y. Shoji, T. Fukushima, *Chem. - Asian J.* **2019**, *14*, 1879 – 1885.

-
- [103] J. Gilmer, H. Budy, T. Kaese, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5621 – 5625.
- [104] K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2703 - 2728.
- [105] P. Fröhlich, T. Lorenz, G. Martin, B. Brett, M. Bertau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2544 – 2580.
- [106] Magnus R. Buchner, *Z. Naturforsch. B.* **2020**, *75*, 405 – 412.
- [107] S. Freeman, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Ed.: R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken, **2015**.
- [108] D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10718 – 10733.
- [109] H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 745 – 786.
- [110] G. Wang, J. E. Walley, D. A. Dickie, S. Pan, G. Frenking, R. J. Gilliard, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4560 – 4564.
- [111] D. L. Hildenbrand, L. P. Theard, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 5350 - 5355.
- [112] a) K. A. Walsh, E. E. Vidal, **2009**; b) O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 310 – 316.
- [113] M. R. Buchner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12018 – 12036.
- [114] T. M. McCleskey, V. Buchner, R. W. Field, B. L. Scott, *Rev. Environ. Health*, **2009**, *24*, 75 – 115.
- [115] B. L. Scott, T. M. McCleskey, A. Chaudhary, E. Hong-Geller, S. Gnanakaran, *Chem. Commun.* **2008**, 2837 – 2847.
- [116] M. D. Rossman, M. E. Kreider, *Sarcoidosis Vasc. Diffuse Lung. Dis.* **2003**, *20*, 104 – 109.
- [117] J. R. Balmes, J. L. Abraham, R. A. Dweik, E. Fireman, A. P. Fontenot, L. A. Maier, J. Muller-Quernheim, G. Ostiguy, L. D. Pepper, C. Saltini, C. R. Schuler, T. K. Takaro, P. F. Wambach, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **2014**, *190*, e3 - e59.
- [118] A. E. Wyman, S. E. Hines, *Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.*, **2018**, *18*, 73 – 79.
- [119] A. S. McKee, D. G. Mack, F. Crawford, A. P. Fontenot, *Mucosal Immunol.*, **2015**, *8*, 1237 – 1247.
- [120] A. S. McKee, A. P. Fontenot, *Curr. Opin. Immunol.*, **2016**, *42*, 25 – 30.
- [121] A. P. Fontenot, *Ann. Am. Thorac. Soc.*, **2018**, *15*, 81 - 85.
- [122] D. G. Mack, A. M. Lanham, M. T. Falta, B. E. Palmer, L. A. Maier, A. P. Fontenot, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **2010**, *181*, 1241 – 1249.
-

-
- [123] L. S. Newman, *Science*, **1993**, *262*, 197 – 198.
- [124] A. P. Fontenot, M. Torres, W. H. Marshall, L. S. Newman, B. L. Kotzin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2000**, *97*, 12717 – 12722.
- [125] A. Fontenot, B. Kotzin, *Tissue Antigens*, **2003**, *62*, 449 – 458.
- [126] M. R. Buchner, *Chem. Commun.* **2020**, *63*, 8895 – 8907.
- [127] P. G. Plieger, K. D. John, T. S. Keizer, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14651 – 14658.
- [128] T. P. Hanusa, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2011**, 1 – 25.
- [129] P. G. Plieger, K. D. John, T. S. Keizer, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14651 – 14658.
- [130] J. K. Buchanan, P. G. Plieger, *Z. Naturforsch. B.* **2020**, *75*, 459 – 472.
- [131] M. Jaber, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr. Sect B*, **1978**, *B34*, 429 – 431.
- [132] G. Duc, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr. Sect B*, **1978**, *B34*, 2115 – 2118.
- [133] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2529 – 2534.
- [134] L. A. Freeman, J. E. Walley, A. D. Obi, G. Wang, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 10554 – 10568.
- [135] A. Paparo, C. Jones, *Asian J. Chem.* **2019**, *14*, 486 – 490.
- [136] R. P. Linstead, J. M. Robertson *J. Chem. Soc* **1936**, 1736 -1738.
- [137] R. Kubiak, A. Waskowska, M. Sledz, A. Jezierski, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1344–1350.
- [138] H.H. Karsch, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 905 – 911.
- [139] H. Nöth, D. Schlosser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1711 – 1713.
- [140] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098 – 2100.
- [141] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, *Organometallics* **2015**, *34*, 653 – 662.
- [142] J. E. Walley, G. Breiner, G. Wang, D. A. Dickie, A. Molino, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr., *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1967 – 1970.
- [143] J. K. Schuster, D. K. Roy, C. Lenczyk, J. Mies, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2652 – 2658.

-
- [144] U.M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, V.A. D'yakonov, R. A. Zinnurova, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 176 - 180.
- [145] J. Wei, L. Liu, M. Zhan, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5634 – 5638.
- [146] D. K. Roy, T. Tröster, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, K. Radacki, C. Prankevicius, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *60*, 3812 – 3819.
- [147] C. D. Whitt, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 17 – 25.
- [148] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1724 – 1728.
- [149] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814 – 1818.
- [150] S. A. Johnson, Feng-Quan Liu, Min Chul Suh, S. Zurcher, M. Haufe, S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4199 – 4211.
- [151] R. Kuroda, Y. Imai, N. Tajima, *Chem. Commun.* **2002**, 2848 – 2849.
- [152] L. Winner, G. Bélanger-Chabot, M. A. Celik, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9349 – 9351.
- [153] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krahfuß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603 – 8609.
- [154] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162 – 6165.
- [155] A. Paparo, A. J. R. Matthews, C. D. Smith, A. J. Edwards, K. Yuvaraj, C. Jones, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7604 – 7609.
- [156] A. Paparo, C. D. Smith, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *131*, 11581 – 11585.
- [157] M. Woski, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch. B.* **2014**, *59b*, 269 – 273.
- [158] 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 – 894.
- [159] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832 – 2838.
- [160] M. Müller, M. R. Buchner, *Chemistry*, **2020**, *26*, 9915 – 9922.
- [161] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215 – 6221.
- [162] G. Wang, J. E. Walley, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 9407 – 9411.

- [163] G. Bombieri, F. Benetollo, E. Klähne, R. D. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 6, 1115 – 1121.
- [164] J. Gilmer, H. Budy, T. Kasese, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 5621 – 5625.
- [165] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4688.
- [166] M. Müller, A. J. Karttunen, M. R. Buchner, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 5415 – 5422.
- [167] R. Puchta, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 67 – 74.
- [168] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2716 – 2720.
- [169] H. G. Ang, B.O West, *Austr. J. Chem.* **1967**, 20, 1133 – 1142.
- [170] J. L. Atwood, S. G. Bott, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 692 – 693.
- [171] S. L. Hinchley, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, A. R. Turner, B. F. Johnston, D. W. H. Rankin, M. Ahmadian, J. N. Jones, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2004**, 2469 – 2476.
- [172] X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 4147 – 4192.
- [173] M. Weber, M. Bolte, M. Wagner, *CSD Communication*, **2022**.
- [174] Z. Lu, C.-H. Jun, S. R. de Gala, M. Sigalas, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 24, 1877 – 1880.
- [175] C. Perthuisot, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3647 – 3648.
- [176] C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, W. D. Jones, *Organometallics*, **1997**, 16, 2016 – 2023.
- [177] M. Zhan, S. Zhang, W-X Zhang, Z. Xi, *Org. Lett.* **2013**, 15, 4182 – 4185.
- [178] V. C. Gibson, C. E. Graitmann, P. M. Hare, M. L. H. Green, J. A. Bandy, P. D. Grebenik, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2025 – 2035.
- [179] B. R. Dible, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 872 – 873.
- [180] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705 – 5709.
- [181] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5899 – 5902.
- [182] J.-F. Cui, H. Huang, H. N. C. Wong, *Synlett* **2011**, 7, 1018 – 1022.
- [183] A. Hübner, A. M. Diehl, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2013**, 32, 6827 – 6833.
- [184] A. Paparo, C. Jones, *Asian J. Chem.* **2019**, 14, 486 – 490.
- [185] M. R. Buchner, N. Spang, M. Müller, S. S. Rudel, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 11314 – 11317.
- [186] A. Paparo, A. J. R. Matthews, C. D. Smith, A. J. Edwards, K. Yuvaraj, C. Jones, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 7604 – 7609.
- [187] L. Wu, S. S. Chitnis, H. Jiao, V. T. Annibale, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16780 – 16790.
- [188] B. Paz-Michel, M. Cervantes-Vazquez, M. Angeles Paz-Sandoval, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3094 – 3102.