

Julius-Maximilians-Universität Würzburg



Neue niedervalente Organoaluminiumverbindungen: Darstellung und Eigenschaften

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Alexander Hofmann

Würzburg 2019

Neue niedervalente Organoaluminiumverbindungen: Darstellung und Eigenschaften

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

vorgelegt von

Alexander Hofmann
aus Nürnberg

Würzburg 2019

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius

3. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Mutter

*„Erfolg ist ein Gesetz der Serie und Mißerfolge sind Zwischenergebnisse. Wer weitermacht,
kann gar nicht verhindern, daß er irgendwann auch Erfolg hat.“*

THOMAS A. EDISON

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2015 bis Januar 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. HOLGER BRAUNSCHWEIG durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Dialumination of unsaturated species with a reactive bis(cyclopentadienyl) dialane**
A. Hofmann, A. Lamprecht, O. F. González-Belman, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Braunschweig
Chem. Commun. **2018**, *54*, 1639–1642.
- **Lewis-Base-Induced Disproportionation of a Dialane**
A. Hofmann, A. Lamprecht, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Tröster, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, H. Braunschweig
Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 11795–11802.
- **Monomeric Cp^{3t}Al(I): Synthesis, reactivity, and the concept of valence isomerism**
A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig
Chem. Sci. **2019**, *Manuskript im Druck*, DOI: 10.1039/C8SC05175E.
- **Aluminum(I)/Boron(III) Redox Reactions**
A. Hofmann, C. Prankevicius, T. Tröster, H. Braunschweig
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *Manuskript im Druck*, DOI: 10.1002/anie.201813619;
Angew. Chem. **2019**, *Manuskript im Druck*, DOI: 10.1002/ange.201813619.
- **Heterodiatomic Multiple Bonding in Group 13: A Complex with a B–Al π Bond Reduces CO₂**
A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig
Nat. Chem. **2019**, *Manuskript eingereicht*.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)	IR	Infrarot
Ant	Anthracenyl	<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
Äq	Äquivalente	K	Kelvin
Ar	Aryl	kcal	Kilokalorien
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran	L	Neutralligand
br	breit	LB	Lewis-Base
Bu	Butyl	m	Multipllett
bzw	Beziehungsweise	Max	maximal
°C	Grad Celsius	Me	Methyl
CAAC ^{Me}	(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden	Mes	Mesityl
CAAC ^{Ment}	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-3-((2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden	mg	Milligram
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center	MHz	Megahertz
cent	Zentroid	Min	minimal
CSD	Cambridge Structural Database	min	Minute(n)
cm	Zentimeter	mL	Milliliter
Cp	Cyclopentadienyl	mmol	Millimol
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	MOLP	Metal-Only-Lewis-Pair
Cp ^{3t}	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadien	NacNac	1,3-Diketimin
d	Dublett	NBO	Natural Bond Order
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	NHO	<i>N</i> -heterocyclischen Olefin
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	nm	Nanometer
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl	NMR	Kernresonanzspektroskopie
EN	Elektronegativität	Ph	Phenyl
EPR	Elektronenspinresonanz	pm	Pikometer
Et	Ethyl	^{<i>i</i>} Pr	<i>Isopropyl</i>
<i>et al.</i>	und andere	pip	Piperidyl
g	Gramm	pin	2,3-Dimethyl-2,3-butandiol
Δ <i>G</i>	freie Gibbs-Energie	py	Pyridin
GOF	Goodness of Fit	R	beliebiger organischer Substituent (sofern nicht anders angegeben)
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital	RT	Raumtemperatur
HRMS	(LIFDI) High Resolution Mass Spectrometry	s	Singulett
Hz	Hertz	sept	Septett
IDipp	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol
IMe	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden	t	Triplett
IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden	^{<i>t</i>} Bu	<i>tert</i> -Butyl
IPr	<i>N,N'</i> -Diisopropyl-imidazol-2-yliden	THF	Tetrahydrofuran

TMS	Trimethylsilyl	UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
Tp	Terphenyl, 1,5-Diphenylphenyl	WBI	Wiberg Bindungsindex
Tp ^{iPr}	Bis-2,6-(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl	z. B.	zum Beispiel
Trip	2,4,6-Triisopropylphenyl	δ	chemische Verschiebung
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend		
ÜM	Übergangsmetall	°	Grad

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Niedervalente Hauptgruppenverbindungen	1
1.2 Al(I)-Verbindungen	4
1.3 Al-Heteroatom Mehrfachbindungen	13
1.3.1 Al-Chalkogen-Mehrfachbindungen	13
1.3.2 Al-Pnictogen-Mehrfachbindungen	15
1.4 Dialane	17
1.5 B–Al-Bindungen	25
2. Ergebnisse und Diskussion:	28
2.1 Die Wahl des Liganden:	28
2.2 Cp*Al-Verbindungen	31
2.3 Cp ^{3t} Al-Verbindungen	57
2.4 Cp ^{3t} Al–B-Bindungen	76
2.5 Cp ^{3t} Al-Mehrfachbindungen	89
3. Zusammenfassung	103
4. Summary	110
5. Experimenteller Teil	116
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	116
5.2 Analytische Methoden	116
5.3 Ausgangsverbindungen	117
5.4 Synthesen und Charakterisierungen	118
5.4.1 Cp*Al-Verbindungen	118
5.4.2 Cp ^{3t} Al-Verbindungen	126
5.4.3 Cp ^{3t} Al–B-Bindungen	131
5.4.4 Cp ^{3t} Al-Mehrfachbindungen	135
6. Anhang	139
6.1 Strukturverzeichnis	139
6.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung	140
7. Literaturverzeichnis	152

1. Einleitung

1.1 Niedervalente Hauptgruppenverbindungen

Niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen erwecken aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften seit einigen Jahrzehnten das Interesse zahlreicher Forschungsgruppen.^[1] Im Vergleich zu den Verbindungen mit der in der Natur hauptsächlich vorkommenden Oxidationszahl am Zentralatom, weisen niedervalente Verbindungen eine erhöhte Reaktivität auf. Durch Redoxprozesse kann anschließend oft der Zugang zu weiteren, neuen Verbindungsklassen ermöglicht werden.^[2] Die Darstellung und Untersuchung von niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen ist somit ein wichtiger Bestandteil vergangener sowie aktueller Grundlagenforschung. Substanzen mit niedrigeren Oxidationsstufen am Zentralatom wurden bisher über sterisch anspruchsvolle Liganden kinetisch, bzw. über Lewis-Basen elektronisch stabilisiert. Mit Hilfe der sterisch anspruchsvollen $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe, gelang es der Gruppe um LAPPERT in den 70er Jahren zunächst eine dimere Zinn(II)-Spezies **I**^[1a] sowie anschließend die analoge Germaniumverbindung **II** darzustellen (Abb. 1).^[1e] 1981 konnte die Gruppe um WEST mit der Verbindung $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ (**III**) das Siliciumhomolog isolieren (Abb. 1).^[1b] Die Darstellung dieser Verbindungen kann als Beginn der Ära der niedervalenten Hauptgruppenmolekülchemie angesehen werden.

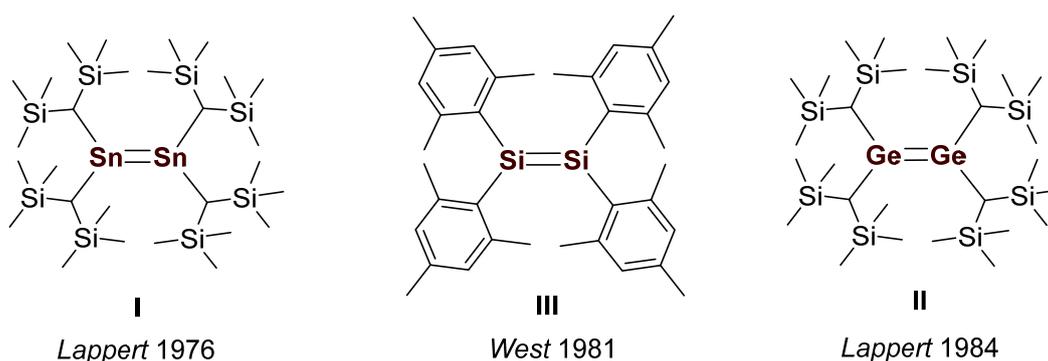


Abb. 1 Erste isolierte Hauptgruppenelementverbindung mit Doppelbindungscharakter sowie weitere niedervalente Gruppe 14 Verbindungen.^[1a, 1b, 1e]

1981 berichteten YOSHIFUJI und Mitarbeiter über ein Diphosphen (**IV**), welches als erstes isoliertes Molekül mit homonuklearer Mehrfachbindung der Gruppe 15 angesehen wurde (Abb. 2).^[1c] Kurz darauf konnte das erste Diarsen **V** von COWLEY *et al.* dargestellt werden (Abb. 2).^[1d]

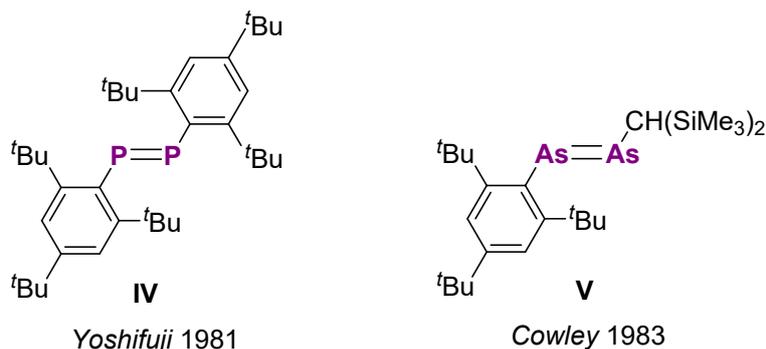


Abb. 2 Die ersten Mehrfachbindungssysteme der Gruppe 15.^[1c, 1d]

Erst zwei Jahrzehnte später wurde über die ersten niedervalenten Verbindungen der Gruppe 2 berichtet. So gelang es der Gruppe um JONES die erste Magnesium(I)-Verbindung **VI** darzustellen, in der sterisch anspruchsvolle 1,3-Diketimine (NacNac) verwendet wurden (Abb. 3).^[3] 2016 konnte die Arbeitsgruppe BRAUNSCHWEIG eine Berylliumverbindung **VII** mit der Oxidationsstufe 0 erhalten (Abb. 3).^[4] Das Berylliumzentralatom wird hierbei mit zwei cyclischen Alkylaminocarbenen (CAAC) stabilisiert.

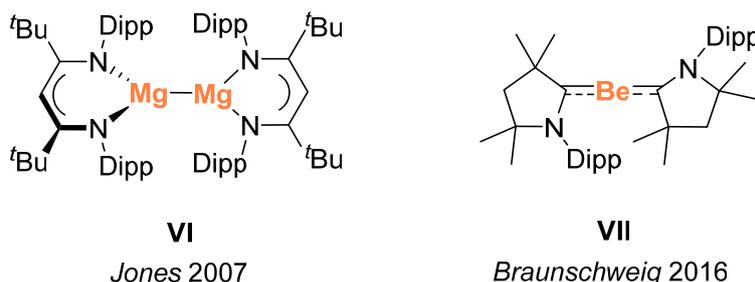
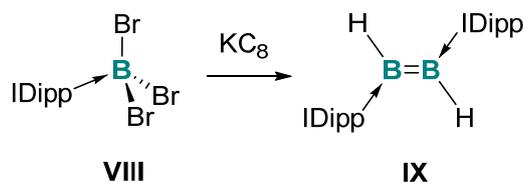


Abb. 3 Niedervalente Verbindungen der Gruppe 2.^[3-4]

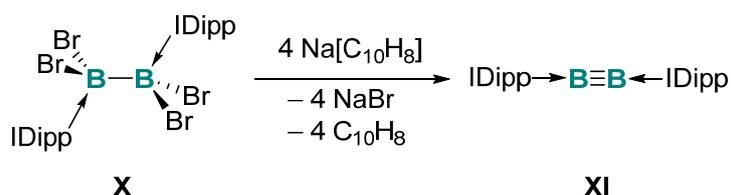
In der Gruppe 13 ist die größte Vielfalt an niedervalenten Verbindungen dem leichtesten Homolog Bor vorbehalten. Über spektroskopische Hinweise für die Existenz einer Bor-Verbindung mit Oxidationsstufe +I (BF) wurde bereits 1950 berichtet.^[5] Die Darstellung der ersten neutralen Bor-Bor-Mehrfachbindung gelang 1995 KNIGHT *et al.* mit dem EPR-spektroskopischen Nachweis von H-B=B-H in einer Argonmatrix bei 4 K.^[6] Eine Isolierung von H-B=B-H war nicht möglich. ROBINSON und Mitarbeiter berichteten im Jahr 2007 über die Darstellung und Isolierung eines bei Raumtemperatur stabilen Diborens (Schema 1).^[7] Hierbei ging man von einem *N*-heterocyclischen-Carben- (NHC-)Addukt des Bortribromids (**VIII**) aus und reduzierte es mit einem Überschuss an Kaliumgraphit. Vermutlich durch die Bildung reaktiver, radikalischer Intermediate kam es allerdings zur Abstraktion von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel. Anstatt einer bromierten, konnte

somit eine hydrierte Spezies isoliert werden (**IX**). Diese nicht selektive Darstellungsmethode führte zu Ausbeuten von lediglich 12 %.



Schema 1 Darstellung der ersten neutralen Verbindung mit B=B-Mehrfachbindung.^[7]

Im Gegensatz zu dieser unselektiven Reaktion gelang es der Arbeitsgruppe BRAUNSCHWEIG 2012 bzw. 2014 NHC-stabilisierte Aryl- und Heteroarylborane durch Reduktion selektiv zu den entsprechenden Diborenen in hohen Ausbeuten (67–89%) umzusetzen.^[8] Wurde das Bis(NHC)-Addukt von B_2Br_4 (**X**) reduziert, konnte neben dem Bis(NHC)-Addukt des Dibromoborens, auch das erste Diborin **XI**, bei dem Bor die Oxidationszahl 0 trägt, dargestellt werden (Schema 2).^[9] Da die B–B-Bindung hierbei bereits geknüpft war, konnte die Bildung radikalischer Intermediate vermieden und eine gute Ausbeute (57 %) erzielt werden.



Schema 2 Darstellung der ersten Verbindung mit B≡B-Dreifachbindung.^[9]

Neben Diborenen können niedervalente Borverbindungen ebenfalls als monomere Borylene existieren. In freier Form sind diese jedoch hochreaktiv und bisher unter Normalbedingungen nicht isoliert. Mit Hilfe der Basenstabilisierung ist jedoch die Darstellung von Borylenaddukten möglich (**XII–XIV** Abb. 4).^[10]

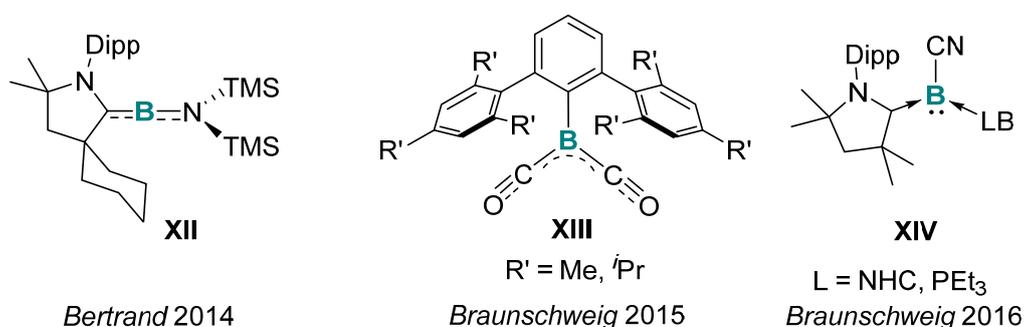
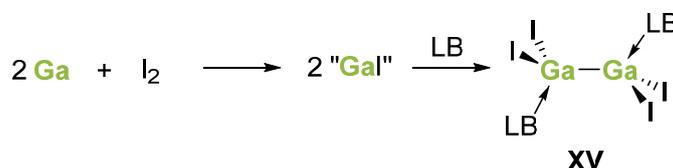


Abb. 4 Beispiele von isolierten, basenstabilisierten Borylenen.^[10]

1. EINLEITUNG

Für die schweren Homologe der Gruppe 13 sind ebenfalls niedervalente Verbindungen bekannt. Während im Falle von Gallium, Indium und Thallium die Darstellung niedervalenter Spezies mit bereits geringer sterischer Abschirmung am Zentralatom möglich ist, bedarf es bei den leichteren Homologen Aluminium und Bor einer viel größeren Abschirmung. Begründet werden kann dieser Trend mit der Abnahme der Bindungsbereitschaft des *s*-Valenzelektronenpaars, was als „Inert-Paar-Effekt“ bezeichnet wird, und beim Bor am geringsten, zum Thallium hin immer stärker ausfällt.^[11] Das schwerste natürlich vorkommende Homolog Thallium kommt aufgrund dieses Effekts hauptsächlich in der Oxidationszahl +I vor, daher ist ein Vergleich mit den anderen Homologen nicht aussagekräftig.^[12] Bei Indiumverbindungen macht sich dieser Effekt ebenfalls bereits stark bemerkbar, sodass Indium(I)-Halogenide unter Normalbedingungen stabil sind und eine wesentliche Funktion in der Katalyse besitzen.^[13] Galliumsubhalogenide entstehen als Zwischenstufe durch Ultraschallbehandlung einer Mischung aus flüssigem Gallium und elementarem Iod.^[14] Die Zugabe einer Lewis-Base bei Raumtemperatur erlaubte die Isolation eines stabilen Disproportionierungsprodukt, das Lewis-Basenaddukt des Tetraioddigallans (XV, Schema 3).^[15]

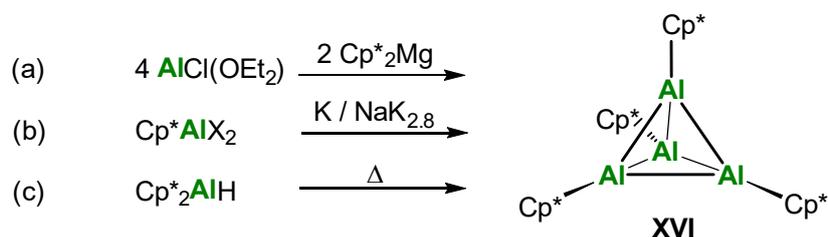


Schema 3 Darstellung eines Tetraioddigallans.^[15]

1.2. Al(I)-Verbindungen

Das Aluminiumzentrum liegt in den meisten organometallischen Verbindungen in der Oxidationsstufe +III vor. Niedervalente Aluminiumverbindungen sind im Vergleich zu derartigen Borverbindungen schwieriger zu verwirklichen, obwohl der „Inert-Paar-Effekt“ bei Aluminium größer ist als bei Bor. Erklärt werden kann dies mit dem größeren Atomradius ($R_{\text{B}} = 0.88 \text{ \AA}$, $R_{\text{Al}} = 1.12 \text{ \AA}$) sowie der höheren Elektropositivität ($\text{EN}_{\text{B}} = 2.0$, $\text{EN}_{\text{Al}} = 1.5$), was die Stabilisierung solcher Verbindungen erschwert. Ein Meilenstein in der niedervalenten Aluminiumchemie gelang SCHNÖCKEL und Mitarbeitern nach Umsetzung einer metastabilen Al(I)Cl-Lösung mit Cp^*_2Mg ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$,

Schema 4, a).^[16] Dabei konnte 1991 die erste, bei Raumtemperatur stabile, Aluminium(I)-Verbindung $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (**XVI**) als blassgelber, kristalliner Feststoff isoliert werden.



Schema 4 Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$.^[16-17]

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse offenbarte die Ausbildung eines Al_4 -Tetraeders (Abb. 5). Dabei ist jeder Cp^* -Ring an ein Al-Atom η^5 -koordiniert, wobei die Ringe näherungsweise parallel zur gegenüberliegenden Basisfläche des Tetraeders liegen. Der mittlere Al–C-Abstand beträgt 2.334 \AA und ist etwas länger als bei der Al(III)-Verbindung Cp^*AlCl_2 (2.227 \AA).^[18] Der mittlere Al–Al-Abstand beträgt 2.799 \AA und liegt damit zwischen einem Dialan $\text{R}_2\text{Al–AlR}_2$ ($2.660(1) \text{ \AA}$, $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$)^[19] und dem Abstand in metallischem Aluminium (2.86 \AA).

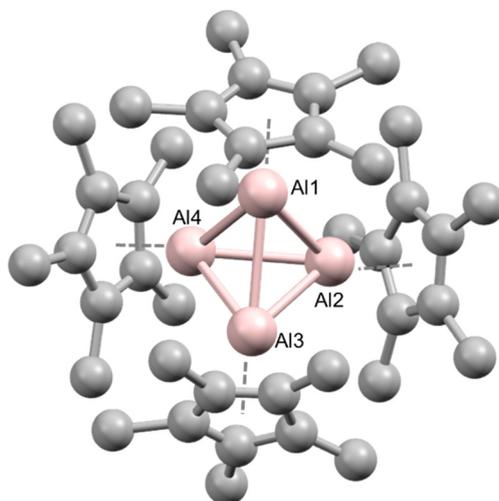
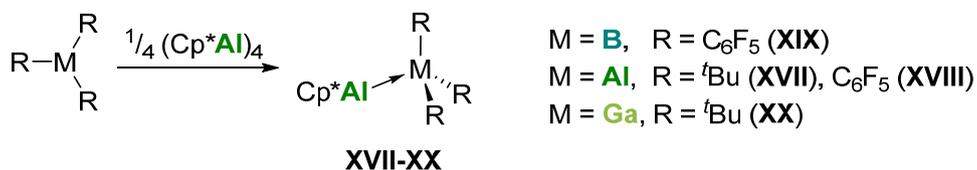


Abb. 5 Festkörperstruktur von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$.

Das Tetramer $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ dissoziiert in Lösung und in der Gasphase zur monomeren Cp^*Al -Spezies.^[20] Diese ist für die eigentliche Reaktivität verantwortlich, während hingegen die tetramere Form relativ reaktionsträge ist. Das Tetramer ist mäßig luftempfindlich.

1. EINLEITUNG

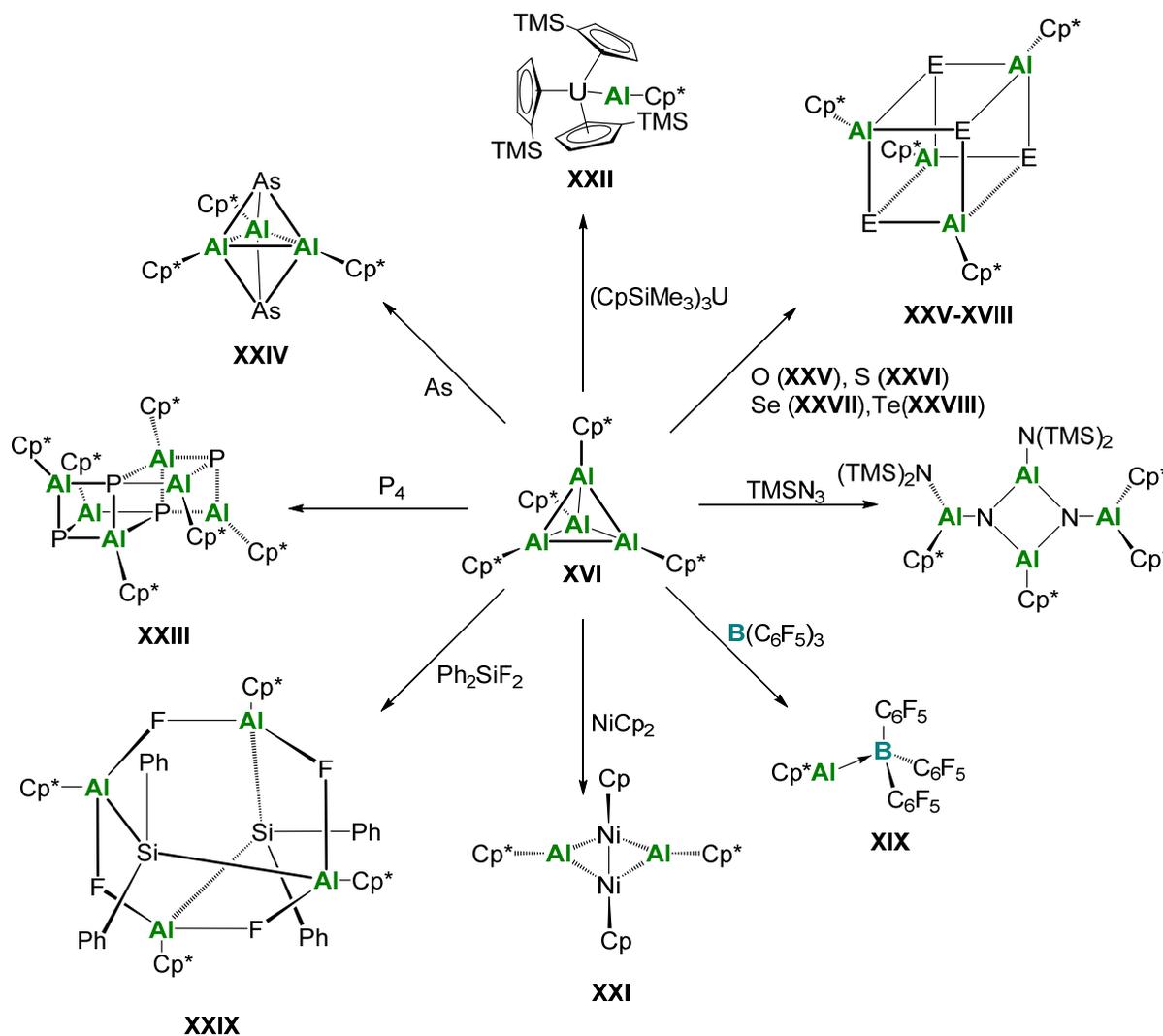
Es wird berichtet, dass sich erst bei etwa 20-minütigem Luftkontakt eine farblose, amorphe Schicht bildet, die vermutlich aus Aluminiumoxo-/hydroxo-Verbindungen besteht.^[17a] Die Reaktionsträgheit im festen Zustand beruht auf der sterischen Abschirmung des Aluminiumtetraeders durch die Cp*-Liganden Cp*Al(I) wird aufgrund eines freien Elektronenpaares als σ -Donor beschrieben. Somit kann Cp*Al(I) als Lewis-Base betrachtet werden, und ist elektronisch äquivalent zu einem Singulett-Carben. In der Literatur wurden bereits zahlreiche Lewis-Addukte des Cp*Al beschrieben. Die Umsetzung von (Cp*Al)₄ mit ^tBu₃Al oder (C₆F₅)₃Al führte zur Darstellung von Al(I)→Al(III)-Addukten (**XVII**, **XVIII**).^[21] Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Valenzisomere des Dialans. Generell treten dative Bindungen zwischen zwei Atomen von Elementen der Gruppe 13 selten auf. Mit Cp*Al(I) konnten jedoch weitere, auch heteroleptische Al(I)→M(III)-Addukte (M = B, Ga) nach Zugabe von (Cp*Al)₄ zu (C₆F₅)₃B (**XIX**)^[22] oder ^tBu₃Ga (**XX**)^[21b] dargestellt werden (Schema 5). Eine Reaktion von (Cp*Al)₄ mit (C₆F₅)₃In führte nicht zu einem Addukt, sondern lediglich zu Cp*(C₆F₅)₂Al sowie vermutlich (C₆F₅)In(I), welches allerdings aus der Reaktionsmischung nicht isoliert werden konnte.^[22] Da Indium(I)-Verbindungen wesentlich stabiler sind als Aluminium(I)-Verbindungen, bildet sich womöglich nur übergangsweise ein Al(I)→In(III)-Addukt, welches sofort zu Al(III) und In(I) weiterreagiert.



Schema 5 Darstellung von Cp*Al(I)→M(III)-Addukten (M = B, Al, Ga).^[21-22]

Um die relative Lewis-Basizität von M(I)-Verbindungen der Gruppe 13 zu vergleichen, wurde bei M(I)→B(C₆F₅)₃ Komplexen die Abweichung der Summe der drei C-B-C-Winkel von 360° untersucht. Im Falle des Cp*Al→B(C₆F₅)₃ Adduktes beträgt diese etwa 20.2°.^[21b] Dies entspricht einer unerwartet starken Donor-Akzeptor Wechselwirkung, vergleichbar mit der zwischen PPh₃ und (C₆F₅)₃B (20.04°).^[23] Neben der Darstellung von Cp*Al-Addukten mit Lewis-Säuren der Gruppe 13 (**XVII-XX**), ist über eine Reihe an Adduktbildungen mit Übergangsmetallkomplexen (**XXI**) sowie einigen wenigen Lanthanoid- und Actinoidverbindungen (**XXII**) berichtet worden.^[24] Hierbei fungiert Cp*Al, wie bei den Gruppe 13

Verbindungen, ebenfalls als reiner Donorligand. Weiterhin entstehen clusterartige Verbindungen bei der Umsetzung mit Elementen der Gruppe 15 (XXIII, XXIV) und 16 (XXV–XXVIII).^[17a, 25] Azide reagieren mit $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ unter Ausbildung von dimeren Iminoalunen (Schema 6).^[26]



Schema 6 Reaktivitäten der Verbindung $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$.^[17a, 24-26]

Die vielen Reaktivitäten und Möglichkeiten, die sich durch die Darstellung der ersten Aluminium(I)-Verbindung eröffneten, weckten das Interesse mehrerer Forschungsgruppen. Die Darstellung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ erfolgte über donorstabilisierte Aluminiumsubhalogenide $\text{Al}(\text{I})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), welche über eine Kokondensation erhalten werden.^[27] Hierbei wird elementares Aluminium bei 10^{-5} mbar auf etwa 1000°C erhitzt und in die Schmelze ein gasförmiges Hydrogenhalogenid eingeleitet. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein

1. EINLEITUNG

Gleichgewicht zwischen Al(I)X und AlX_3 auf Seite des Al(I)X ein. An einer mit Flüssigstickstoff gekühlten Stahlglocke kondensiert das Al(I)X zusammen mit einem Donorlösungsmittel (meist Et_2O /Toluol-Gemisch) und kann als metastabile Al(I)X -Lösung bei Temperaturen von bis zu $-30\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden (Abb. 6).^[28] Oberhalb dieser Temperatur beginnt eine Disproportionierung, wodurch neben elementarem Aluminium AlX_3 entsteht.

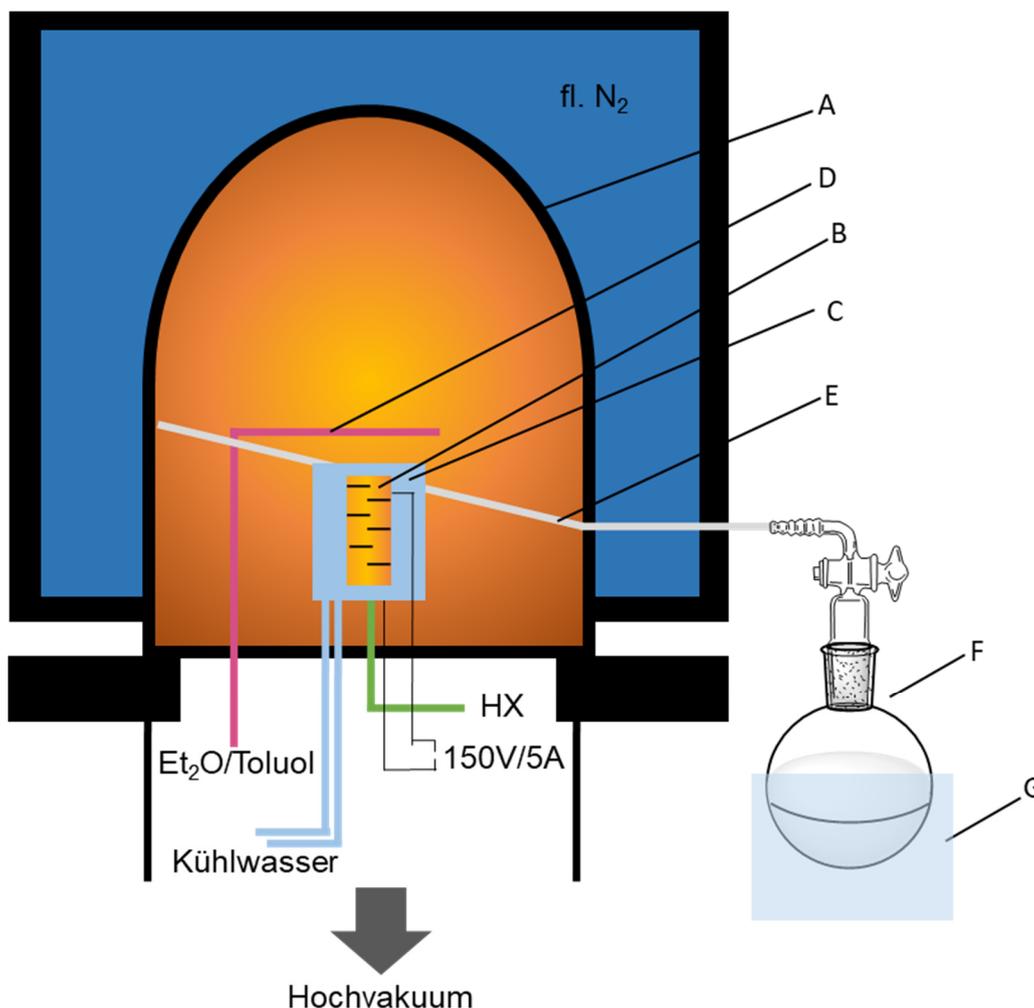
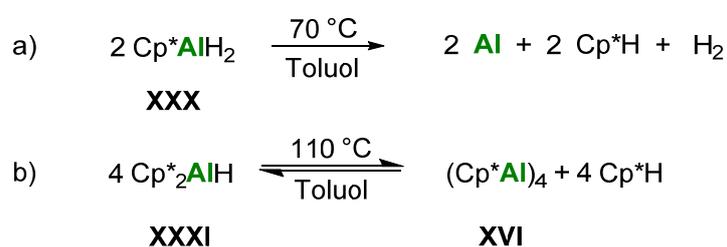


Abb. 6 Schematischer Aufbau einer Kokondensationsanlage: A) Stahlglocke (30 L, rostfreier Stahl), B) Graphitreaktor mit Widerstandsheizung und Aluminium-Pellets im Inneren des Reaktors, C) Kühltisch, D) Lösungsmittelzufuhr, E) Ablassrinne, F) Schlenkolben, G) Trockeneiskühlung, HX) Hydrogenhalogenidzufuhr.

Diese Darstellungsmethode war jedoch sehr aufwendig, weswegen eine Alternative gesucht wurde. So dauerte es nur zwei Jahre nach SCHNÖCKELS Erstveröffentlichung, bis es 1993 der Gruppe um ROESKY gelang, $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mittels Reduktion von Cp^*AlCl_2 mit elementarem Kalium darzustellen (Schema 4, b).^[17a] 20 Jahre später wurde von GANESAMOORTHY *et al.* eine weitere Darstellungsvariante entwickelt.^[17b] Diese bestand darin, Cp^*H reduktiv zu eliminieren (Schema 4, c). Die allgemeine RH-Eliminierung (R = Alkyl, Aryl oder

Hydrid) ist schon seit langem in der Übergangsmetallchemie bekannt.^[29] In der Hauptgruppenchemie, besonders bei elektropositiven Elementen wie Aluminium und Gallium, ist sie bisher jedoch unüblich gewesen. In dem Bericht von GANESAMOORTHY *et al.* wurde die Cp*H Eliminierung der Verbindungen Cp*AlH₂ (**XXX**) und Cp*₂AlH (**XXXI**) untersucht. Wird **XXX** auf 70 °C erhitzt, so konnten als Produkte elementares Aluminium, Cp*H und H₂ nachgewiesen werden (Schema 7, a). Verbindung **XXXI** hingegen liegt nach Erhitzen auf 110 °C in Toluol in einem Gleichgewicht mit Cp*Al_(solv), (Cp*Al)₄ und Cp*H vor (Schema 7, b). Da die Löslichkeit von (Cp*Al)₄ in Toluol sehr gering ist, fällt es während des Abkühlens aus dem Reaktionsgemisch aus.



Schema 7 Reduktive Eliminierung von Cp*H in Cp*Al-Verbindungen.^[17b]

Weil sich die Cp*-Gruppe als geeigneter Rest zur Stabilisierung von niedervalenten Aluminiumverbindungen herauskristallisierte, wurden einige Versuche unternommen, um Al(I)-Verbindungen mit anderen Cp-Derivaten darzustellen.^[30] Analog zum Cp*Al(I) zeigte sich bei sterisch ähnlich anspruchsvollen cyclopentadienylsubstituierten Al-Verbindungen im Festkörper die tetramere Form (Cp^RAl)₄ (R = Alkyl-, Aryl-, Silylgruppe). In Lösung hingegen existiert ein Gleichgewicht mit der monomeren Spezies, wobei dieses Gleichgewicht sehr stark von dem sterischen Anspruch der Cp^R-Gruppe sowie von der Temperatur abgänglich ist (Abb. 7). Im Falle von Cp*Al liegt dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur auf Seiten des Tetramers, erst bei erhöhten Temperaturen (T > 60 °C) erscheint ein Signal im ²⁷Al-NMR-Spektrum bei etwa –150 ppm für das monomere Cp*Al(I). Ab einer Temperatur von etwa 100 °C verschiebt sich dieses Signal gänzlich in Richtung des Monomers, das Signal bei –78 ppm verschwindet.

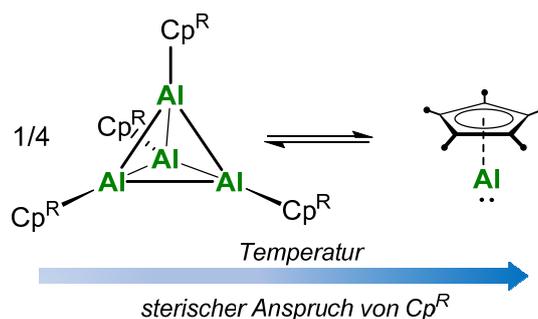


Abb. 7 Gleichgewichtsreaktion zwischen $(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al})_4$ und $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ in Lösung.

Abgesehen von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Al}$, welches ebenfalls als Tetramer kristallisiert,^[30c] konnten bisher jedoch keine weiteren rein Cp-substituierten Aluminium(I)-Verbindungen mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dennoch gibt es ^{27}Al -NMR-spektroskopische Hinweise für die Existenz von $(\text{CpAl})_4$.^[30b] Dieses ist allerdings sehr instabil und konnte nur bei Temperaturen unterhalb von -60 °C nachgewiesen werden. Ein Überblick weiterer Derivate mit verschiedenen $\text{Cp}^{\text{R}}\text{-Al(I)}$ -Systemen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Überblick an detektierten und isolierten $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}/(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al})_4$ -Systemen.^[30]

Cp^{R}	Spezies in Lösung		isoliert
	$(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al})_4$	$\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$	
C_5H_5^a	✓	✗	✗
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$	✓	✗	✓
Cp^{*b}	✓	✗	✓
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Pr}^b$	✓	✗	✗
$\text{C}_5\text{Me}_4^i\text{Pr}$	✓	✓	✗
$\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$	✗	✓	✗
$\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}^c$	✓	✗	✗
$\text{C}_5^i\text{Pr}_4\text{H}$	✗	✓	✗
$\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$	✓	✓	✗
$\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$	✗	✓	✗

^a zersetzt sich ab -60 °C .

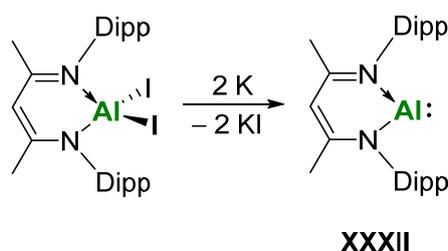
^b $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ bei 60 °C detektierbar.

^c zersetzt sich ab -30 °C .

Im Falle von $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]\text{Al(I)}$ sind im ^{27}Al -NMR-Spektrum zwei Signale bei -106 ppm (tetramer) und bei -168 ppm (monomer) zu beobachten. Im Gegensatz zum

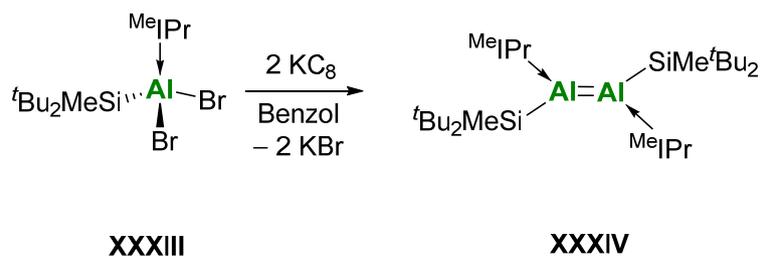
Cp^*Al liegt ein Gleichgewicht zwischen der monomeren und tetrameren Form bereits bei Raumtemperatur vor. Durch Erhöhung des sterischen Anspruches von Cp^{R} -Liganden mit $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$ sowie $\text{C}_5^i\text{Pr}_4\text{H}$ konnte die Tetramerisierung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ erfolgreich verhindert werden, was anhand der Abwesenheit von Signalen einer tetrameren Spezies im erwarteten Bereich des ^{27}Al -NMR-Spektrum gezeigt wurde. Die Darstellung dieser Verbindungen war jedoch sehr umständlich und erforderte entweder eine metastabile $\text{Al}(\text{I})\text{X}$ -Lösung, oder eine sehr zeitaufwendige Ligandenaustauschreaktion (bis zu 60 Tage) von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit MCp^{R} ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Eine Isolation von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ aus dem Reaktionsgemisch war hierbei nicht möglich. Neben den NMR-spektroskopischen Daten sind somit keinerlei weitere Charakterisierungen dieser Verbindungen vorhanden. Weder Ausbeuten noch Strukturbeweise oder Reaktivitäten wurden veröffentlicht.

Trotz ^{27}Al -NMR-spektroskopischer Hinweise auf eine monomere $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies, ist es erst 2000 gelungen, diese als Verbindung **XXXII** bei Raumtemperatur zu isolieren und strukturell anhand von Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.^[31] Die Gruppe um ROESKY verwendete hierbei einen sterisch anspruchsvollen β -Diketoiminatrest, um die monomere Einheit zu stabilisieren (Schema 8). Ähnlich zu der monomeren Form des Cp^*Al , handelt es sich hierbei um eine aluminiumbasierte Lewis-Base, die analog zu einem Singulett-Carben ist.



Schema 8 Darstellung der ersten isolierten monomeren $\text{Al}(\text{I})$ -Verbindung mit einem β -Diketoiminatrest.^[31]

2017 konnten schließlich INOUE und Mitarbeiter die erste dimere Aluminium(I)-Verbindung **XXXIV** mit Doppelbindungscharakter darstellen (Schema 9).^[32] Die Stabilität von **XXXIV** wird, neben der Verwendung eines NHC, auch auf die Einführung des sterisch anspruchsvollen Silylrest zurückgeführt. Die Kombination dieser Liganden soll das Hybridisieren der s - und p -Valenzorbitale des Aluminiums und somit die Bildung der homoatomaren Doppelbindung begünstigen.



Schema 9 Darstellung der ersten Verbindung mit Al=Al-Doppelbindung.^[32]

Des Weiteren gelang der Gruppe um ALDRIDGE 2018 die Darstellung des ersten Aluminylanions (**XXXV**, Abb. 8).^[33] Analog zu dem von YAMASHITA und Mitarbeitern dargestellten Borylanion,^[34] handelt es sich hierbei um das erste Molekül mit einem Aluminiumzentrum, das gegenüber Verbindungen wie MeI oder (NacNac)MgI nukleophil reagiert. Dabei konnten die entsprechenden Al–R-Bindungen (R = Me, Mg) dargestellt werden.

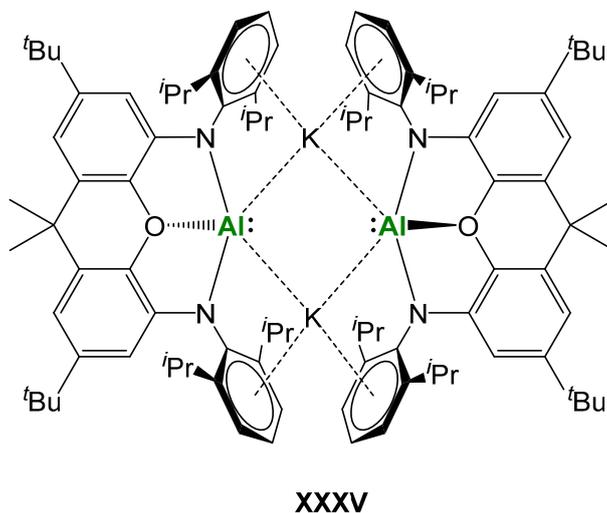


Abb. 8 Das erste nukleophile Aluminylanion.^[33]

Obwohl Al(I)-Verbindungen nun bereits seit über 25 Jahren bekannt sind, ist die Anzahl der veröffentlichten Verbindungen immer noch überschaubar. Die Wahl des Liganden scheint eine enorm wichtige Rolle zu spielen, dennoch zeigten die kürzlich berichteten Ergebnisse, dass dieses Feld weiterhin sehr vielversprechend ist.

1.3 Al-Heteroatom Mehrfachbindungen

Mit dem Zugriff auf Al(I)-Verbindungen war es schließlich möglich, Al–E-(E = s-,^[35] p-,^[21-22] d-,^[24a] oder f-Blockelement^[24b, 24c]) Bindungen darzustellen. Bei den meisten berichteten Substanzen dieser Art handelt es sich um Al–E-Einfachbindungen, die bei Reaktionen mit (Cp*Al)₄ oder LAl(I) (**XXXII**, L = HC[CMeN(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂]) erhalten wurden. Aufgrund der unvorhersehbaren Reaktivität und der limitierten Anzahl an Al(I)-Verbindungen, sind Al-Heteroatom-Mehrfachbindungen jedoch sehr selten und deren Darstellung ein Ziel mehrerer Forschungsgruppen. Über Al-Mehrfachbindungen mit Elementen der Gruppen 14 und 13 wurde in der Literatur noch nichts berichtet.

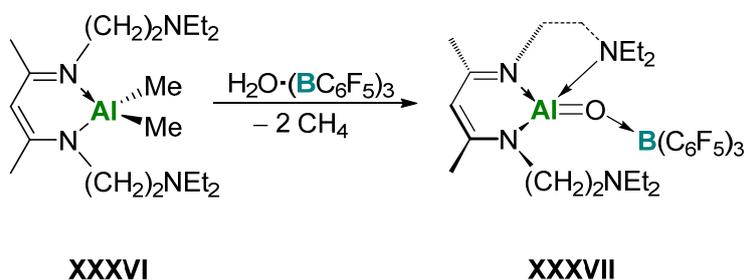
1.3.1 Al-Chalkogen-Mehrfachbindungen

Eine industriell sehr wichtige Entdeckung in den 70er Jahren war die zufällige Beobachtung der Gruppe um SINN, dass ein Cp₂MX₂ (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Me)/Me₃Al System aufgrund von Wasserverunreinigungen katalytisch sehr aktiv wurde.^[36] Dafür verantwortlich war das nach Hydrolyse von Me₃Al generierte Methylaluminoxan (MAO). Die Struktur von MAO ist trotz der großen industriellen Bedeutung bis heute nicht aufgeklärt, jedoch geht man von der Bildung verschiedener (RALO)_n Oligomere aus.^[37] (RAIE)_x-Systeme (E = O, S, Se, Te) neigen im Allgemeinen aufgrund der hohen Polarisierung von Al–E-Bindungen zur Stabilisation durch Oligomerisierung.^[38] Diese Eigenschaft macht RAIE-Systeme für die Entwicklung neuer Materialien bedeutsam.^[39] Monomere RA=E-Einheiten hingegen, bei denen die Oligomerisierung verhindert werden kann, wären aufgrund der hohen Reaktivität der Al=E-Doppelbindung von großem Interesse.^[40]

Eine in der Literatur beschriebene Strategie, um eine monomere RA=O-Verbindung zu erhalten, war es, Al(I)-Verbindungen als Ausgangsmaterial zu verwenden.^[17a, 38c] Dies führte jedoch meist nicht zum gewünschten Produkt. Die Reaktion von (Cp*Al)₄ mit elementarem O₂ oder N₂O hatte die Bildung eines tetrameren Heterocubanclusters (Cp*AlO)₄ (**XXV**) zur Folge.^[17a, 25] Analog dazu ergab die Umsetzung von (*t*Bu₃SiAl)₄ mit elementarem O₂, neben einigen Nebenprodukten, die Verbindung (*t*Bu₃SiAlO)₄.^[41] Das β-Diketoiminat-stabilisierte LAl(I) hingegen ermöglichte durch Reaktion mit O₂ die Darstellung eines Dimers (LAlO)₂.^[38c] Die Stabilisierung einer monomeren Einheit war bei den verwendeten Systemen nicht erfolgreich. Eine Hydrolyse von **XXXVI** mit dem Lewis-

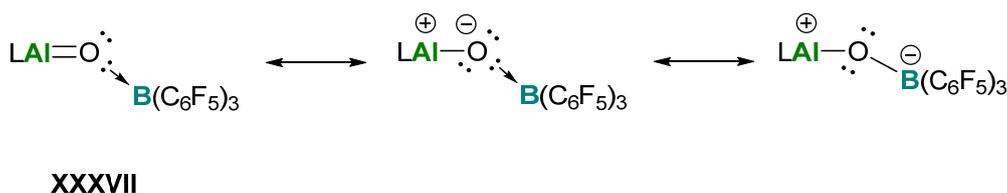
1. EINLEITUNG

Addukt $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führte zu Verbindung **XXXVII**, die als eine Lewis-Säure stabilisierte $\text{RAl}=\text{O}$ -Spezies angesehen werden kann (Schema 10).^[42]



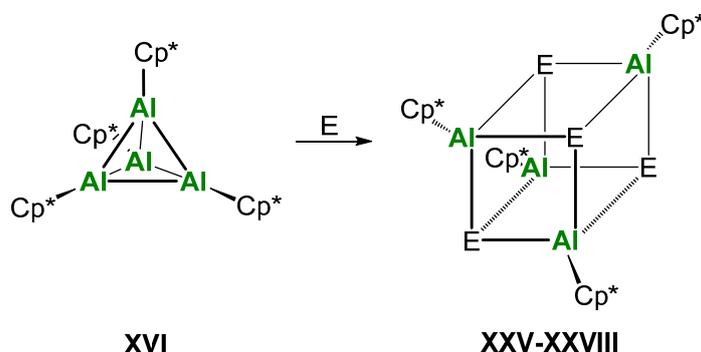
Schema 10 Darstellung des ersten monomeren Aluminoxans.^[42]

Mit einer $\text{Al}-\text{O}$ -Bindungslänge von 1.659(3) Å handelt es sich hierbei um die kürzeste bekannte $\text{Al}-\text{O}$ -Bindung. Allerdings ist aufgrund der Anwesenheit der Lewis-Säure die wahre Bindungssituation diskutierbar, da einige Resonanzformen mit $\text{Al}-\text{O}$ -Einfachbindung denkbar wären (Schema 11).



Schema 11 Resonanzformen des monomeren Aluminoxans.^[42]

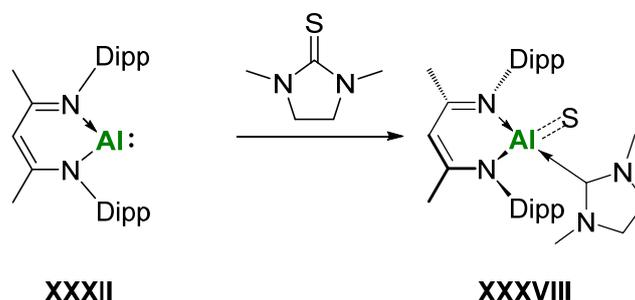
Bei der versuchten Darstellung der schwereren Homologen der $\text{Al}=\text{E}$ -Reihe konnte durch Umsetzung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit S, Se und Te jeweils der zu $(\text{Cp}^*\text{AlO})_4$ analoge $(\text{Cp}^*\text{AlE})_4$ Heterocubancluster (**XXVI-XXVIII**) erhalten werden (Schema 12).^[17a, 25]



Schema 12 Darstellung von $(\text{Cp}^*\text{AlE})_4$ Heterocubanclustern ($\text{E} = \text{O}_2, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).^[17a]

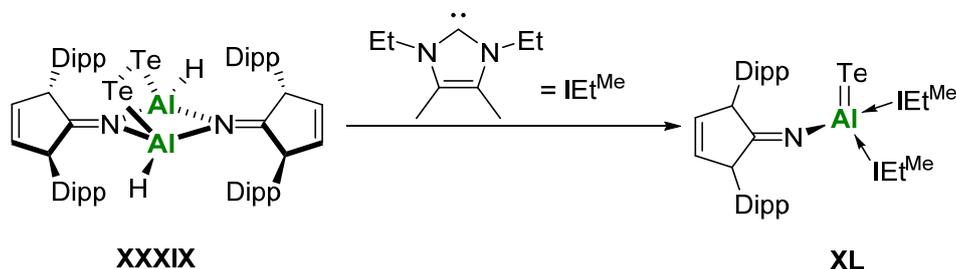
Die Gruppe um NIKONOV berichtete schließlich, dass nach Zugabe eines cyclischen Thioharnstoffderivates zu $\text{LAl}(\text{I})$ eine $\text{C}=\text{S}$ -Bindung oxidativ an das $\text{Al}(\text{I})$ -Zentrum addiert

(Schema 13).^[43] Dabei entsteht ein NHC-stabilisiertes Al=S-System (**XXXVIII**) mit der kürzesten berichteten Al–S-Bindung (2.104(1) Å).



Schema 13 Darstellung einer Verbindung mit terminaler Al=S-Doppelbindung.^[43]

Monomere RAl=Se-Systeme konnten bisher nicht erhalten werden. Nachdem die Gruppe um INOUE eine Aluminiumditelluridverbindung **XXXIX** mit einem Überschuss an NHC umsetzte, konnte infolge von Dehydrogenierungsprozessen schließlich eine terminale Al=Te-Doppelbindung (Al=Te 2.513(1) Å) dargestellt werden (**XL**), Schema 14).^[44] Weitere Al=E-Systeme sind nach unserem Wissen zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt.



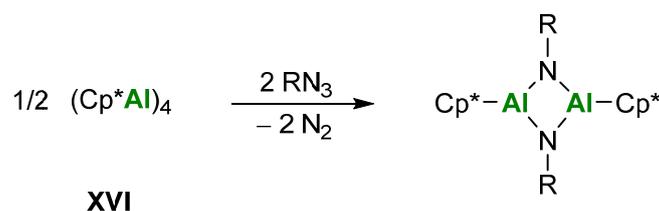
Schema 14 Darstellung einer Verbindung mit terminaler Al=Te-Doppelbindung.^[44]

1.3.2 Al-Pnictogen-Mehrfachbindungen

Bindungen zwischen Gruppe 13 und Gruppe 15 Elementen, besonders mit Stickstoff, sind von großem Interesse. So finden Bornitride zum Beispiel aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität sowie der graphenähnlichen Struktur technische Anwendungen.^[45] RAlNR'-Systeme stehen in naher Relation zu RAlO-Verbindungen und können durch isobalen Austausch von O mit einer NR'-Gruppe erhalten werden. Die Darstellung solcher Systeme erweist sich, analog zu den RAlO-Verbindungen, als herausfordernd. Mithilfe von sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden und β -Diketiminaten gelang es bereits mit

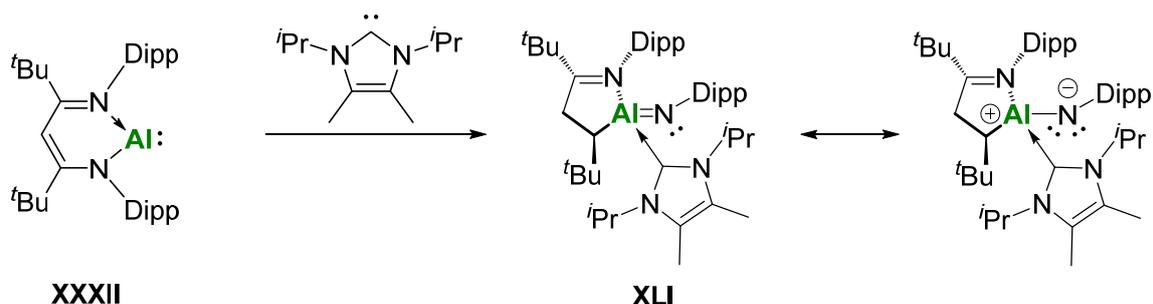
1. EINLEITUNG

den schwereren Homologen der Gruppe 13, Gallium und Indium, Iminometallane darzustellen.^[46] Im Falle von Iminoalanen wurde die Darstellung von RAlNR'-Systemen unter anderem versucht, indem Al(I)-Verbindungen mit Aziden umgesetzt wurden. Hierbei entstanden bei der Reaktion von (Cp*Al)₄ mit verschiedenen Aziden oligomere (Cp*AlNR')-basierte Verbindungen.^[26] Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Azide mit R' = SiⁱPr₃, SiPh₃, und Si^tBu₃ konnten symmetrische Iminoalandidimere mit einem zentralen Al₂N₂-Vierring erhalten werden (Schema 15).^[26b] Die Isolierung eines monomeren Iminoalans gelang jedoch nicht. Der vielversprechendste Versuch war eine Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen MesN₃, wobei das übergangsweise entstehende monomere Iminoalan über eine C–H-Bindungsaktivierung sowie einer Protonenmigration weiterreagierte.^[26a] Weitere (RAlNR')_x Verbindungen wurden durch Reaktion von LAl(I) mit Aziden erhalten, wobei es sich hierbei ebenfalls zumeist um dimere Iminoalane handelt.^[47] Die Zugabe eines sterisch anspruchsvollen Terphenylazids zu LAl(I) führte möglicherweise zur Darstellung einer monomeren Spezies, jedoch konnte dies strukturell nicht nachgewiesen werden.^[48]



Schema 15 Darstellung von dimeren Iminoalanen (R = SiⁱPr₃, SiPh₃, und Si^tBu₃).^[26b]

Unerwartet konnte das bisher einzige, strukturell charakterisierte monomere Iminoalan bei einer Reaktion einer sterisch anspruchsvolleren LAl(I)-Variante mit einem NHC erhalten werden.^[49] Dabei kam es zu einer Ringverkleinerung und NR'-Migration (**XLI**, Schema 16). Der Al–N-Atomabstand beträgt 1.705(2) Å und ist etwas länger als die berechnete Al–N-Bindungslänge eines monomeren, linearen Iminoalans (1.65 Å).^[50] Eine NBO Analyse deutet auf eine starke Polarisierung der Al–N-Bindung hin. Aufgrund der positiven berechneten NBO Ladung am Al-Zentrum (1.76) und der negativen Ladung am N-Zentrum (1.21) wird ein signifikanter ionischer Anteil bei der Al–N-Bindung angenommen.

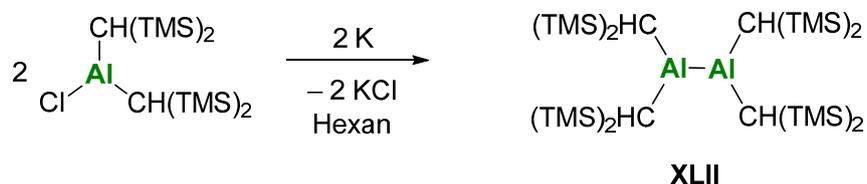


Schema 16 Darstellung eines monomeren Iminoalans.^[49]

1.4 Dialane

Während in den Gruppen 14–16 homonukleare Einfachbindungen gängig sind, ist die Darstellung von solchen Verbindungen der Gruppe 13 etwas herausfordernder, was mit der schwächeren Bindungsstärke sowie der höheren Elektropositivität begründet werden kann.^[51] Die Anzahl an bekannten Diboranen jedoch übersteigt hierbei die der Dialane bei weitem. Im Falle von Aluminium sind elektronenpräzise Einfachbindungen schwieriger zu verwirklichen, was an dem größeren Atomradius ($R_B = 0.88 \text{ \AA}$, $R_{Al} = 1.12 \text{ \AA}$), der höheren Elektropositivität ($EN_B = 2.0$, $EN_{Al} = 1.5$) und der niedrigen Bindungsenergie von Dialanen liegt ($D_{Al-Al} = 186 \text{ kJ}$, $D_{B-B} = 297 \text{ kJ}$).^[51]

Das erste Dialan **XLII**, bei dem Aluminium in der Oxidationsstufe +II vorliegt, wurde 1988 von UHL dargestellt (Schema 17).^[19] Dabei wurde die zur Stabilisierung von niedervalenten Gruppe 14 Verbindungen bereits bekannte $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe verwendet.^[1a, 1e] Die Reduktion von $(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{AlCl}$ mit elementarem Kalium ermöglichte die Darstellung des ersten Dialans.^[19]

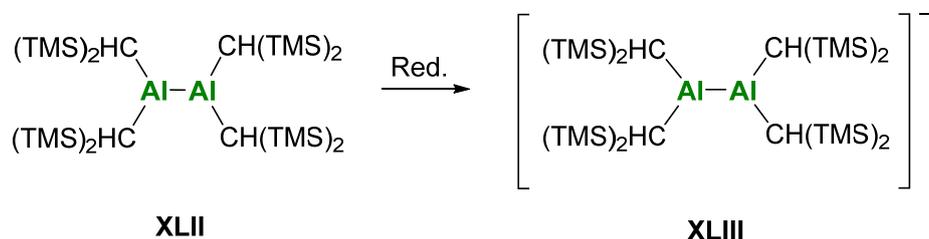


Schema 17 Darstellung des ersten Dialans.^[19]

Erst bei Temperaturen über $220 \text{ }^\circ\text{C}$ disproportioniert das Dialan **XLII** zu $\text{Al}(0)$ und $\text{Al}(\text{III})$.^[52] Die Arbeitsgruppe um UHL untersuchte die Eigenschaften und die Reaktivität

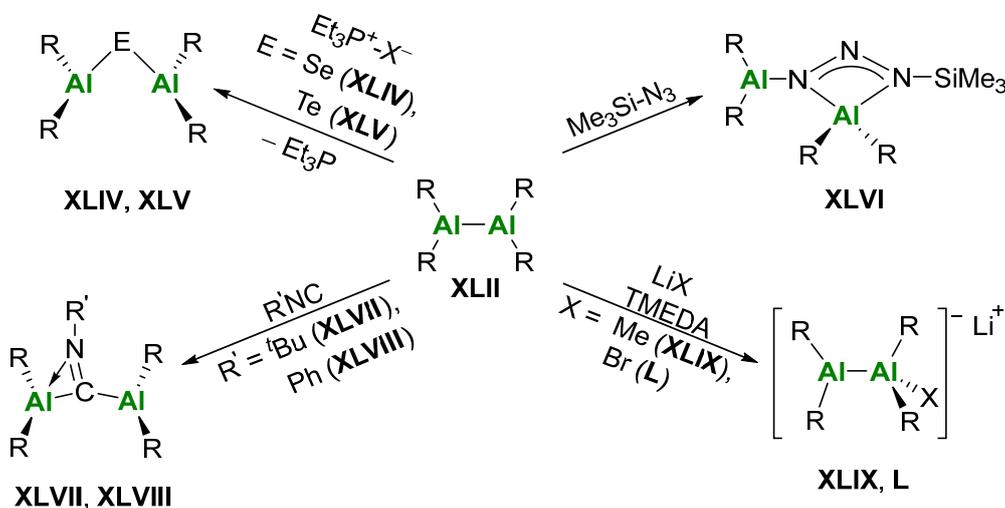
1. EINLEITUNG

dieses Dialans ausgiebig. 1993 wurde über die erste Aluminiumverbindung mit einer Oxidationszahl von 1.5 berichtet.^[53] Es handelte sich dabei um ein Radikalanion **XLIII**, welches über Reduktion von **XLII** mit elementarem Kalium dargestellt wurde (Schema 18).



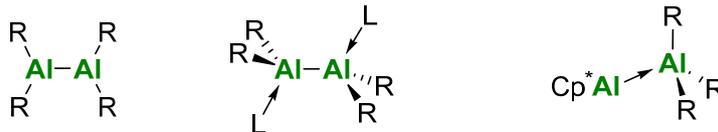
Schema 18 Ein Radikalanion des Tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)dialans.^[53]

Weiterhin wurde die Reaktivität gegenüber zahlreichen Organoelementverbindungen untersucht. Zumeist wurde hierbei über Insertionsreaktionen von verschiedensten Molekülen,^[54] wie zum Beispiel Chalkogenen (**XLIV**, **XLV**),^[55] Aziden (**XLVI**),^[56] oder Isonitrilen (**XLVII**, **XLVIII**)^[57] in die Al–Al Bindung berichtet. Zudem konnten nach Umsetzung mit MeLi (**XLIX**) oder LiBr (**L**) anionische sp²-sp³-Dialane dargestellt werden (Schema 19).^[58]

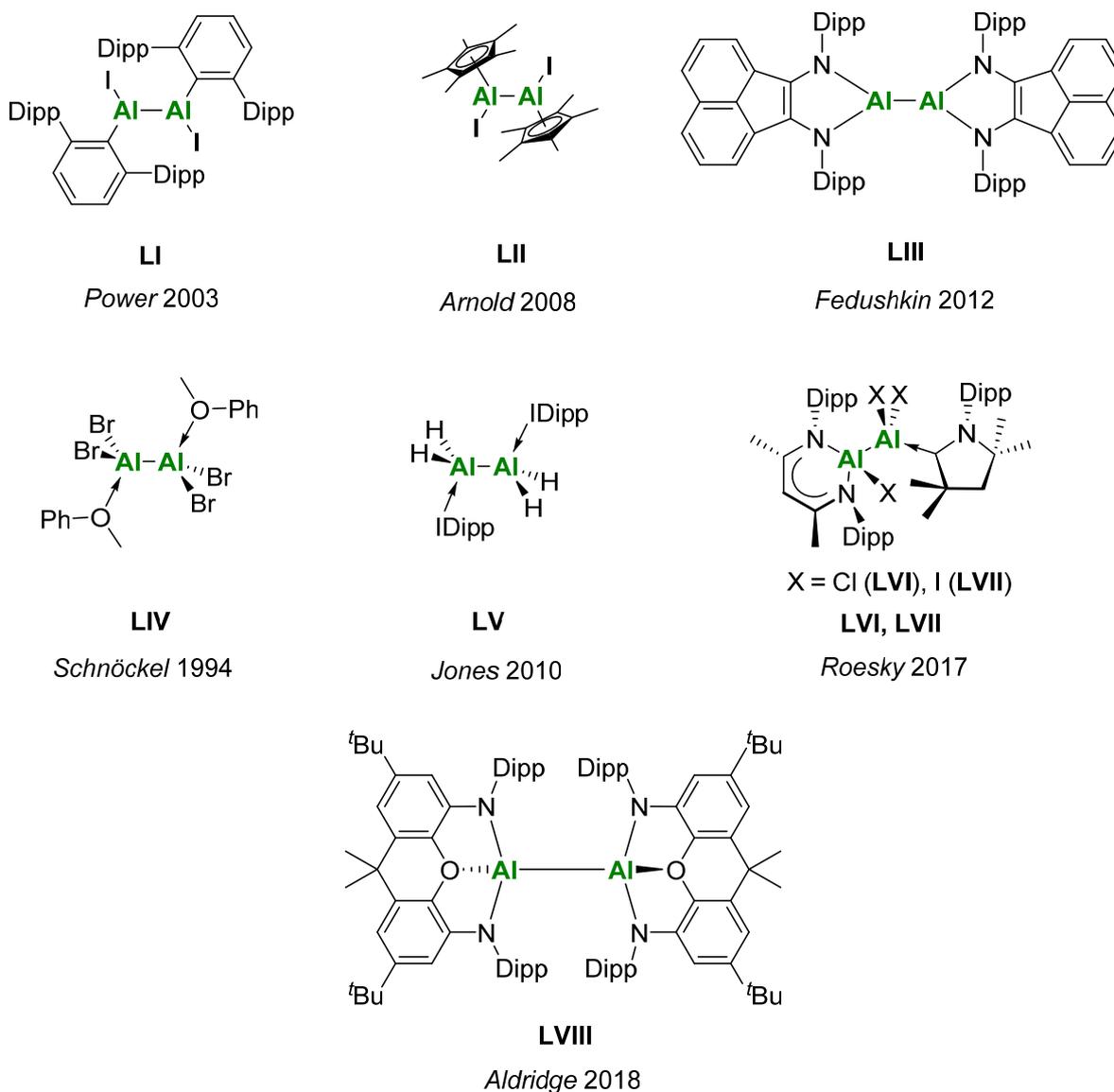


Schema 19 Reaktivitäten des Dialans **XLII** (R = CH(SiMe₃)₂).^[54-58]

Infolge der erfolgreichen Darstellung des ersten Dialans wurden einige weitere Derivate beschrieben. Bekannte Beispiele liegen in der Form von einfachen Dialanen (Abb. 9, a),^[33, 59] Dialan-Bis(Addukten) (Abb. 9, b),^[60] oder Al(I)→Al(III)-Addukten (Abb. 9, c) vor.^[21]

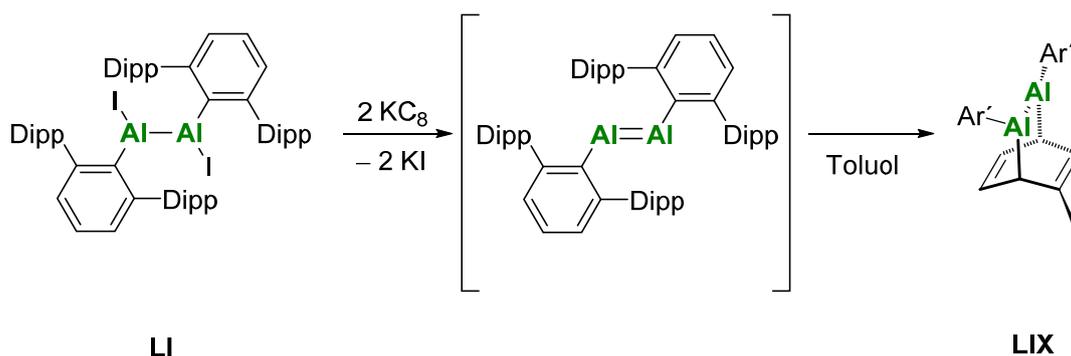
(a) Dialan (b) Dialan-Bis(Addukt) (c) $\text{Al}^{\text{I}} \rightarrow \text{Al}^{\text{III}}$ -Addukt**Abb. 9** Mögliche Arten von Dialanverbindungen.^[21, 33, 59, 60c-e]

Bei den in diesen Fällen verwendeten Resten handelte es sich unter anderem um Terphenylreste (**LI**),^[59e] der Cp*-Gruppe (**LII**),^[59f] sterisch anspruchsvolle Diimine (**LIII**),^[59g] basenstabilisierte Tetrahalogen- (**LIV**)^[60a-c] bzw. Tetrahydridialane (**LV**),^[60d] β -Diketiminat (**LVI, LVII**)^[60e] sowie einem Xanthenderivat (NON) (**LVIII**) (Abb. 10).^[33]

**Abb. 10** Beispiele von Dialanen.^[33, 59e-g, 60c-e]

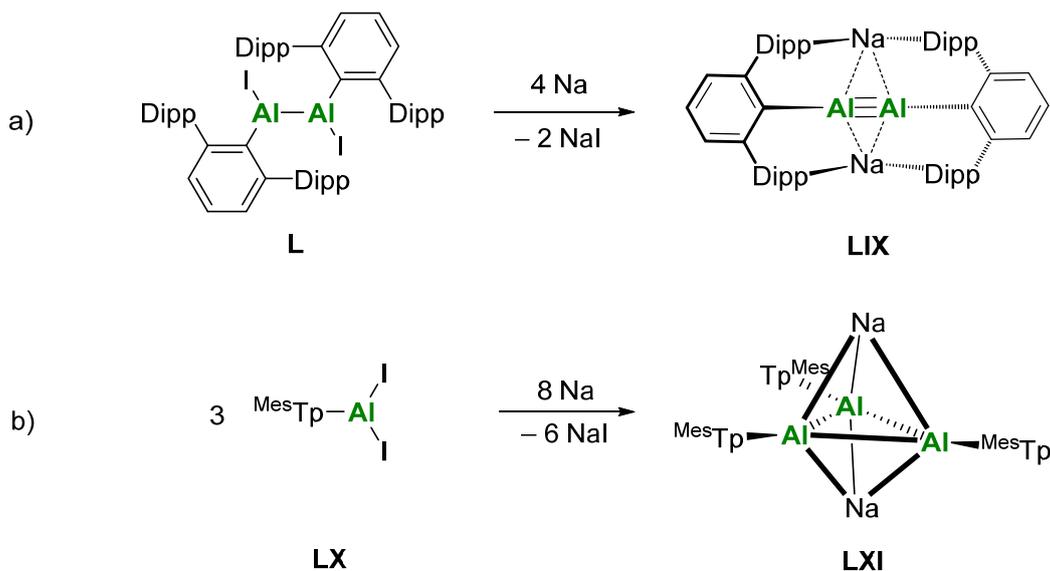
1. EINLEITUNG

Das Terphenyldialan **LI** sollte aufgrund der hohen sterischen Abschirmung am Aluminiumzentrum zu einem bis dahin unbekanntem Dialen reduziert werden. Nach der Reduktion des Dialans mit Kaliumgraphit reagierte die neu entstandene Spezies jedoch sofort in einer [4+2] Diels-Alder-Reaktion mit dem Lösungsmittel Toluol bzw. Benzol (Schema 20).^[59e] Dieses Reaktionsprodukt (**LIX**) konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden, weswegen postuliert wurde, dass intermediär ein Dialen entstanden sei.



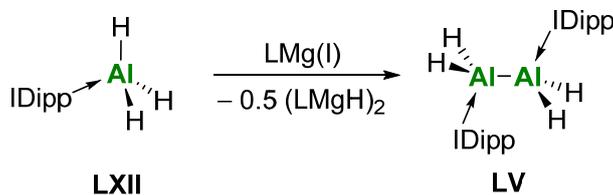
Schema 20 Darstellung eines intermediären Dialens sowie die Folgereaktion mit dem Lösungsmittel.

Weiterhin konnten 2006 POWER und WRIGHT eine reduzierte Dialuminiumspezies mit einer formalen Bindungsordnung von drei isolieren (**LIX**, Schema 21, a).^[61] Die „trans-bent“-Struktur sowie die kurze Al–Al-Bindungslänge (2.428(1) Å, vgl. Dialan **XLI**: 2.660(1) Å^[19]) deutet auf Mehrfachbindungscharakter hin. Die Berechnung des Wiberg-Bond-Index jedoch zeigt lediglich eine berechnete Bindungsordnung von 1.13. Nachdem die Natriumionen eine wesentliche Rolle zur Struktur beitragen, handelt sich somit um ein Na/Al Cluster. Durch leichte Verringerung des sterischen Anspruchs konnte zudem ein Cyclotrialeen $\text{Na}_2[(\text{Al}^{\text{MesTp}})_3]$ ($\text{MesTp} = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{Me}_3)_2$) aus der Reduktion von MesTpAlI_2 (**LX**) dargestellt werden (**LXI**, Schema 21, b).^[61]



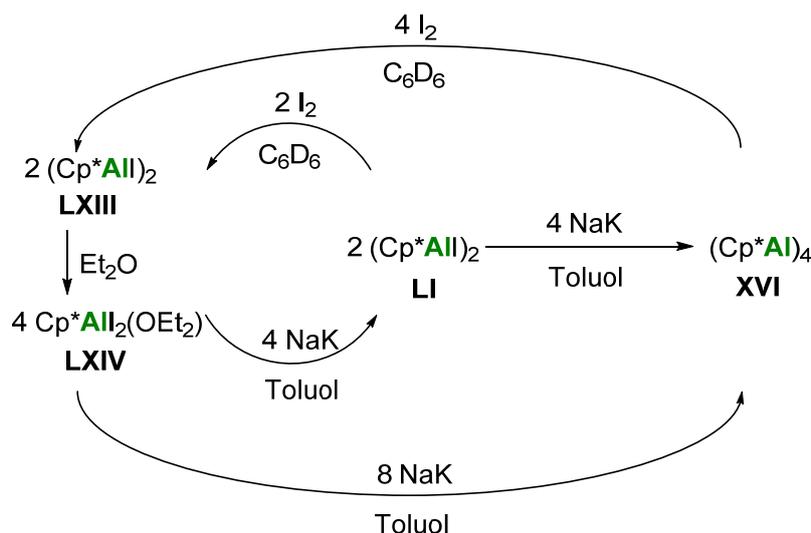
Schema 21 Darstellung von Na/Al-Clustern.^[61]

2010 gelang der Gruppe um JONES mit der Umsetzung von $\text{IDipp} \rightarrow \text{AlH}_3$ (**LXII**) und einer Mg(I) -Verbindung, die Darstellung des ersten stabilen Tetrahydridalans (**LV**, Schema 22).^[60d] Aufgrund der stabilisierenden Wirkung der NHC-Gruppen, zersetzt sich diese Verbindung erst bei Temperaturen um 190 °C.



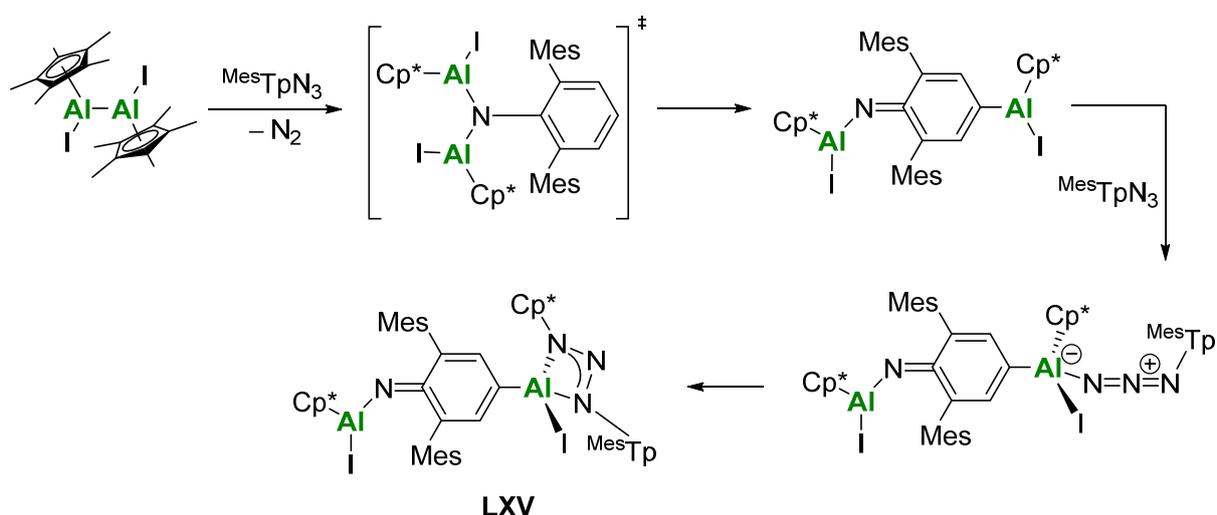
Schema 22 Darstellung des ersten stabilen Tetrahydridalans.^[60d]

Die dem $\text{Cp}^*\text{Al(I)}$ entsprechende Aluminium(II)-Spezies, ein halogeniertes Cp^* -Dialan (Cp^*AlX)₂ (X = Cl, Br, I), wurde 2008, erst 17 Jahre nach der Veröffentlichung des $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$, von MINASIAN und ARNOLD dargestellt.^[59f] $(\text{Cp}^*\text{AlI})_2$ (**LII**), kann als Zwischenstufe der Reduktion von Cp^*AlI_2 (**LXIII**) zu $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ angesehen werden. **LII** wurde hier ausgehend von $\text{Cp}^*\text{AlI}_2(\text{OEt})_2$ (**LXIV**) durch stöchiometrische Reduktion mit einer Na/K-Legierung dargestellt. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur und Filtration wurde das Dialan als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 36 % erhalten. Dieses konnte dann weiter zu $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ reduziert werden. Die Oxidation von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit elementarem Iod führte schließlich wieder zu Cp^*AlI_2 (Schema 23).



Schema 23 Synthesekreislauf von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$.^[59f]

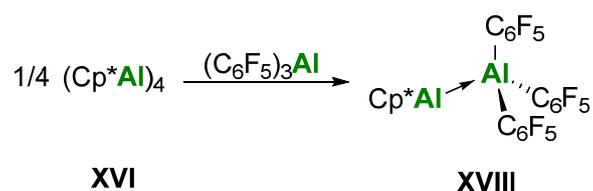
Die Reaktivität der $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{II})$ -Spezies wurde kaum erforscht. Lediglich die Iodierung, eine Umsetzung mit Methylolithium sowie mit einem sterisch anspruchsvollen Azid sind bekannt. Bei der Umsetzung des Dialans **LII** mit MesTpN_3 wird aufgrund der Isolierung des Produktes **LXV** davon ausgegangen, dass im ersten Schritt ein Nitren in die $\text{Al}-\text{Al}$ -Bindung insertiert (Schema 24). Es folgt eine Umlagerung eines Cp^*AlII -Fragmentes und die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent des Azids. Anschließend findet eine Insertion eines Stickstoffs in die Cp^*Al -Bindung statt, was zur Bildung des Produktes **LXV** führt.



Schema 24 Umsetzung von $(\text{Cp}^*\text{AlII})_2$ mit MesTpN_3 .^[59f]

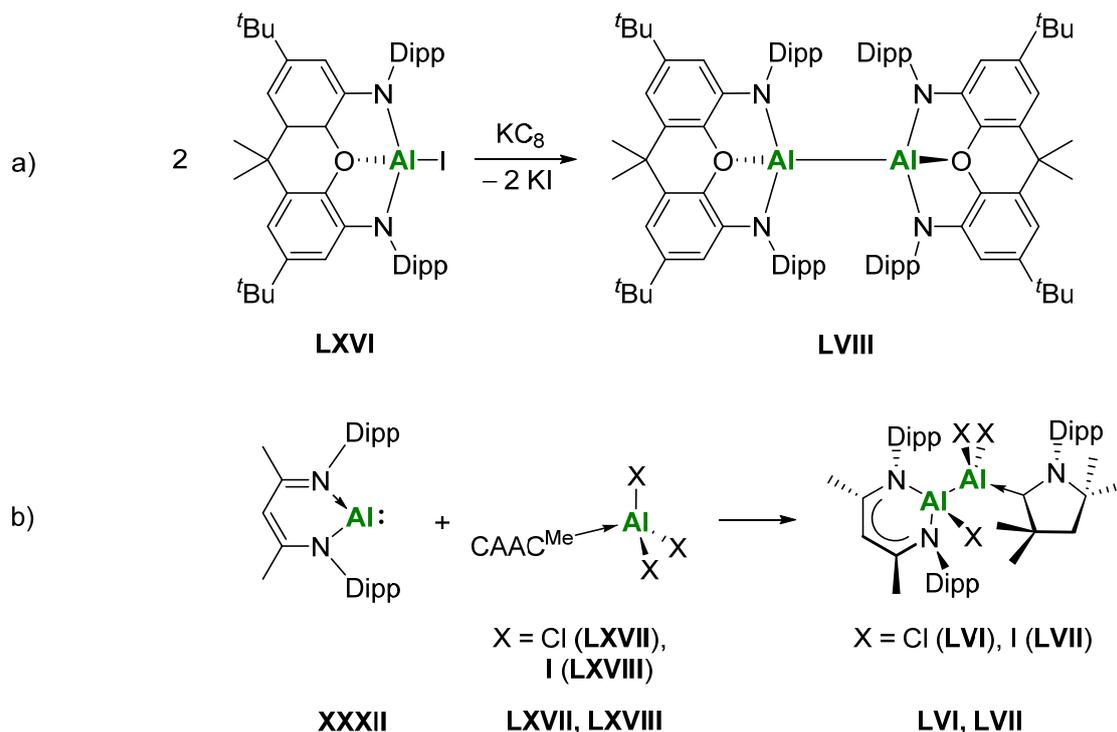
Während einige $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$ Dialane strukturell verifiziert und vielfältig untersucht wurden,^[19, 33, 54, 59] beschäftigten sich COWLEY und Mitarbeiter 2001 mit der Darstellung eines Valenzisomers von Dialanen, einem $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Addukt.^[21a] Vorrausgehende DFT-

Rechnungen haben gezeigt, dass im Falle des $\text{H}_2\text{Al}-\text{AlH}_2$ -Dialans die Energiebarriere zum korrespondierenden Valenzisomer $\text{HAL}\rightarrow\text{AlH}_3$ $9.17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt und dieses somit energetisch weniger begünstigt ist als $\text{H}_2\text{Al}-\text{AlH}_2$.^[21a] Dieser Befund ist jedoch stark abhängig von den Substituenten am Al-Zentrum. Nach Austausch eines H-Atoms mit einer Cp^* -Gruppe liegt das $\text{Cp}^*\text{Al}\rightarrow\text{AlH}_3$ -Addukt auf der Energieskala um $10.79 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ tiefer als das $\text{Al(II)}-\text{Al(II)}$ Isomer. Aufgrund dieser Befunde gelang es das erste $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Adduktes **XVIII** durch die Reaktion von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}$ strukturell zu verifizieren (Schema 25).



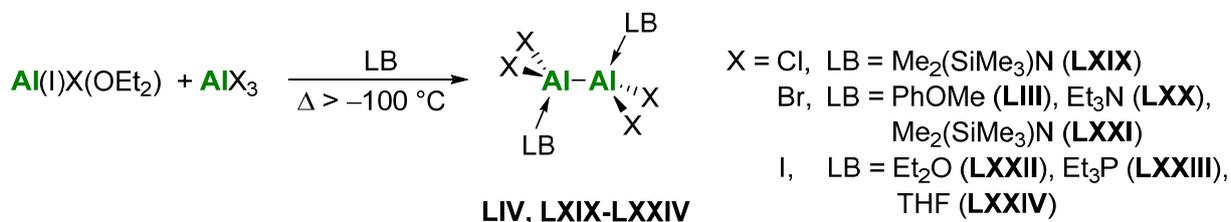
Schema 25 Darstellung des ersten $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Adduktes.^[21a]

Weitere aktuelle Entwicklung der Dialanchemie ist die Einführung eines auf Xanthen basierten Liganden (NON).^[33] Reduktion von $(\text{NON})\text{AlI}$ (**LXVI**) mit KC_8 führt hierbei zum entsprechenden Dialan (**LVIII**, Schema 26, a). Zudem zeigte die Gruppe um ROESKY, dass die Komproportionierung von Al(I) -Verbindungen mit basenstabilisierten Al(III) -Halogeniden (**LXVII**, **LXVIII**) zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten Dialanen führt (**LVI**, **LVII**, Schema 26, b).^[60e]



Schema 26 Darstellung eines auf Xanthen basierten Dialans (a) und die Darstellung von unsymmetrisch substituierten Dialanen durch Komproportionierung (b).^[33, 60e]

Neben der klassischen, nasschemischen reduktiven Darstellung von Dialanen, etablierte die Arbeitsgruppe um SCHNÖCKEL eine Darstellungsmethode über die mit Hilfe von Kondensation erhaltene metastabile Al(I)X-Lösung.^[27] Aufgrund von Verunreinigungen von AlBr₃ in der Al(I)X-Lösung (ca. 10 %), beginnt ab einer Temperatur über –100 °C eine Disproportionierung, wodurch ein donorstabilisiertes Tetrahalogendialan entsteht (Schema 27).^[60a-c] Mit dieser Methode konnten eine Reihe an donorstabilisierten Tetrahalogendialanen dargestellt werden (LIV, LXIX–LXXIV), diese wurden jedoch nicht weitergehend auf Folgereaktionen untersucht. Ein mit Anisol stabilisiertes Al₂Br₄ war bis zu Temperaturen von über 100 °C stabil und wäre somit ideal für weitere Umsetzungen.^[60a]

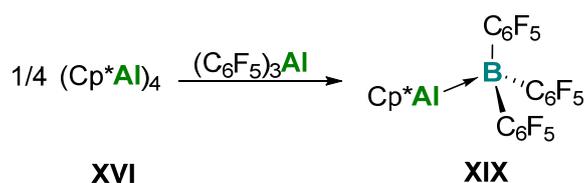


Schema 27 Darstellung Lewis-basenstabilisierter Tetrahalogendialane durch Disproportionierung von Al(I)X mit AlX₃.^[60a, 60b]

Bei den bisher gezeigten Beispielen an niedervalenten Aluminiumverbindungen handelte es sich um mono-, bzw. symmetrisch substituierte di- oder tetranukleare Komplexe. Unsymmetrisch substituierte Verbindungen der Gruppe 13 sind bekannt. Niedervalente Diborverbindungen wurden hierbei bereit untersucht, wobei eine erhöhte Reaktivität beobachtet wird.^[62] Dies kann mit der stärkeren Polarisierung der B–B-Bindung erklärt werden. Im Falle von Dialanen sind einige wenige, unsymmetrisch substituierte Beispiele bekannt. Hierbei handelt es sich entweder um Bindungen dativer Art nach Umsetzung von Al(III)-Verbindungen mit Cp*Al (**XVII**, **XVIII**, Schema 5),^[21] oder um kovalente Bindungen durch Komproportionierungsreaktionen von **XXXII** mit basenstabilisierten Trihalogenalanen (**LVI**, **LVII**, Schema 26, b).^[60e] Folgereaktionen dieser Verbindungen wurden bisher nicht beschrieben.

1.5 B–Al-Bindungen

Seit der ersten Darstellung eines gemischtvalenten Al(I)→B(III)-Adduktes (**XIX**), stieg das Interesse an niedervalenten heteroatomaren Verbindungen der Gruppe 13.^[22] Nach Umsetzung von (Cp*Al)₄ mit Tris(pentafluorphenyl)boran konnte das Lewis-Addukt **XIX** erhalten werden (Schema 28). Aufgrund der Darstellung von **XIX** konnte gezeigt werden, dass Cp*Al als reiner σ-Donor wirkt und keine π-Rückbindung vorliegt, wie es zunächst bei Cp*M→ÜM-Addukten (M = Gruppe 13 Metall, ÜM = Übergangsmetall) angenommen wurde.^[63] Im Falle des Boranadduktes ist eine solche π-Rückbindung nicht möglich.



Schema 28 Darstellung des ersten Al(I)→B(III)-Adduktes.^[22]

Während Al(I)→B(III) (**XIX**),^[22, 64] Al(I)→Ga(III) (**XX**),^[21b] Ga(I)→Al(III) (**LXXV**),^[21b, 65] Ga(I)→B(III) (**LXXVI**)^[66] sowie B(I)→Ga(III)-Verbindungen (**LXXVII**)^[67] dargestellt wurden (Abb. 11), sind dative B(I)→Al(III)-Bindungen bisher nicht bekannt. Bei Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe wurde ein Borylen (**LXXVIII**) mit AlCl₃ umgesetzt. Diese Reaktion führte jedoch nicht zur dativen Bindung des Borylens an das Al(III)-Zentrum.^[67]

1. EINLEITUNG

Stattdessen koordiniert das Stickstoffatom eines Liganden an das Al(III)-Zentrum (**LXXIX**, Abb. 11).

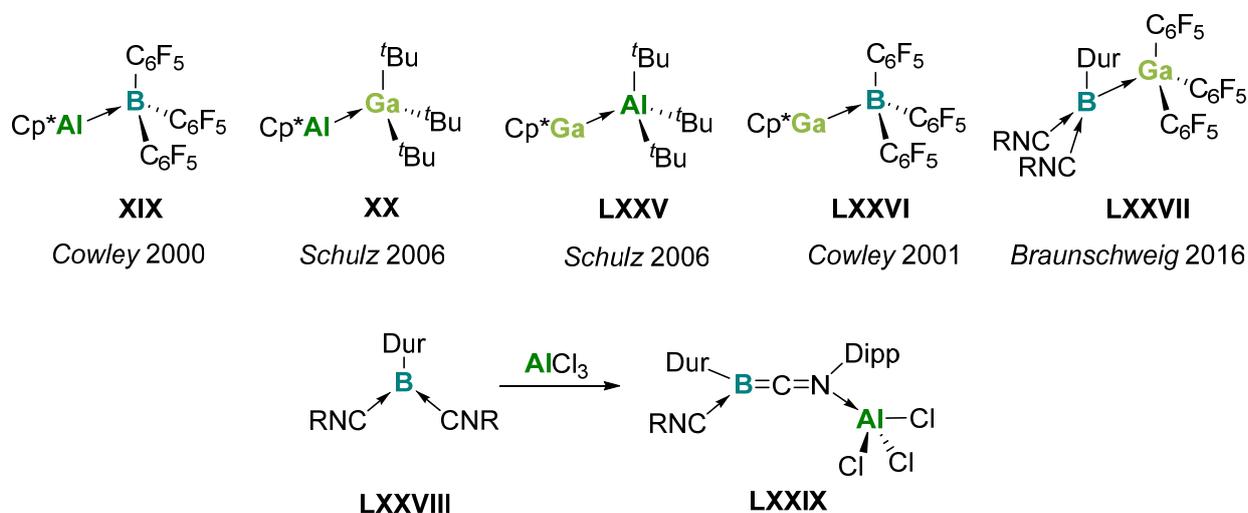
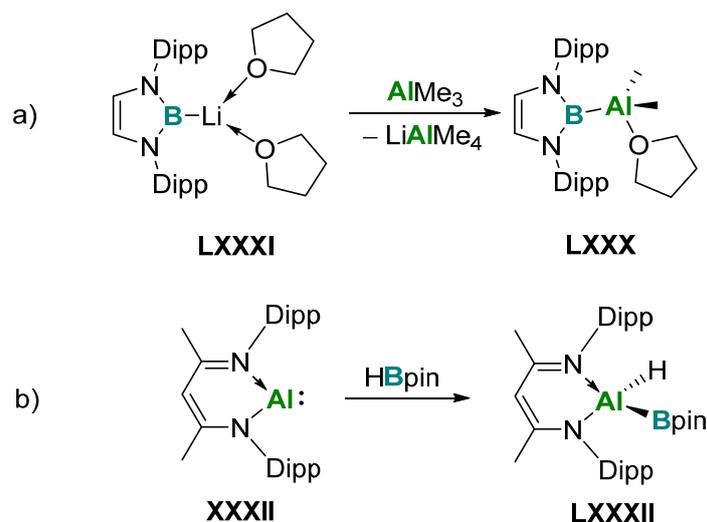


Abb. 11 Überblick an heteroatomaren M(I)→M(III)-Addukten (M = B, Al, Ga) und die versuchte Darstellung einer B(I)→Al(III) Bindung.^[21b, 22, 64-66, 67]

Von besonderem Interesse im Hinblick auf Reaktivitäten und Aktivierungen kleinerer Moleküle wären kovalente Al–B-Bindungen. Die Gruppe um ANWANDER berichtete von den ersten kovalenten Al–B-Bindungen (**LXXX**).^[68] Dies gelang mittels Umsetzung von Al(III)-Verbindungen mit **LXXXI** (Schema 29, a).^[34] Zudem ist die oxidative Addition von HBpin (Pin = 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) mit **XXXII** bekannt, was zu einer Verbindung **LXXXII** mit kovalenter Al–B-Bindung führt (Schema 29, b).^[69] Weitere Untersuchungen betreffend der Reaktivität von Al–B-Bindung wurden mit diesen Systemen bisher nicht unternommen.



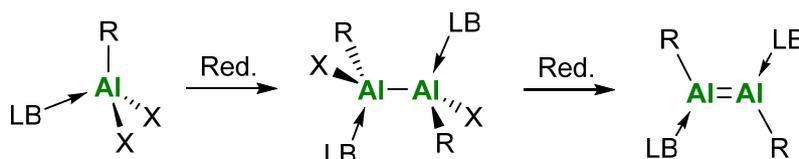
Schema 29 Darstellungsmethoden von kovalenten B–Al-Bindungen.^[68-69]

Über Mehrfachbindungen zwischen zwei verschiedenen Elementen der Gruppe 13 wurde bisher in der Literatur nichts berichtet, diese wären aber aus bindungstheoretischer sowie experimenteller Hinsicht von sehr großem Interesse.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Die Wahl des Liganden

Zu Beginn dieser Arbeit sollte die Darstellung niedervalenter Aluminiumverbindungen analog zur Darstellung von Diborenen durchgeführt werden (Schema 30).^[7-8] Hierbei sollte ein geeignetes Ligandensystem für das Aluminiumzentrum gefunden werden.



Schema 30 Geplante Darstellung von Lewis-basenstabilisierten Dialenen.

Die dabei verwendeten Reste R variierten bei den Versuchen hierbei von solchen mit sterisch geringen, bis hin zu solchen mit sehr großem Anspruch. Die Darstellung der größtenteils literaturbekannten Verbindungen RAlX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gelang bei fast jedem der in Abbildung 12 gezeigten Resten als RAlCl_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Ant}, \text{Cp}^*$) oder als RAlBr_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{Dur}, \text{PhTp}, \text{MesTp}, \text{Cp}^*, \text{Cp}^{3t}$).^[18, 70] Im Falle von $\text{R} = \text{Trip}$ konnte keine saubere Verbindung dargestellt werden. Trotz zahlreicher Aufarbeitungsversuche, wurde stets ein analytisch nicht sauberes, gelbliches Öl erhalten. In der Literatur wurde TripAlBr_2 jedoch als farbloser Feststoff beschrieben.^[70c]

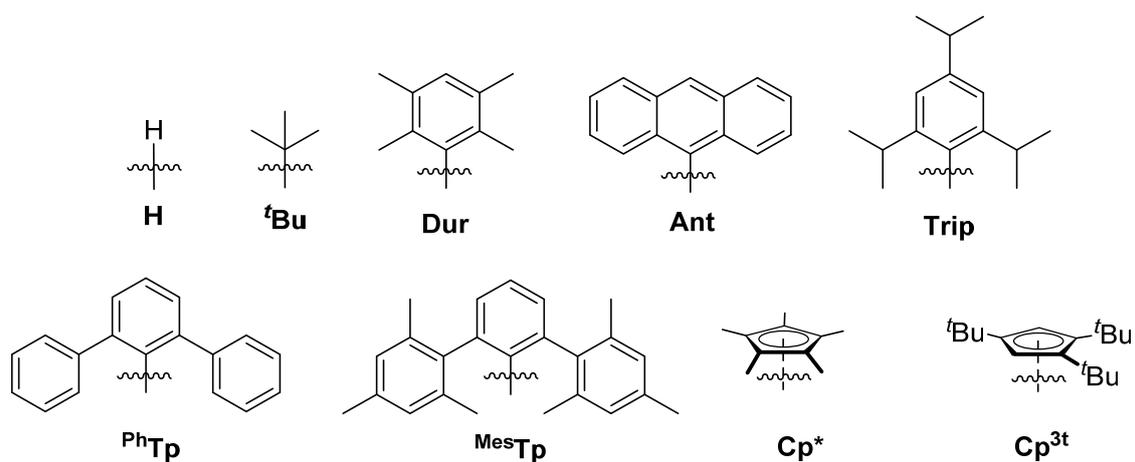


Abb. 12 Überblick an verwendeten Resten für die versuchte Darstellung eines Lewis-basenstabilisierten Dialens.

Zudem sollte auch der sterische Anspruch sowie die Elektronik der verwendeten Lewis-Base variiert werden. Während die Adduktbildung $LB \rightarrow RAlX_2$ mit den gängigen NHCs (IMe, IPr, IMes, IDipp), einem gesättigten NHC (SIMes) sowie einem cyclischen Alkyl-(amino)carben (CAAC) gelang, konnte mit mesoionischen Carbenen, N-heterocyclischen Olefinen (NHO) oder dem Oxazol-2-yliden mit $DuRAlBr_2$ keine saubere Adduktbildung beobachtet werden. Die verwendeten Reste (R) und Lewis-Basen (LB) sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 Überblick der dargestellten $LB \rightarrow RAlX_2$ -Verbindungen; ✓ = erfolgreiche Darstellung, ✗ = Isolierung nicht möglich, – = Darstellung nicht versucht.

	X	H	^t Bu	DuR	Ant	Trip	PhTp	MesTp	Cp*	Cp ^{3t}
basenfrei/Et ₂ O	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
IMe	–	–	–	✓	✓	–	–	✓	✓	✓
IPr	✓	✓	–	✓	✓	–	✓	✓	✓	–
IMes	–	✓	–	✓	–	–	–	–	–	–
IDipp	✓	✓	✓	✓	–	–	–	–	–	–
SIMes	–	–	–	✓	–	–	–	–	–	–
Caac ^{Me}	✓	✓	–	✓	–	–	–	–	✓	✓
meso. Carb.	–	–	–	✗	–	–	–	–	–	–
NHO	–	–	–	✗	–	–	–	–	–	–
Oxazol-2-yliden	–	–	–	✗	–	–	–	–	–	–

Nachdem eine Reihe an $LB \rightarrow RAlX_2$ Verbindungen dargestellt wurde, sollten diese über eine Reduktion zu einem Dialan, bzw. Dialen gekuppelt werden. Die dabei verwendeten Reduktionsmittel variierten hierbei von reinen Alkalimetallen (Li, Na, K) oder Erdalkalimetallen (Mg), zu der Interkalationsverbindung KC_8 , einer Na/K Legierung ($Na_{2.8}K$), $AntMg$ sowie gut löslichen Reduktionsmitteln wie $Na[C_{10}H_8]$, $Li[C_{10}H_8]$ oder $(NacNac)Mg(I)$. Auch die Wahl der Lösungsmittel bei der Reduktion wurde variiert, die Reduktionen wurden in Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et₂O), Benzol, Toluol, Hexan, Methyl-*tert*-butylether (MTBE) oder Dimethoxyethan (DME) durchgeführt. Jedoch konnten weder über einen Farbumschlag (vgl. Färbung von Diborenen), noch über NMR-Spektroskopie Hinweise auf die Bildung eines Dialens erlangt werden. Ein Grund für die Erfolglosigkeit der reduktiven Kupplung von $LB \rightarrow RAlX_2$ könnte an den vermutlich entstehenden radikalischen Al-Intermediaten liegen. Anstelle einer Kupplung neigen diese eher

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

zur Disproportionierung.^[71] Hinweise dazu wurden durch die Isolierung eines Einkristalls aus einer Reaktion von $\text{IPr} \rightarrow \text{DurAlBr}_2$ mit KC_8 erlangt. Hierbei konnte mittels der Daten einer Röntgenstrukturanalyse die Bildung von $\text{IPr} \rightarrow \text{Dur}_3\text{Al}$ (**1**, Abb. 13) gezeigt werden. Bei Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren NHC (IDipp) konnte ebenfalls nur das Disproportionierungsprodukt $\text{IDipp} \rightarrow \text{Dur}_3\text{Al}$ erhalten werden.

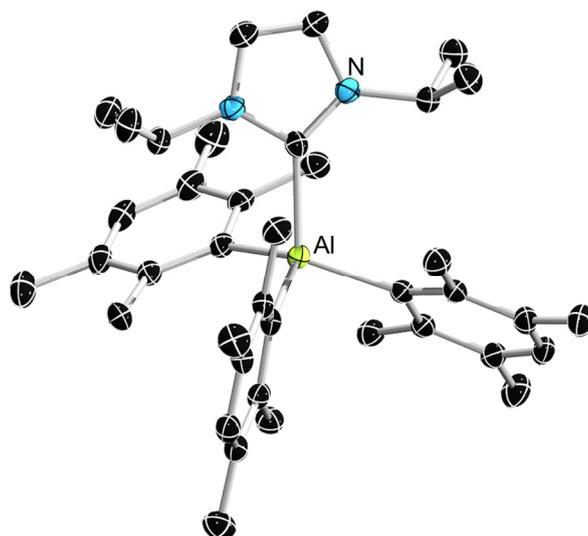
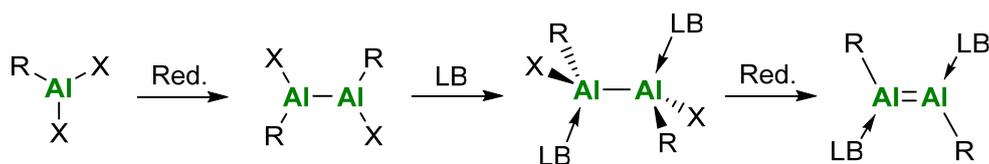


Abb. 13 Festkörperstruktur von **1**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel, jedoch kann die Konnektivität abgebildet werden.

Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass eine Durylgruppe als Ligand nicht ausreicht, um selbst mit den sterisch anspruchsvolleren NHCs eine niedervalente Spezies am Aluminiumatom zu stabilisieren und eine Kupplung zu ermöglichen. Reduktionsversuche mit $\text{LB} \rightarrow \text{RALX}_2$, wobei R eine größere sterische Abschirmung als Duryl hat, waren jedoch ebenfalls erfolglos. Größtenteils wurde, auch bei größerem Überschuss an Reduktionsmittel, lediglich Edukt isoliert. Aufgrund dieser Befunde wurde die Strategie zur Darstellung eines Dialens geändert. Da die Kupplung einer Al–Al-Bindung ein entscheidender Schritt ist, sollte diese zuerst aus basenfreien Ausgangsstoffen erfolgen. Nach anschließender Umsetzung des Dialans mit Basen sollte das Bisaddukt weiter reduziert werden (Schema 31).



Schema 31 Alternative Darstellungsmethode von Lewis-basenstabilisierten Dialanen.

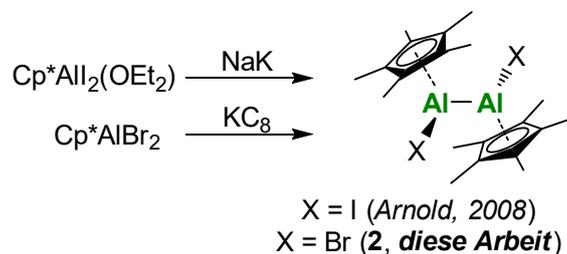
2.2 Cp*Al-Verbindungen

In der Literatur wurde bereits beschrieben, dass mit einer Cp*-Gruppe als Ligand die erste Al(I)-Verbindung in Form von (Cp*Al)₄ dargestellt werden konnte.^[16] Die Bildung von Dialanen mit Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) als Rest war ebenfalls möglich.^[59f] 2008 gelang es MINASIAN und ARNOLD, das erste Cp-basierte Dialan, (Cp*AlI)₂, darzustellen und strukturell zu charakterisieren.^[59f] Weiterhin wurde die Reaktivität dieses Dialans gegenüber Aziden, MeLi sowie eine Iodierung des Dialans untersucht. Die Umsetzung dieses iodierten Dialans gegenüber einem Azid ging jedoch mit unerwünschten Ligandenübertragungsreaktionen einher. Durch den Austausch des Iodids gegen Bromid, könnte aufgrund der stärkeren Al-Br-Bindung ($D_{\text{Al-Br}} = 439 \text{ kJ}$) im Vergleich zur Al-I-Bindung ($D_{\text{Al-I}} = 368 \text{ kJ}$)^[51], ein stabileres Dialan dargestellt werden und selektivere Umsetzungen ermöglicht werden. Da seit den Arbeiten von MINASIAN und ARNOLD keine weiteren Untersuchungen von Cp-basierten Dialanen durchgeführt wurden, wurde der Fokus dieser Arbeit auf solche Systeme gelegt.

Die Darstellung von (Cp*AlX)₂ (X = Br (**2**), I) erfolgte mittels Reduktion von Cp*AlX₂ (Schema 32, X = Br, I).^[59f] Versuche zur Darstellung des chlorierten Dialans (Cp*AlCl)₂ scheiterten. In der Reaktionsmischung konnte lediglich (Cp*Al)₄ sowie nicht umgesetztes Cp*AlCl₂ nachgewiesen werden. MINASIAN und ARNOLD berichteten, dass die Reduktion von Et₂O → Cp*AlI₂ durch eine Na/K-Legierung das Zielprodukt mit einer Ausbeute von 32 % lieferte. Eine Reduktion von diethyletherfreiem Cp*AlI₂ mit einer Na/K-Legierung führte jedoch nicht zum Erfolg. In dieser Arbeit gelang die Reduktion von basenfreien Cp*AlX₂ (X = Br, I) mit einem Äquivalent KC₈ in Benzol. Diese Reaktionsbedingungen führten in beiden Fällen zu erhöhten Ausbeuten von über 60 %. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Signal bei 1.85 ppm für die Methylgruppen des Cp* zu sehen. Dieses Signal liegt im ähnlichen Be-

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

reich wie bei der iodierten Spezies (1.80 ppm). Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist nach der Reduktion von Cp^*AlBr_2 ein breites Signal bei -11 ppm zu beobachten (vgl. Cp^*AlBr_2 : -46 ppm).



Schema 32 Darstellung von $(\text{Cp}^*\text{AlX})_2$.^[59f]

Aus einer konzentrierten Toluollösung von **2** konnten farblose Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 14). Der Abstand der beiden Al-Zentren beträgt $2.530(2)$ Å, was im Bereich einer normalen Al–Al-Einfachbindung liegt,^[19] und ist damit im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß wie bei $(\text{Cp}^*\text{AlI})_2$ ($2.532(1)$ Å).^[59f] Der Br–Al–Al–Br-Torsionswinkel von **2** liegt bei $102.04(5)^\circ$ ($(\text{Cp}^*\text{AlI})_2 = 91.14(3)^\circ$). Dieser Wert weicht stark von arylsubstituierten Dialanen ab, so liegen die R–Al–Al–R-Einheiten bei $[\text{Ar}_2\text{Al}_2\text{Br}_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3)$) mit einem Torsionswinkel von 180° planar vor.^[72] Ein Grund dafür könnte der geringere sterische Anspruch der η^5 -gebundenen Cp^* -Liganden sein.

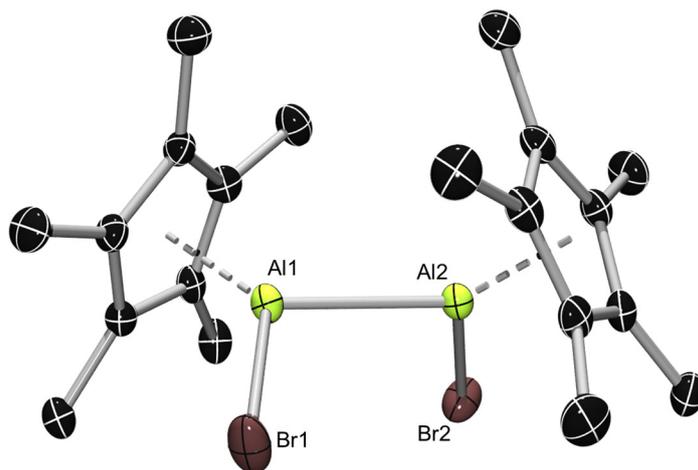
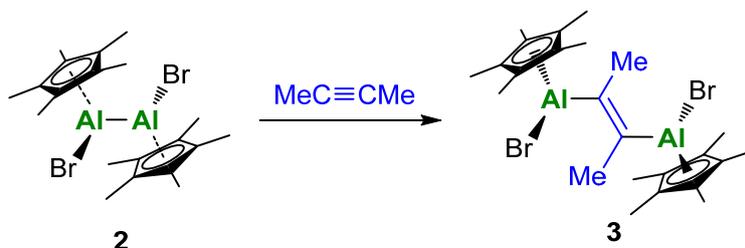


Abb. 14 Festkörperstruktur von **2**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–Al2 $2.530(2)$, Al1–Br1 $2.375(1)$, Al2–Br2 $2.390(1)$; Br1–Al1–Al2 $101.77(5)$, Br2–Al2–Al1 $102.43(6)$.

Während die Reaktivitäten von Alkyl- und Aryldialanen, insbesondere $(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Al}_2$, von der Arbeitsgruppe um UHL ausgiebig untersucht wurden,^[19] sollte zunächst der im Vergleich dazu geringe Wissensstand an Reaktivitäten von Cp*-Dialanen erweitert werden. Hierfür wurde das Reaktionsverhalten von **2** gegenüber Alkinen untersucht. Zwar sind 1,2-Dialuminierungen bekannt, jedoch handelt es sich hierbei um einige wenige Beispiele.^[59g, 59h] Die Umsetzung von **2** mit Diphenylethin führte zu keiner Reaktion, weswegen anschließend sterisch weniger anspruchsvolle Alkine getestet wurden. Bei der Verwendung von 2-Butin wurde eine Reaktion anhand eines Signals im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei -18 ppm beobachtet werden (vgl. **2**: -11 ppm). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Dieser zeigte im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für eine Cp*- sowie eine Methylgruppe, was für eine erfolgreiche 1,2-Dialuminierung sprach (Schema 33).



Schema 33 Insertion von 2-Butin in die Al–Al-Bindung.

Langsames Abdampfen einer Benzollösung ermöglichte die Isolation farbloser Einkristalle. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte anhand der Festkörperstruktur die Bildung des 1,2-Dialuminierungsprodukt **3** verifiziert werden (Abb. 15). Das dialuminierte Alken besitzt eine stereochemische *E*-Konfiguration sowie eine planare C=C-Doppelbindung ($1.342(7)$ Å). Beide Cp*-Gruppen sind weiterhin in einer η^5 -Konfiguration an den Aluminiumzentren koordiniert. Der Abstand zwischen dem Cp*-Zentroid und den Aluminiumzentrum beträgt 1.889 Å und liegt im selben Bereich wie **2** (1.902 Å bzw. 1.904 Å).

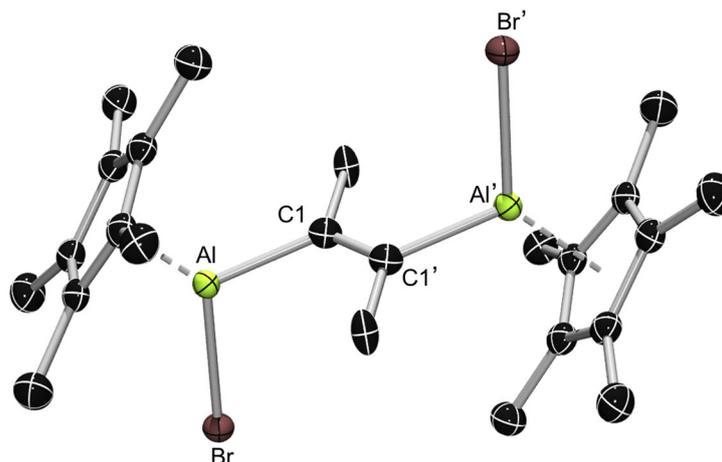
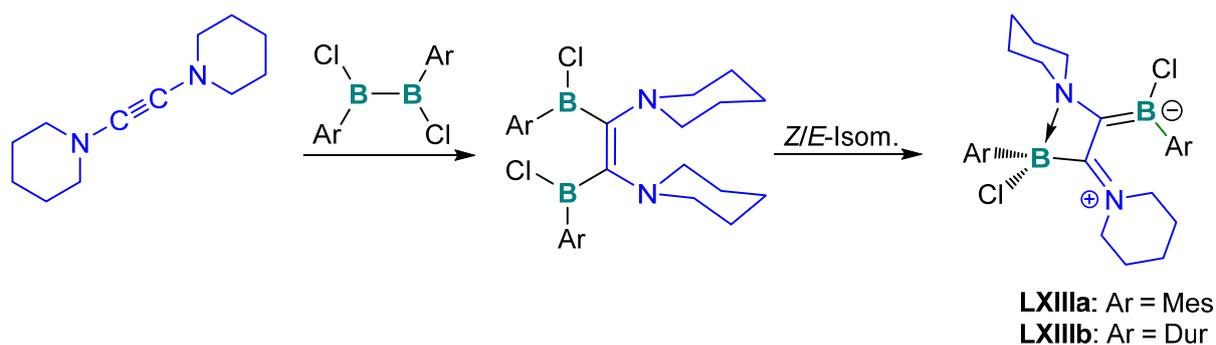


Abb. 15 Festkörperstruktur von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–C1 1.966(4), Al–Br 2.353(2), C1–C1' 1.342(5); Br–Al–C1 107.1(1).

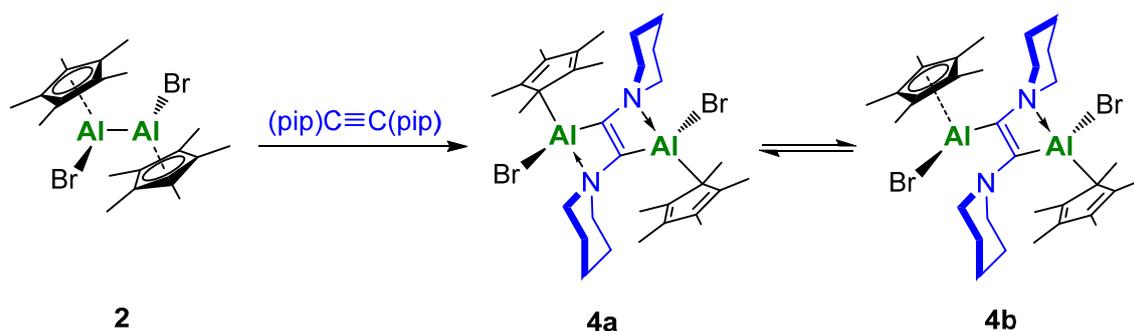
Anschließend wurden mit Ethin und Bis(trimethylsilyl)ethin weitere Alkene auf eine 1,2-Dialuminierungsreaktion getestet. Hierbei erfolgte zwar ein Reaktionsumsatz, jedoch konnte keine reine Verbindung isoliert werden. Im Falle des Bis(trimethylsilyl)ethins verfärbte sich die Suspension rot und wurde zähflüssig. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird eine Verschiebung des Signals der Cp*-Gruppe nach 1.80 ppm beobachtet (vgl. **2**: 1.85 ppm) sowie ein Signal für zwei TMS-Gruppen bei 0.06 ppm. Dies weist auf eine mögliche Insertion des Alkins in die Al–Al-Bindung hin, jedoch konnte ein weiteres Signal bei 0.05 ppm nicht zugewiesen werden. Hierbei handelt es sich um ein Nebenprodukt. Die Isolierung einer analytisch reinen Substanz ist nicht gelungen.

2017 untersuchte unsere Arbeitsgruppe die Umsetzung eines elektronenreichen Alkins mit Diboranen.^[73] Dabei wurde 1,2-Bis(piperidyl)ethin unter anderem mit (DurBCl)₂ und (MesBCl)₂ umgesetzt (Schema 34). Im ersten Schritt wird eine *Z*-1,2-Diborierung angenommen. Anschließend lagert das Zwischenprodukt über eine *Z/E*-Isomerisierung um. Dabei bildet sich die zwitterionische Verbindung **LXIII**.



Schema 34 Darstellung einer zwitterionischen Verbindung über eine 1,2-Diborierung von 1,2-Bis(piperidyl)ethin.

Von diesen Ergebnissen inspiriert, wurde das 1,2-Bis(piperidyl)ethin äquimolar mit dem Dialan **2** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Im ^1H -NMR-Spektrum kann pro zwei Cp*-Einheiten ein Signalsatz für das 1,2-Bis(piperidyl)ethin beobachtet werden. Zusammen mit der Verschiebung des Cp*Signals lässt das eine weitere 1,2-Dialuminierung vermuten (**4**).



Schema 35 Insertion von 1,2-Bis(piperidyl)ethin in die Al–Al-Bindung.

Für die Cp*-Gruppe sind im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale (1.94/1.95 ppm) im Verhältnis 2:3 sichtbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können ebenfalls zwei Signalsätze jeweils für die Methylgruppen und aromatischen Cp*-Kohlenstoffatome beobachtet werden. Dies ist ein Indiz für die Anwesenheit zweier Spezies in Lösung. Dabei weisen die Daten darauf hin, dass es sich um jeweils eine Spezies handelt, bei der an beiden Aluminiumzentren ein Stickstoffatom koordiniert (Schema 35, **4a**) sowie eine Spezies bei der ein Aluminiumzentrum mit, ein anderes ohne Stickstoffkoordination vorliegt (Schema 35, **4b**). Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle ermöglichte die Ermittlung der Festkörperstruktur (Abb. 16).

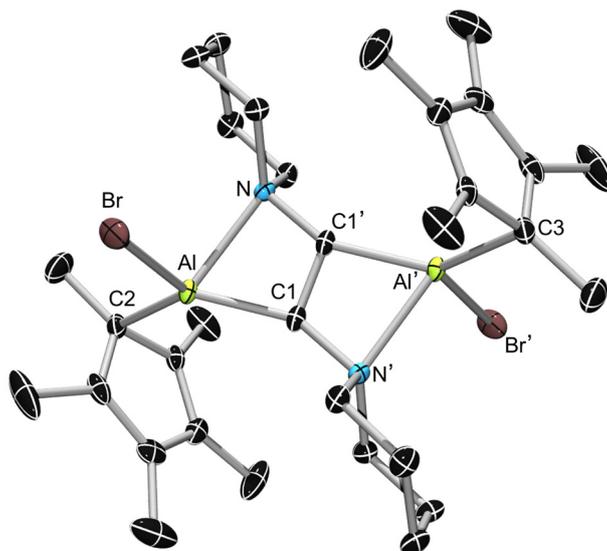


Abb. 16 Festkörperstruktur von **4**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Daten des zweiten Moleküls in der Einheitszelle kursiv dargestellt): C1–C1' 1.324(4), 1.334(4), Al–C1 1.951(3), 1.948(4), Al–C2 2.052(4), 2.100(4), Al–C3 2.362(4), 2.276(4), Al–Br 2.357(1), 2.355(1), Al–N 2.113(2), 2.137(3).

Verbindung **4a** enthält hier einen nahezu planaren [2.2.0]-C₂(AlN)₂ Bicyclus bei dem jedes der Aluminiumzentren von einem Stickstoffatom der Piperidylgruppe dativ gebunden ist. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, bei denen, anders als bei den Verbindungen **2** und **3**, die Al–C^{Cp*}-Bindungslängen unterschiedlich lang sind (2.052(4) Å–3.100(4) Å). Hierbei deutet sich bei einem Molekül eine η^1 -, bei dem anderen eine pseudo- η^2 -Koordination der Cp*-Gruppe an. Das dialuminierte Alken besitzt eine stereochemische *E*-Konfiguration (vgl. **3**), die C=C-Bindungslänge (1.324(4) Å, 1.334(4) Å) ist etwa im gleichen Bereich wie bei **3** (1.342(7) Å). Auffällig ist die ungewöhnliche Geometrie um das Alkengerüst. Der Al–C–N-Bindungswinkel von etwa 153° weicht deutlich von dem für Alkene gewöhnlichen Winkel von 120° ab. Die Abweichung kann sowohl mit der sehr anspruchsvollen Sterik um das Alkengerüst als auch mit der Koordination der Stickstoffatome und der daraus resultierenden Ringspannung erklärt werden.

Mit der Isolation von **4** lässt sich ein Vergleich mit den Ergebnissen der Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)ethin mit Diboranen ziehen. Weder mit Dicatecholdiboran noch mit Diaryldihalogenidiboranen konnte eine Verbindung mit dem Strukturmotiv von **4** erhalten werden.^[73] Diesem Strukturmotiv am nächsten ist die zwitterionische Struktur (**LXIII**)

mit einer dativen N→B-Bindung. Die längere, dative N→Al-Bindung könnte eine wesentliche Rolle spielen. Diese könnte von Nöten sein, um einen weniger gespannten [2.2.0]-Bicyclus zu ermöglichen. Eine Flexibilität der N→Al-Koordination wurde wegen zwei Signalsätzen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vermutet. Während VT-NMR-spektroskopische Messungen begannen diese bei etwa $-90\text{ }^\circ\text{C}$ sowie $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu überlagern (Abb. 17).

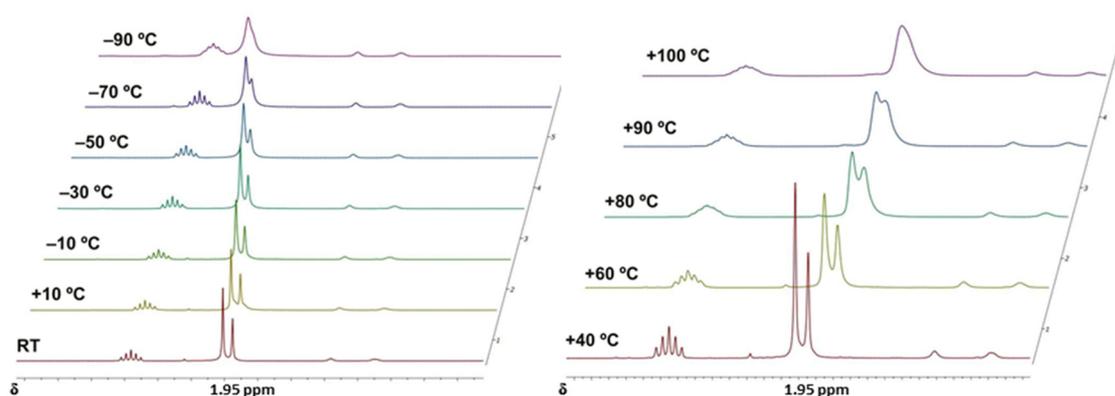


Abb. 17 Ausschnitt der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen ^1H -NMR-Spektren von **4**.

Schließlich wurden von Dr. JIMENEZ-HALLA DFT-Rechnungen durchgeführt, um Isomere mit einer oder keiner dativen N→Al-Bindung zu vergleichen und um einen Einblick in den detaillierten Mechanismus dieser 1,2-Dialuminierung zu erhalten. Das vollständige Energieprofil ist in Abb. 18 abgebildet. Die Umsetzung von 1,2-Bis(piperidyl)ethin **A** mit dem Dialan **B** führt mit einer Energiebarriere von $18.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Skala der freien Gibbs Energie zum Intermediat **TS₁**, bei dem eine Cp^*AlBr -Einheit an **A** angelagert ist. Die zweite Cp^*AlBr -Einheit wird als nächstes an dem anderen Kohlenstoffatom angelagert ($\Delta G^\ddagger = 1.7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei das *Z*-Intermediat **D** entsteht. Nach Rotation um die C=C-Doppelbindung entsteht das *E*-Isomer. Die *Z/E*-Isomerisierung verläuft exergonisch mit $21.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Spezies **E** (keine dative N→Al-Bindung). Verbindung **F** mit einer dativen N→Al-Bindung setzt weitere $9.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, **G** mit zweifacher dativen N→Al-Bindung nochmals $7.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ frei. Eine Energiebarriere von $7.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen Verbindung **VI** und **VII** kann bei Raumtemperatur überwunden werden, was die These zur Bildung zweier Spezies in Lösung unterstützt. Insgesamt wurde eine Gesamtreaktionsenergie ΔG^0 von $-39.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

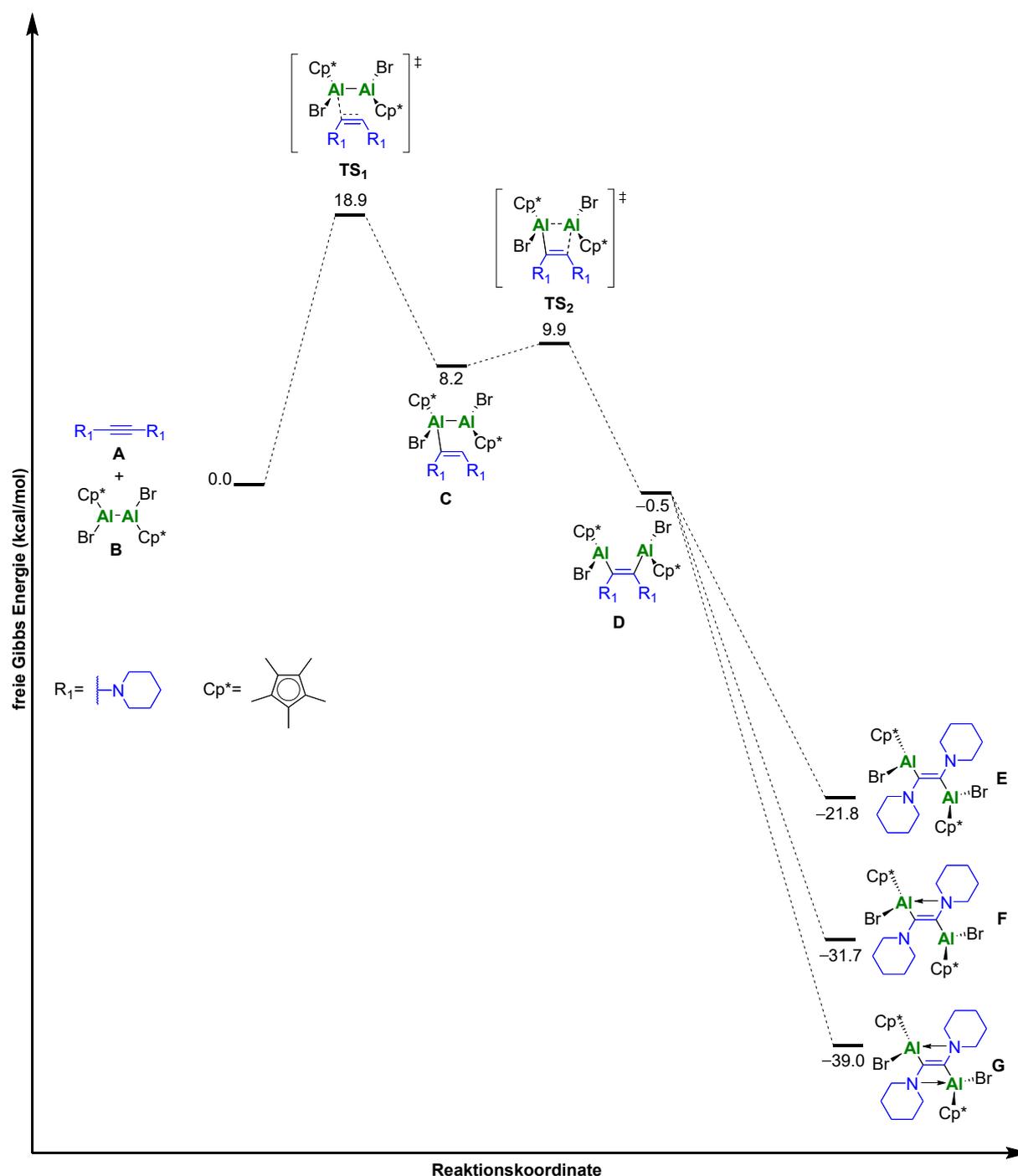
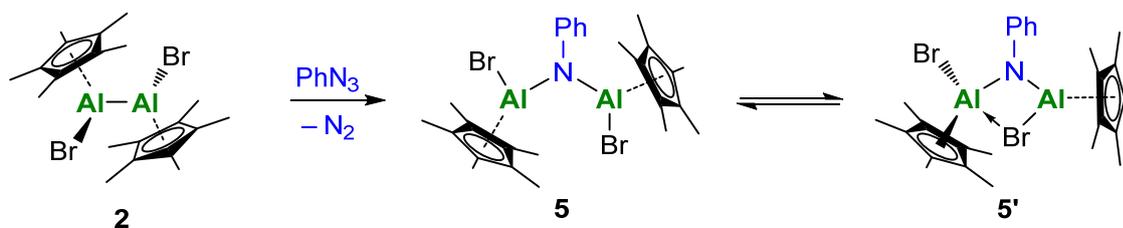


Abb. 18 Vollständiges, lösungsmittelkorrigiertes (Toluol) Energieprofil einer 1,2-Dialuminiierung ((SMD: toluene) M06[6-31G(d), LANL2DZ(f)]//D3-PBE0/[6-31G(d), LANL2DZ(f)]).

Nachdem die Insertion von Alkinen in die Al–Al-Bindung von **2** untersucht und 1,2-dialuminierte Alkene erhalten werden konnten, wurde sich als nächstes der Darstellung von dialuminierten Aminen (RN(AlX₂)₂) gewidmet. Eine eventuelle Insertion eines Azides in die Al–Al-Bindung sollte hierbei der Schlüsselschritt sein. Bereits WERNER UHL beschrieb die Darstellung von RN(AlX₂)₂ als Zielprodukt bei der Umsetzung des Dialans (CH(SiMe₃)₂Al)₂ mit Aziden, jedoch scheiterten diese Versuche.^[54] Generell ist bisher

nur ein acyclisches Dialuminiumamin bekannt.^[74] MINASIAN und ARNOLD untersuchten in vorausgegangen Forschungen die Umsetzung von Mes^sTpN_3 ($\text{Mes}^s\text{Tp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)_2$) mit dem iodierten Dialan (s. Kap. 1.4, Schema 24).^[59f] Die Insertion des Stickstoffatoms in die Al–Al-Bindung unter Abspaltung von N_2 wurde hierbei zwar als Zwischenstufe angenommen, ein dialuminiertes Amin konnte jedoch nie isoliert werden. Stattdessen fand eine Umlagerung statt und das Molekül reagierte mit einem zweiten Äquivalent Mes^sTpN_3 . Mit dem Dibromdialan **2** könnte eine kontrollierte Reaktion stattfinden. Weiterhin spielt die Sterik am Azid sowie die Stöchiometrie der verwendeten Edukte eine wesentliche Rolle. In vorherigen Untersuchungen wurde zumeist ein Überschuss an Azid verwendet. Da es sich bei dem von MINASIAN und ARNOLD verwendeten Azid um ein sterisch sehr anspruchsvolles Azid handelte, sollte zunächst die Umsetzung mit dem kleineren Phenylazid untersucht werden. Hierfür wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von **2** in C_6D_6 mit einem Äquivalent Phenylazid umgesetzt. Während die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur erwärmte, konnte die Entwicklung von gasförmigen N_2 beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wurde ein beiger Feststoff isoliert. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei -21 ppm detektiert, im ähnlichen Bereich wie bei Verbindung **3** (-18 ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein 2:1 Verhältnis der Cp^* -Gruppen zu den Phenyl-Gruppen. Aufgrund dieser Daten wurde die erfolgreiche Insertion eines Nitrens in die Al–Al-Bindung angenommen (**5**, Schema 36).



Schema 36 Insertion eines Nitrens in die Al–Al-Bindung.

Durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **5** konnten farblose Kristalle erhalten werden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt die Darstellung eines dialuminierten Amins (Abb. 19). Im Gegensatz zu den spektroskopischen Befunden in Lösung, die auf eine symmetrische Verbindung schließen lassen, zeigt die Festkörperstruktur zwei nicht äquivalente Aluminiumzentren. Während ein Al-Atom dreifach koordiniert vorliegt, weist das andere, aufgrund der Verbrückung mit einem der Bromatome, eine vierfache Koordination auf. Die Al–Br-Abstände betragen $2.403(5)\text{ \AA}$ sowie $2.393(3)\text{ \AA}$. Der

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Al2–Br1-Abstand (2.762(5) Å) deutet auf eine Wechselwirkung hin. Weiterhin wird durch die Verbrückung ein verkleinerter Al–N–Al-Winkel beobachtet (111.1(4)°). Wie erwartet ist der Atomabstand Al1–C^{cent} des dreifach koordinierten Al1-Zentrum (1.834 Å) wesentlich geringer, als der des vierfach koordinierten Al2–C^{cent} (1.923 Å). Im Vergleich zu **2** und **3** (Al–C^{cent}: **2** 1.889 Å, **3** 1.904 Å) weichen beide Al–C^{cent}-Abstände ab.

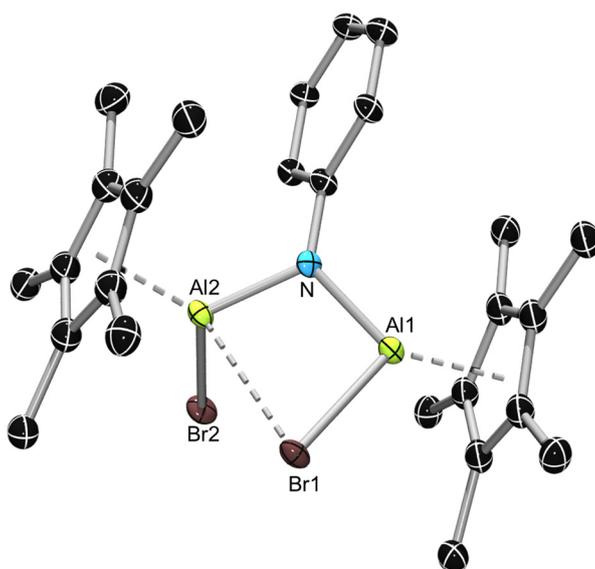
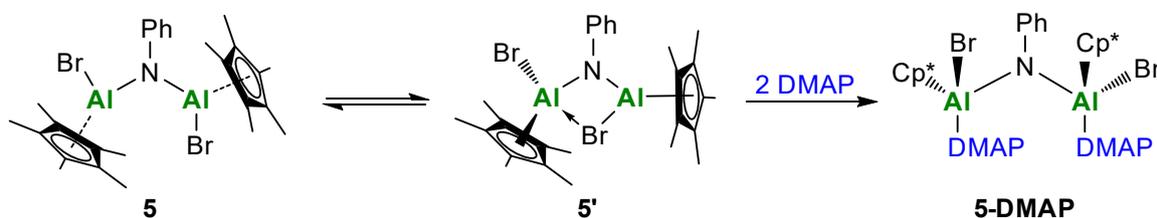


Abb. 19 Festkörperstruktur von **5**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–Br1 2.403(5), Al2–Br2 2.393(3), Al2–Br1 2.762(5), Al1–N 1.781(9), Al2–N 1.818(9); Al1–N–Al2 111.1(4), N–Al1–Br1 92.0(3), N–Al2–Br2 102.7(3).

Trotz der Verbrückung mit einem Bromatom handelt es sich um eine Verbindung mit zwei potentiell Lewis-aziden Al-Zentren. Um dies zu zeigen, wurde **5** in einer Toluollösung mit zwei Äquivalenten DMAP umgesetzt. Dabei fielen sofort farblose Mikrokristalle aus der Lösung aus (Schema 37).



Schema 37 Umsetzung von **5** mit DMAP.

Langsames Diffundieren einer DMAP-Lösung in eine Lösung von **5** jeweils in Toluol führte zur Bildung von Einkristallen (Abb. 20). Aufgrund der geringen Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen sowie Zersetzung in halogenierten Lösungsmitteln oder THF, konnten keine NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt werden.

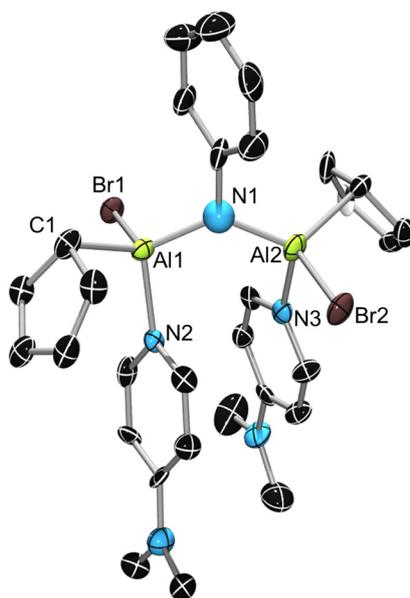
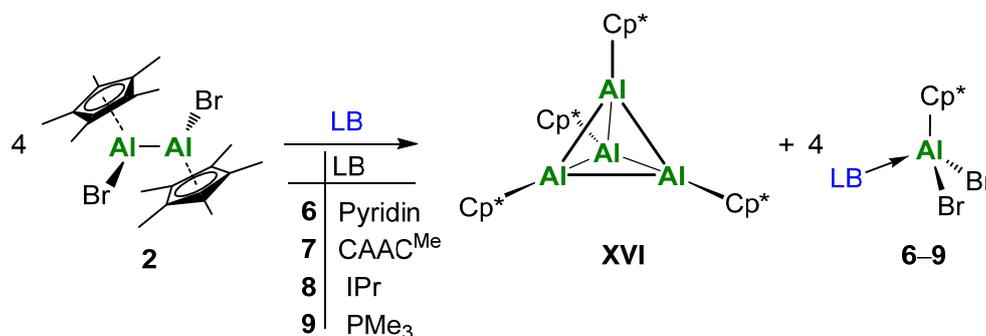


Abb. 20 Festkörperstruktur von **5-DMAP**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen der Cp*-Einheit nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel, jedoch kann die Konnektivität abgebildet werden.

Als nächstes wurde die Darstellung eines Cp*Al(I)-Dialens versucht. Hierfür sollte das Dialan **2** mit verschiedenen Lewis-Basen zu einem Bisaddukt umgesetzt sowie anschließend zu einem basenstabilisierten Dialen reduziert werden (vgl. Schema 31). Obwohl die Darstellung einiger Dialan-Bisaddukte bekannt ist, wurde in der Literatur über Cp*-basierte Dialan-Bisaddukte bisher nichts berichtet. Daher wurde **2** mit zahlreichen Lewis-Basen umgesetzt. Hierbei wurden die Struktur motive und Donoratome der Lewis-Basen variiert, jedoch konnte zunächst keine Bildung eines Bisadduktes beobachtet werden. Nach Zugabe von IPr, CAAC^{Me}, THF, SMe_2 , PMe_3 , Ph_3PO , Tetramethylethyldiamin (tmeda) und Pyridin zu einer Lösung von **2** in C_6D_6 konnte in allen Fällen im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein Signal bei -78 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 1.90 ppm beobachtet werden. Diese Signale können $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ zugeordnet werden. Die Beobachtung von Cp*Al(I) weist auf eine Disproportionierung und damit zusammen auf die Bildung einer korrespondierenden Al(III)-Spezies hin (Schema 38). Hierbei handelt es sich um $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dies konnte aufgrund passender Signale im ^1H - sowie im ^{27}Al -NMR-Spektrum für $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ gezeigt werden. Eine Lewis-Basen-induzierte Spaltung einer Al–Al-Bindung ist im Einklang mit einer entsprechenden Beobachtung in der Borchemie, dass nach Koordination einer Lewis-Base sp^2 - sp^3 -Diborane mit geschwächter B–B-Bindungen erhalten werden können.^[75]



Schema 38 Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung einer Al(II)-Spezies (**2**) zu Al(I)- (**XVI**) sowie Al(III)-Verbindungen (**6–9**).

Um die Bildung von $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ zu beweisen, wurden Verbindungen **6–9** gezielt durch Umsetzung von Cp^*AlBr_2 mit LB dargestellt. Auf diese Weise wurden Addukte von Cp^*AlBr_2 mit Pyridin (**6**), CAAC^{Me} (**7**), IPr (**8**) sowie PMe₃ (**9**) erhalten. Die Zugabe der Lewis-Basen zu einer Toluol- bzw. Pentanlösung von $(\text{Cp}^*\text{AlBr})_2$ führte jeweils zum Ausfallen eines Niederschlages. Die NMR-spektroskopischen Daten des ausgefallenen Feststoffes konnten den jeweiligen $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ Addukten **6–9** zugeordnet werden. Die Signale der ^1H - und ^{27}Al -NMR-Spektren stimmten dabei mit den NMR-Spektren der Reaktionsmischungen von **2** mit LB überein. Zusammen mit den Signalen von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ konnte die Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung von **2** in eine Al(I)- und eine Al(III)-Spezies bestätigt werden. Eine Auswahl an NMR-spektroskopischen Verschiebungen von den Addukten **6–9** ist in Tabelle 3 dargestellt. Hierbei zeigt das Signal für die Cp*-Gruppe in den ^1H -NMR-Spektren jeweils eine chemische Verschiebung zwischen 1.78 ppm und 2.08 ppm. Im Vergleich zu Cp^*AlBr_2 (1.71 ppm) sind diese Signale ins Tieffeld verschoben. Die ^{27}Al -NMR-Spektren weisen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der Signale zwischen 48 ppm und 106 ppm auf (vgl. Cp^*AlBr_2 : –46 ppm), was im erwarteten Bereich für vierfach koordiniertes Aluminium liegt.^[76]

Tabelle 3 Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{27}Al -NMR-Spektrum der Al(III)-Lewis-Addukte **6–9**.

	$\delta \text{ } ^1\text{H (C}_5\text{Me}_5\text{)}/\text{ppm}$	$\delta \text{ } ^{27}\text{Al}/\text{ppm}$
Cp^*AlBr_2	1.71	–46
6	1.78	77
7	2.08	– ^a
8	2.02	106
9	1.94	48

^a Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum detektiert werden.

Die Bildung der Addukte **6–9** konnte schließlich mittels Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen bestätigt werden. Geeignete Einkristalle von **6–8** konnten aus einer gesättigten Toluollösung erhalten werden, im Falle von **9** aus heißem Hexan (Abb. 21). Die Einheitszelle von **6** beinhaltet vier voneinander unabhängige Moleküle. Interessanterweise handelt es sich hierbei um drei Moleküle mit η^1 -Koordination des Cp^* am Al-Zentrum (**6a**) sowie um ein Molekül mit η^5 -Konfiguration (**6b**).

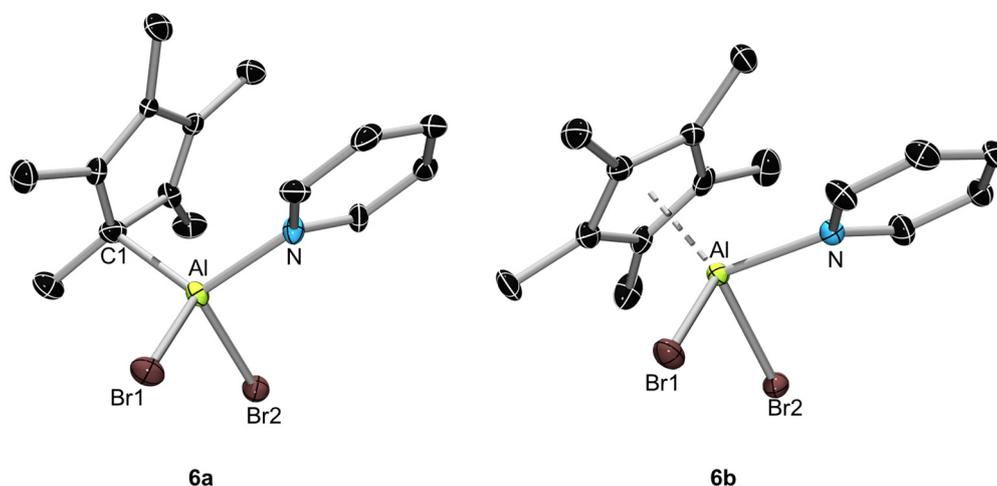


Abb. 21 Festkörperstruktur von **6a** und **6b**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **6a**: Al–C1 1.996(10), Al–N 1.958(7), Al–Br1 2.333(3), Al–Br2 2.335(3); C1–Al–N 116.2(4). **6b**: Al–C^{Cp*} 1.928 Å, Al–N 1.991(7), Al–Br1 2.397(3), Al–Br2 2.388(3).

Die Kokristallisation dieser Moleküle verdeutlicht die Fluktuationenmöglichkeit der Haptizität der Cp^* -Gruppe. Im Festkörper zeigen die Al–C^{cent}-Abstände des η^5 -Systems (1.928 Å) erwartungsgemäß einen etwas kürzeren Abstand als im η^1 -System

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(1.996(10) Å). Letzterer befindet sich im selben Bereich wie der Al–C-Abstand von η^1 -gebundenem $\text{Cp}^*\text{AlI}_2(\text{OEt}_2)$ (1.99(3) Å).^[77] Im Vergleich zu basenfreiem Cp^*AlBr_2 (1.865 Å) verlängert sich, wie erwartet, der Al–C_{cent}-Abstand. Die Strukturen **7–9** zeigen in der Festkörperstruktur eine η^1 -Konfiguration der Cp^* -Gruppe (Abb. 22).

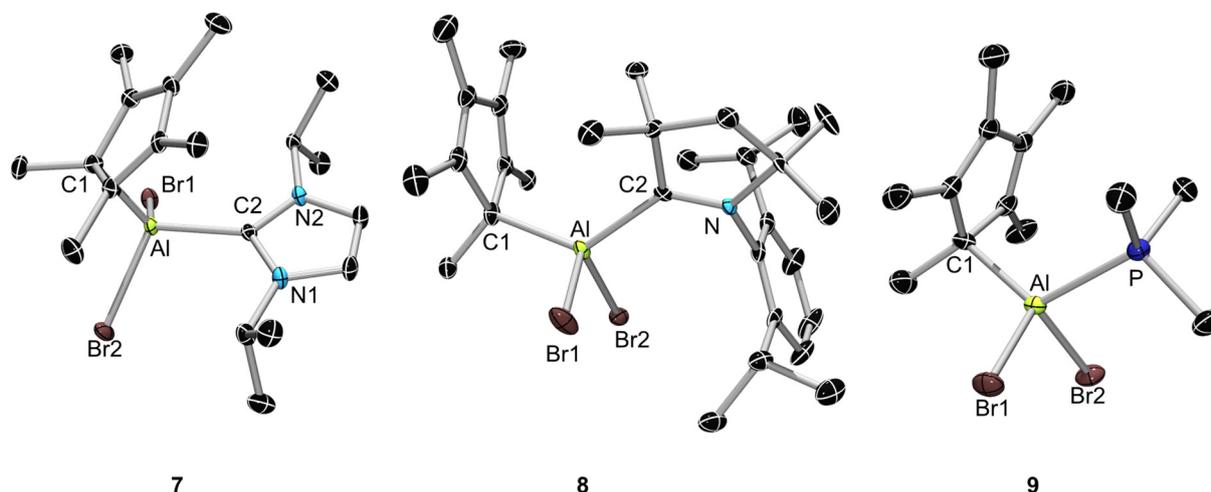


Abb. 22 Festkörperstrukturen von **7–9**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **7**: Al–C1 2.036(3), Al–C2 2.093(2), Al–Br1 2.322(1), Al–Br2 2.347(1); C1–Al–C2 126.7(1). **8**: Al–C1 2.029(4), Al–C2 2.047(4), Al–Br1 2.362(2), Al–Br2 2.360(2); C1–Al–C2 114.1(2). **9**: Al–C1 1.995(3), Al–P 2.384(1), Al–Br1 2.315(1), Al–Br2 2.315(1); C1–Al–P 116.4(1).

Die Al–C_{Cp*}-Abstände sowie die Abstände der Lewis-Basen zum Aluminiumzentralatom sind dabei ähnlich wie bei Verbindung **6** und im erwarteten Bereich. Ein Überblick ausgewählter Bindungslängen der Al(III)-Lewis-Addukte **6–9** ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Al(III)-Lewis-Addukte 6–9.

	Al–C ^{Cp*} (Å)	Al–LB (Å)
Cp*AlBr ₂	1.865 ^a	–
6	1.996(10) ^b /1.928 ^a	1.958(7) ^b
7	2.036(3) ^b	2.093(2) ^b
8	2.029(4) ^b	2.047(4) ^b
9	1.995(3) ^b	2.384(1) ^b

^a Al–C^{cent}-Abstände (η^5 -Cp*); ^b Al–C-Abstände (η^5 -Cp*).

Bei Verwendung sterisch anspruchsvollerer Lewis-Basen, zum Beispiel 2,6-Lutidin oder PPh₃, konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Koordination dieser Lewis-Basen an das Aluminiumzentrum ist vermutlich sterisch gehindert.

In der Literatur wurde berichtet, dass an metallzentrierten Lewis-Basen häufig Alane koordiniert wurden, um ein „Metal-Only-Lewis-Pair“ (MOLP) zu bilden.^[78] Daher sollte als nächstes, zusätzlich zu den bereits verwendeten organischen Basen, die Umsetzung des Dialans **2** mit metallzentrierten Lewis-Basen untersucht werden. Hierfür wurde **2** mit [(PMe₃)₃RhCl] in C₆D₆ umgesetzt. Dieser Rhodiumkomplex zeigte bereits in früheren Arbeiten die Neigung zur Bildung von „MOLPs“ mit hauptgruppenelementzentrierten Lewis-Säuren.^[79] Wie in den bereits beschriebenen Reaktionen, konnte auch hierbei die Bildung von (Cp*Al)₄ NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Hingegen konnten weder im ¹H-, noch im ²⁷Al- oder im ³¹P-NMR-Spektrum Signale einer korrespondierenden Al(III)-Spezies detektiert werden. Aus dem Reaktionsgemisch fielen geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus (Abb. 23).

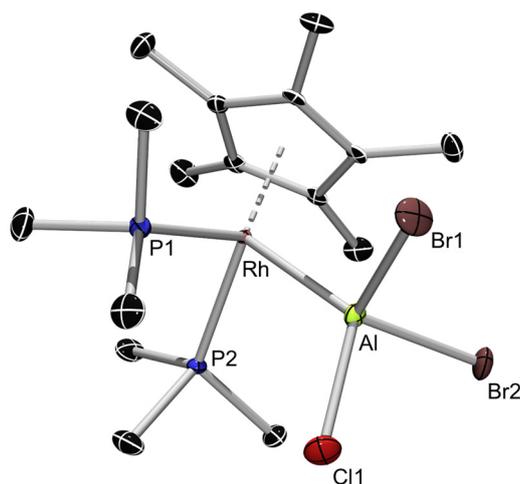
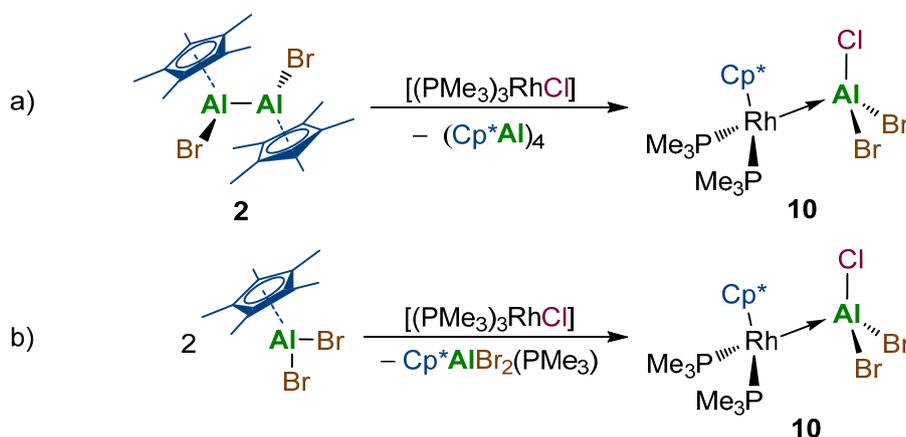


Abb. 23 Festkörperstruktur von **10**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–Al 2.434(2), P1–Rh 2.278(1), P2–Rh 2.277(1); P1–Rh–Al 91.1(1), P2–Rh–Al 88.5(1).

Zwar handelt es sich hierbei, wie erwartet, um ein Rh–Al–MOLP-Komplex, allerdings kam es zu einem unerwarteten Ligandenaustausch zwischen dem Rh- und dem Al-Zentrum. Die Cp*-Gruppe migriert vom Al-Atom zum Rh-Zentrum, während das Cl-Atom vom Rh-Zentrum zum Al-Atom migriert. Außerdem wird eine PMe₃-Gruppe abgespalten, was schließlich zum „MOLP“ **10** führt.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **10** in Kohlenwasserstoffen sowie THF, wurden die NMR-spektroskopische Charakterisierung in CD₂Cl₂ durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum wird ein Signal bei 1.87 ppm für die Cp*-Gruppe detektiert. Vergleicht man **10** mit ähnlichen phosphankoordinierten Cp*Rh-Komplexen, ist eine leichte Tieffeldverschiebung des Cp*-Signals zu beobachten.^[80] Dies könnte an der Koordination des Cp*Rh an das Al-Zentrum liegen. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei 123 ppm sichtbar, was im Bereich für ein vierfach koordiniertes Al-Atom liegt (vgl. Tab. 3). Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt drei Dubletts, im Bereich von –8 ppm bis –10 ppm mit einer Kopplungskonstante ¹J_{P–Rh} = 150 Hz. Dies deutet auf die Bildung von drei verschiedenen, ähnlich substituierten, Spezies hin. Eine Verbreiterung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum bekräftigt dies. Mögliche Gründe für die Beobachtung mehrerer Spezies können Halogenaustauschreaktionen zwischen AlX₃ (X = Cl, Br) und dem Lösungsmittel CD₂Cl₂ sein, sodass AlX₃ neben dem in der Festkörperstruktur gezeigten AlClBr₂ zusätzlich als AlCl₃ oder AlCl₂Br vorliegen kann.^[81] Alternativ wäre auch eine Halogenaustauschreaktion der jeweiligen RhAlX₃-Spezies untereinander möglich.

Aufgrund der Isolation von **10** und $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ wird davon ausgegangen, dass erneut eine Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung von **2** stattfand. *In situ* erzeugtes Cp^*AlBr_2 reagiert schließlich mit $[(\text{PMe}_3)_3\text{RhCl}]$ unter Freisetzung eines PMe_3 -Moleküls und unter Austausch der Cp^* - und Cl -Gruppe (Schema 39, a). Bei dem dabei entstehenden „MOLP“ handelt es sich um ein seltenes Beispiel von heteroleptischen Trihalogenalanen.^[82]



Schema 39 Darstellung eines „MOLP“-Komplexes ohne Transmetallierungsreagenz.

2012 berichtete unsere Arbeitsgruppe über eine Transmetallierung zwischen „MOLPs“, was die Darstellung des ersten Aluminiumadduktes mit einem Gruppe 9 Element ermöglichte.^[83] Eine direkte Darstellung eines Rh-Al -„MOLPs“, ohne Verwendung eines Transmetallierungsreagenz, war jedoch bisher nicht erfolgreich. Aufgrund dessen sollte nun die direkte Umsetzung von Cp^*AlBr_2 mit $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ getestet werden. Wie erwartet, führte auch diese Reaktion zur Bildung von **10**, wobei jedoch zwei Äquivalente Cp^*AlBr_2 benötigt werden, um gute Ausbeuten von **10** zu erhalten. Ein Äquivalent Cp^*AlBr_2 wird von freigesetztem PMe_3 abgefangen (Schema 39, b). Auf diesem Weg konnte nach Aufarbeitung **10** als gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert werden. Die Auswertung der Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt einen Rh-Al -Atomabstand von $2.434(2) \text{ \AA}$, was im ähnlichen Bereich liegt wie andere Rh-Al -Abstände.^[83]

Im Gegensatz zu den zahlreichen, zuvor genannten Lewis-Basen, die mit **2** umgesetzt wurden, deutete DMAP auf ein anderes Reaktionsverhalten hin. Nachdem einer Toluollösung von **2** zwei Äquivalente DMAP hinzugefügt wurden, bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Dieser Niederschlag war in gängigen Kohlenwasserstoffen sowie in THF schwer löslich. Eine spektroskopische Untersuchung war zunächst nicht möglich. In

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

CD_2Cl_2 löste sich die Verbindung zwar, jedoch deutete das ^1H -NMR-Spektrum auf eine Zersetzung hin. Mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen konnte die Darstellung eines Zersetzungsprodukt **11** bestätigt werden (Abb. 24).

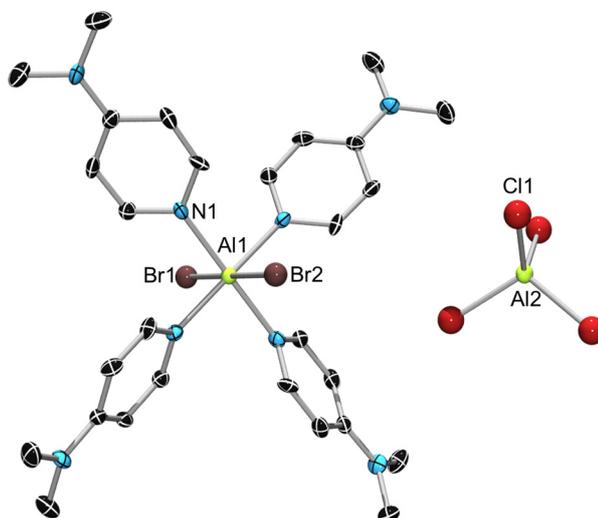


Abb. 24 Festkörperstruktur von **11**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel, jedoch kann die Konnektivität abgebildet werden.

Es handelt sich bei Verbindung **11** um ein von vier DMAP Molekülen sowie zwei Bromidliganden sechsfach koordiniertes Aluminiumkation, mit AlCl_4^- als Anion. Da Verbindungen dieser Art bereits bekannt sind und es sich hierbei um ein Zersetzungsprodukt handelt, wird hier nicht weiter darauf eingegangen.^[84]

Da der schwerlösliche Feststoff aus der Reaktion von **2** mit DMAP zunächst spektroskopisch nicht untersucht werden konnten, wurde die Reaktion direkt in C_6D_6 durchgeführt. Dabei sollten eventuell entstandene Produkte aus der Mutterlauge bestimmt werden. Jedoch konnten weder im ^1H - noch im ^{27}Al -NMR-Spektrum Signale beobachtet werden, die auf die Bildung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ hinweisen. Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, dass im Falle des Umsatzes mit DMAP keine Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung, sondern die Bildung eines Bisadduktes **12** stattfand (Schema 40, a). Um die Bildung von $\text{Cp}^*\text{AlBr}_2 \rightarrow \text{DMAP}$ (**13**) auszuschließen, wurde **13** analog zu den Verbindungen **6–9** dargestellt. Dazu wurde eine C_6D_6 -Lösung von Cp^*AlBr_2 mit DMAP umgesetzt (Schema 40, b). Im ^1H -NMR-Spektrum konnte ein Signal der Cp^* -Gruppe bei 2.01 ppm, im ^{27}Al -NMR-

Spektrum ein Signal bei 90 ppm detektiert werden. Diese Werte entsprechen den Signalen der Lewis-Basenaddukte von Cp*Al-Verbindungen liegt (vgl. Tabelle 3). Über Nacht fielen farblose Kristalle aus der Reaktionslösung aus, welche für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 25). Der Al–C^{Cp*}-Atomabstand (2.006(4) Å) ist vergleichbar mit denjenigen der Verbindungen **6–9** (vgl. Tabelle 4).

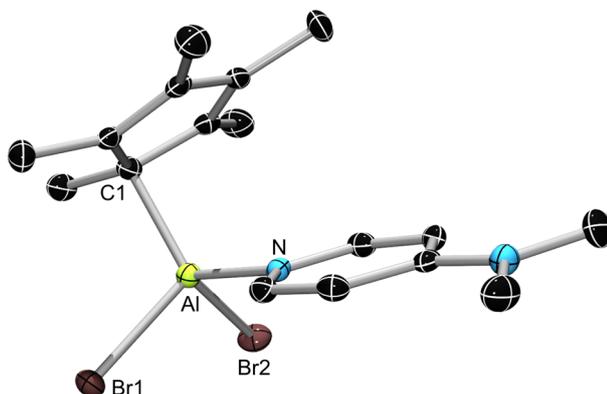
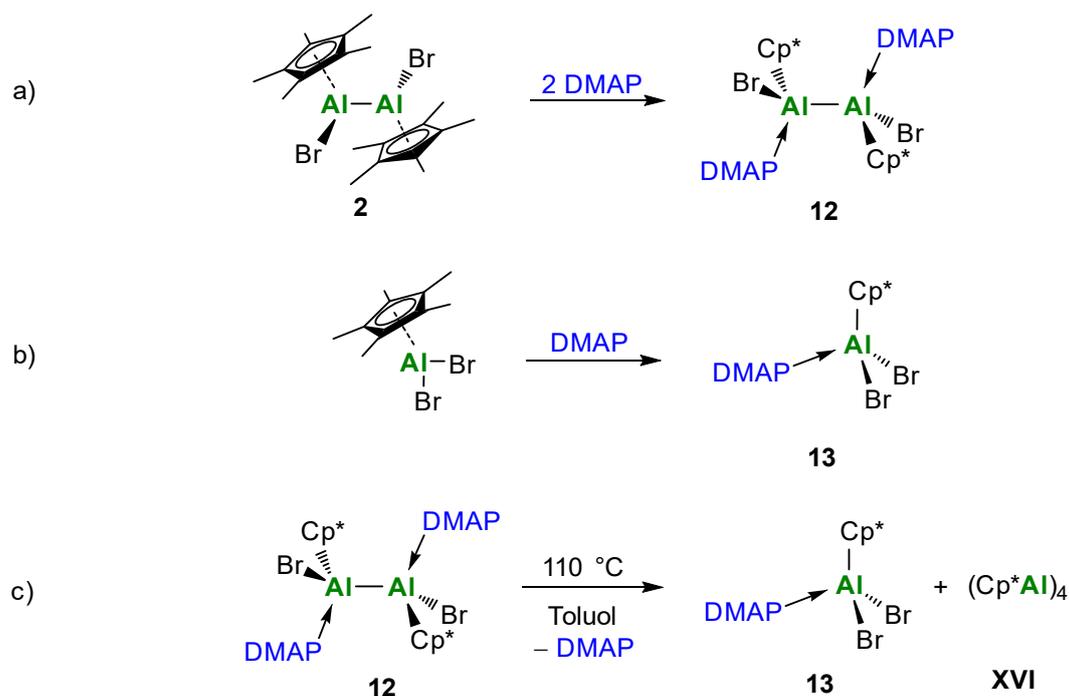


Abb. 25 Festkörperstruktur von **13**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–C^{Cp*} 2.006(4), Al–N 1.908(3), Al–Br1 2.334(1), Al–Br2 2.334(1); C^{Cp*}–Al–N 117.4(1).

Da **13** sehr gut löslich ist und deutliche Signale in den ¹H- und ²⁷Al-NMR-Spektren sichtbar sind, kann eine DMAP-induzierte Disproportionierung von **2** unter Bildung von **13** ausgeschlossen werden. Um die Bildung eines DMAP-Bisadduktes zu bestätigen, sollten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Bei dem Versuch, den ausgefallenen Feststoff aus der Reaktion von **2** mit DMAP in heißem Toluol zu lösen, wurde eine Gelbfärbung der Lösung sowie durch NMR-Spektroskopie eine Disproportionierung zu (Cp*Al)₄ und **13** (Schema 40, c) beobachtet.



Schema 40 Darstellung eines Bisadduktes **12** (a), Darstellung von **13** (b) sowie die Disproportionierung bei höheren Temperaturen (c).

Nachdem eine Toluollösung von **2** mit einer Toluollösung von DMAP überschichtet wurde, konnten Einkristalle erhalten werden. Dabei konnte die Darstellung des vermuteten sp^3 - sp^3 -Dialans **12** bestätigt werden (Abb. 26).

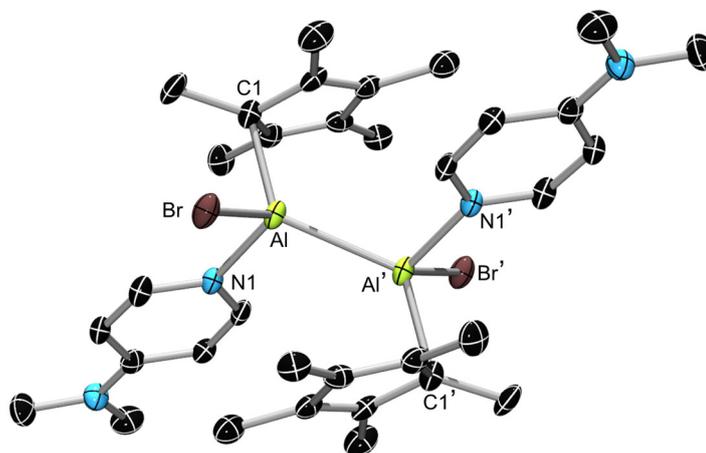


Abb. 26 Festkörperstruktur von **12**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–Al 2.581(3), Al–C^{Cp*} 2.102(5), Al–N 1.983(4), Al–Br 2.410(2); C^{Cp*}–Al–N 104.4(2); Br–Al–Al–Br 180.

Im Festkörperstruktur weist **12** eine kristallographische C_i Symmetrie auf. Erwähnenswert ist die nahezu coplanare Anordnung der beiden DMAP Liganden sowie der Cp*-Gruppen ($\sphericalangle 12.5(3)^\circ$). Wie erwartet, weitet sich der Al–Al-Atomabstand von

12 (2.581(3) Å) im Vergleich zur adduktfreien Verbindung **2** (2.530(2) Å), leicht auf. Die dative Al→N-Bindung (1.983(4) Å) ist länger als die der Verbindung **13** (1.908 Å), was auf eine größere sterische Hinderung bei Verbindung **12** hindeutet. Beide Cp*-Gruppen sind η^1 -artig gebunden und die Al–C^{Cp*}-Abstände (2.102(5) Å) sind signifikant länger als bei Verbindung **13** (2.006(4) Å). Ein Vergleich der X-Al-Al-X-Torsionswinkel (X = Br, I) zeigte bei den adduktfreien Verbindungen **2** (102.04(5)°) und (Cp*AlI)₂ (91.14(3)°)^[59f] eine Abweichung des erwarteten Torsionswinkels von 180°. Im Gegensatz dazu weist **12** aufgrund der C_i Symmetrie einen Torsionswinkel von exakt 180° auf.

Im Allgemeinen sind Disproportionierungen von niedervalenten Aluminiumverbindungen zu elementarem Al(0) und Al(III) bekannt.^[71] 2017 wurde erstmals über eine Komproportionierung von Al(I) mit Al(III) zu einer Al(II)-Spezies berichtet.^[60e] Eine kontrollierte Rückreaktion, die Disproportionierung von Al(II) zu Al(I) und Al(III), ist jedoch nach unseren Kenntnissen bisher noch nicht beobachtet worden.

Der Mechanismus dieser Reaktion wurde mittels DFT-Rechnungen von Dr. JIMENEZ-HALLA ermittelt. Abbildung 27 zeigt die Energieprofile beider berechneten Reaktionsmechanismen der Umsetzungen von **2** mit Pyridin sowie DMAP. Beide Lewis-Basen können nach zwei verschiedenen Reaktionsrouten mit **2** reagieren. Bei der ersten Route (blau) koordiniert ein Basen-Molekül an ein Al-Zentrum (**TS1**→**Int1**). Anschließend koordiniert ein zweites Molekül Base an das andere Al-Zentrum (**TS2**), wobei **12** erhalten wird. Die andere mögliche Route (grün) ist eine endergonische Valenzisomerisierung des Al(II)–Al(II) Dialans zum Al(I)→Al(III)-Isomer (**2**→**TS3**→**Int2**). Im nächsten Schritt findet eine konzertierte, bimolekulare nukleophile Substitution (S_N2) statt. Hierbei substituiert die Base das Cp*Al-Fragment, welches als Abgangsgruppe fungiert. Dabei entsteht **6** bzw. **13** sowie Cp*Al (**Int3**). Cp*Al dimerisiert schließlich zweimal zum thermodynamisch begünstigten Produkt (Cp*Al)₄ (**XVI**).

Mit Hilfe der Ergebnisse der DFT-Rechnungen kann erklärt werden, warum die Umsetzung mit DMAP zum Bisaddukt führt. Der Verlauf der Reaktionen bei der Umsetzung von **2** mit einer Lewis-Base entscheidet sich zwischen dem Schritt der ersten Koordination einer Lewis-Base an **2**, oder der Valenzisomerisierung mit anschließender S_N2-Reaktion. Betrachtet man die Reaktion mit DMAP, so hat die erste Route über die erste Koordination von DMAP eine Energiebarriere von 10.5 kcal·mol⁻¹. Zwar ist dies kinetisch weniger be-

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

günstigt als die Isomerisierung von **2** zu **Int2** ($\Delta G^\ddagger = 8.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), jedoch liegt die Energiebarriere für die folgende S_N2 -Reaktion bei $11.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Insgesamt wird eine Energiebarriere von $14.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**2**→**TS4-DMAP**) benötigt. Obwohl die Isomerisierung kinetisch begünstigt ist, wird wegen der geringeren gesamten Energiebarriere jedoch das thermodynamisch begünstigte **12-DMAP** gebildet werden. Im Falle von Pyridin liegt die gesamte Energiebarriere für **12-Pyr** bei $14.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, während die gesamte Energiebarriere von **2** zur S_N2 -Reaktion (**2**→**TS4-Pyr**) bei $11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt.

Nachdem mit Verbindung **12** schließlich ein Dialan-Bisaddukt dargestellt wurde, sollte letztendlich geprüft werden, ob die erhaltene Al–Al-Bindung eine weitere Reduktion zu einem Dialen ermöglicht. Umsetzungen von **12** mit KC_8 oder $Na[C_{10}H_8]$ führten jedoch nur zu $(Cp^*Al)_4$ sowie freiem DMAP. Ein Grund könnte die thermodynamisch bevorzugte Bildung von $(Cp^*Al)_4$ sein, sodass letztlich Cp^* ungeeignet für die Stabilisierung eines Dialens scheint.

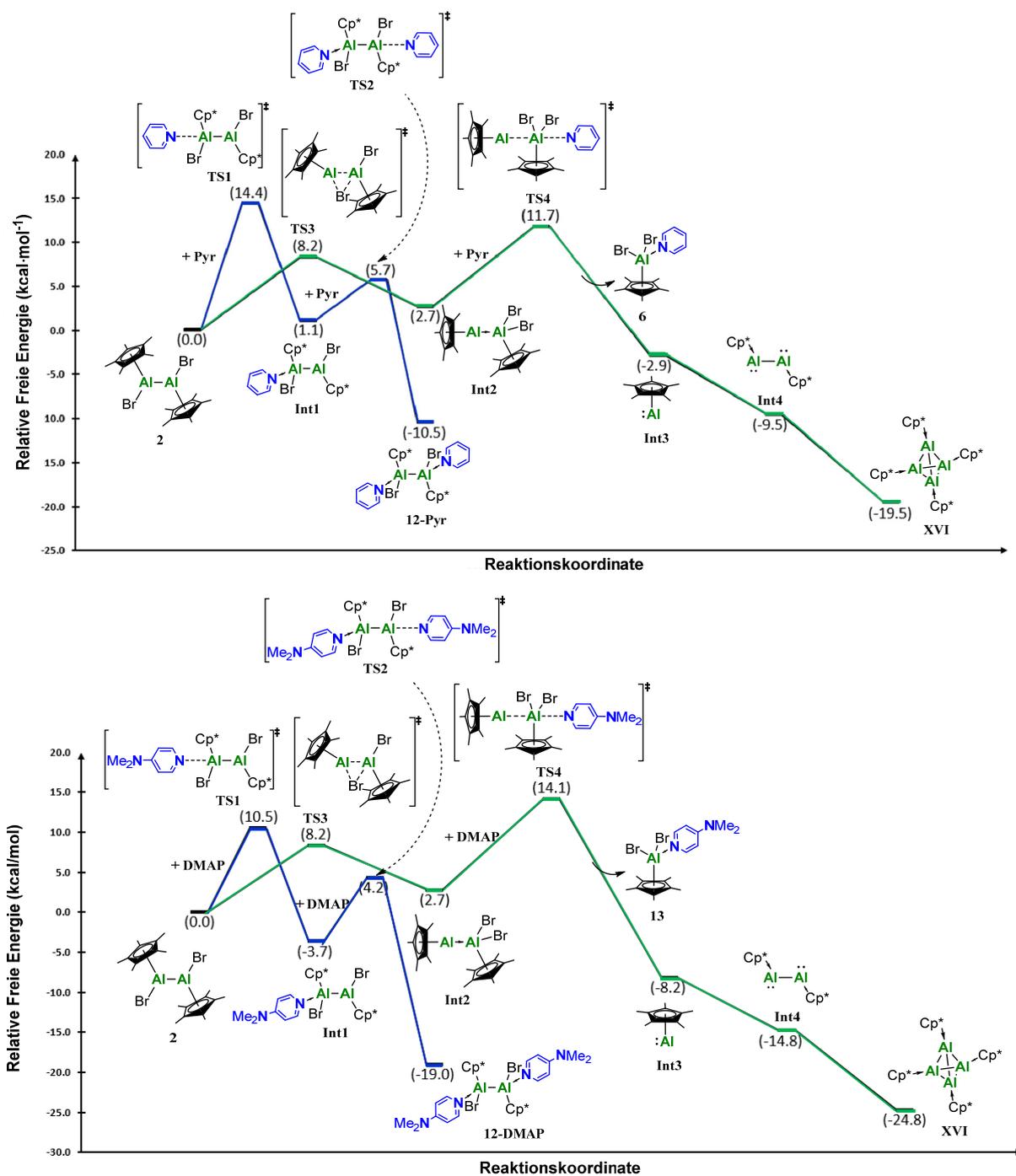


Abb. 27 Mit DFT-Methoden berechneter Mechanismus der Reaktion von **2** mit Pyridin (oben) und DMAP (unten).

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als weitere, naheliegende Reaktivität wurde die Umsetzung des Dialans **2** gegenüber Organolithiumverbindungen untersucht, um eventuell eine Salzeliminierung zu beobachten. Im Falle von LiCp^* wurde keine Reaktion beobachtet. Aus der Reaktion mit MeLi konnte keine analytisch reine Substanz isoliert werden. Bei der Umsetzung von **2** mit Dilithium-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamid konnte, aufgrund der Koordination von THF am Li-Atom, eine Disproportionierung beobachtet werden, die zur Bildung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ führte. Aus dem Reaktionsgemisch konnten Einkristalle gewonnen werden, mit denen anhand einer Röntgenstrukturanalyse die Bildung von **14** nachgewiesen wurde (Abb. 28).

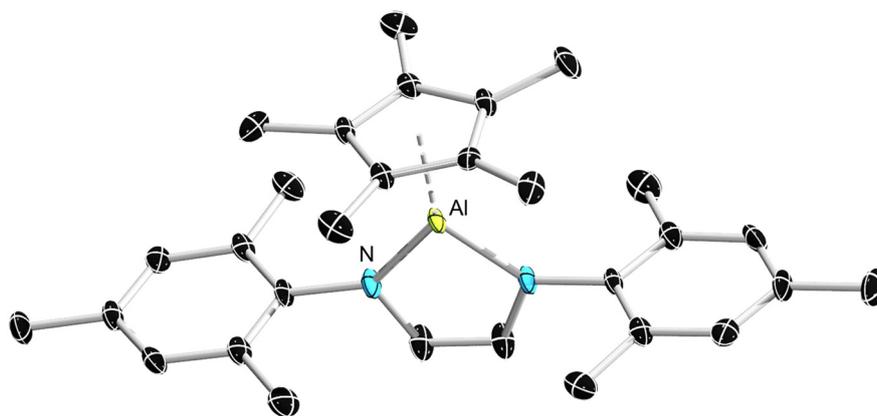
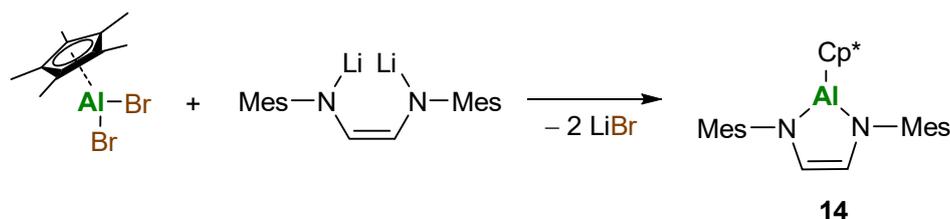


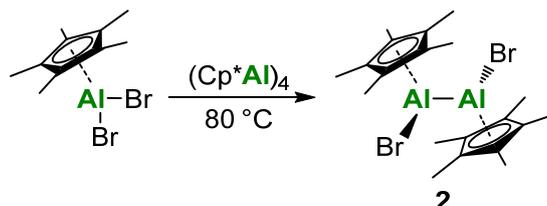
Abb. 28 Festkörperstruktur von **14**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Verbindung **14** ist bereits literaturbekannt jedoch kristallisierte sie in einer anderen Raumgruppe.^[85] Die Literaturdarstellung von **14** erfolgte durch die Umsetzung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamin, wobei die Ausbeute dabei nur 39 % betrug. Nach einer Reaktion von Cp^*AlBr_2 mit Dilithium-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamid, kann **14** effizienter und in besseren Ausbeuten (94 %) dargestellt werden (Schema 41). Ein weiterer Vorteil dieser Darstellungsrouten ist der vergleichsweise einfachere Zugang zu Cp^*AlBr_2 als zu $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$. Die NMR-spektroskopischen Daten von Verbindung **14** stimmen hierbei mit denen der Literatur überein.



Schema 41 Verbesserte Darstellung von **14**.

Die Reaktion eines Cp*-substituierten Dialans mit Organolithiumreaktanden unter Erhalt der Al–Al-Bindung konnte weder in der Literatur, noch mit dem Dialan **2** erzielt werden. Da die Disproportionierung von Verbindung **2** in zahlreichen Reaktionen beobachtet wurde, sollte als nächstes untersucht werden, ob dennoch Komproportionierungen möglich sind. Hierzu wurde $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit Cp^*AlBr_2 in C_6D_6 umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und führte innerhalb weniger Stunden quantitativ zum Dialan **2** (Schema 42).



Schema 42 Darstellung des Dialans **2** über eine Komproportionierung.

Die Reaktion von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit $\text{DMAP} \rightarrow \text{AlBr}_3$ in C_6D_6 führte zur Bildung von farblosen Einkristallen. Mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse wurden diese zur Strukturaufklärung verwendet (Abb. 29). Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion, jedoch dient sie als Beweis des Strukturmotivs.

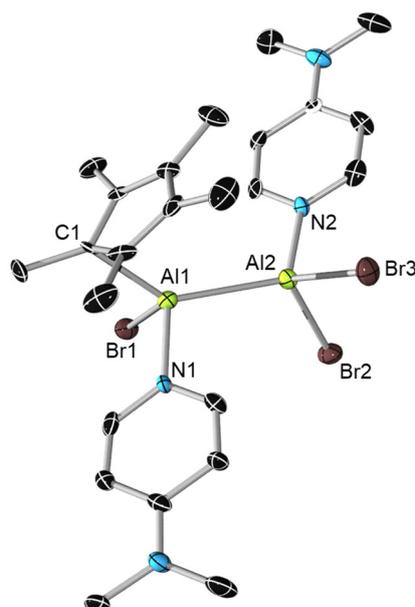
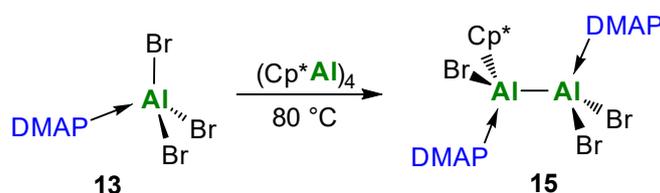


Abb. 29 Festkörperstruktur von **15**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel, jedoch kann die Konnektivität abgebildet werden.

Bei Verbindung **15** handelt es sich ebenfalls um ein Komproportionierungsprodukt des $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ und einem Basenaddukt von AlBr_3 (Schema 43). Aufgrund der geringen Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen sowie Zersetzung in halogenierten Lösungsmittel und THF konnten keine NMR-spektroskopischen Messungen von **15** durchgeführt werden.



Schema 43 Darstellung von **15** über eine Komproportionierung.

Obwohl Cp^* -substituierte Dialane bereits vor dieser Arbeit bekannt waren,^[59f] konnten einige neue Erkenntnisse mithilfe der Untersuchungen des Reaktionsverhalten des Dialans **2** gewonnen werden. Durch die Umsetzung mit verschiedenen Alkinen gelangen, selbst mit vergleichsweise unreaktiven Alkinen, 1,2-Dialuminierungen (**3**, **4**). Zudem konnte die bereits von einigen anderen Gruppen versuchte, jedoch nicht erreichte, einfache Insertion eines Nitrens in eine Al–Al-Bindung gezeigt werden (**5**).^[54, 59f] Die Umsetzungen des Dialans **2** mit Lewis-Basen sowie die DFT-Rechnungen zu den Reaktionsmechanismen, lieferten Informationen über die Valenzisomerisierung von **2**. Zudem wurde

dabei eine potentielle neue Methode zur Darstellung von Al(I)-Verbindungen durch Disproportionierung einer Al(II)-Spezies entwickelt. Diese Ergebnisse waren ausschlaggebend für den weiteren Verlauf dieser Arbeit.

2.3 Cp^{3t}Al-Verbindungen

Obwohl es sich bei (Cp*Al)₄ um die am ausgiebigsten untersuchte Al(I)-Verbindung handelt, bringt (Cp*Al)₄ in der Synthesep Praxis einige Nachteile mit sich. Das Tetramer ist in gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und sterisch stark abgeschirmt, sodass die hohe Reaktivität der Al(I)-Zentren nicht genutzt werden kann.^[17a] In Lösung liegt die tetramere Form in einem Gleichgewicht mit der reaktiven monomeren Spezies vor. Bei Raumtemperatur allerdings liegt dieses Gleichgewicht fast ausschließlich auf der tetrameren Seite.^[20] Oftmals benötigen Umsetzungen mit (Cp*Al)₄ daher lange Reaktionszeiten oder hohe Temperaturen. Umsetzungen mit labilen Verbindungen oder in Kälte sind somit kaum realisierbar. Daher wurden bereits durch SCHNÖCKEL und Mitarbeitern einige Versuche zur Darstellung von monomeren Cp^RAl(I)-Verbindungen unternommen.^[30b] Hierbei sollte ein sterisch anspruchsvollerer Cp^R-Ligand eingeführt werden, um eine Tetramerisierung zu verhindern. ²⁷Al-NMR-spektroskopisch konnten zwar monomere Al(I)-Verbindungen nachgewiesen werden, jedoch waren für die Darstellungen sehr aufwendige Bedingungen nötig (lange Reaktionszeiten, Generierung einer metastabilen Al(I)-Vorstufe). Die Reindarstellung von Cp^RAl war nicht möglich.

In dieser Arbeit sollte die Isolierung einer Cp^RAl-Verbindung ermöglicht werden. Hierbei wurde als Cp-Verbindung 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl (Cp^{3t}) verwendet. Um zu einer niedervalenten Cp^{3t}Al-Verbindung zu gelangen, sollte zuerst eine Darstellungsmethode für die potenzielle Vorstufe Cp^{3t}AlBr₂ (**16**) entwickelt werden. Die Darstellung von Cp^{3t}H erfolgte zunächst nach literaturbekannter Methode.^[86] Eine Salzeliminierung bei der Reaktion von MCp^{3t} (M = Li, Na, K) mit AlBr₃ war nicht effizient und führte zu geringen Ausbeuten bzw. Nebenreaktionen, vermutlich durch Zersetzungsprozesse. Stattdessen konnte Verbindung **16** in sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung von AlBr₃ mit Cp^{3t}₂Mg^[87] in Pentan dargestellt werden (Schema 44).

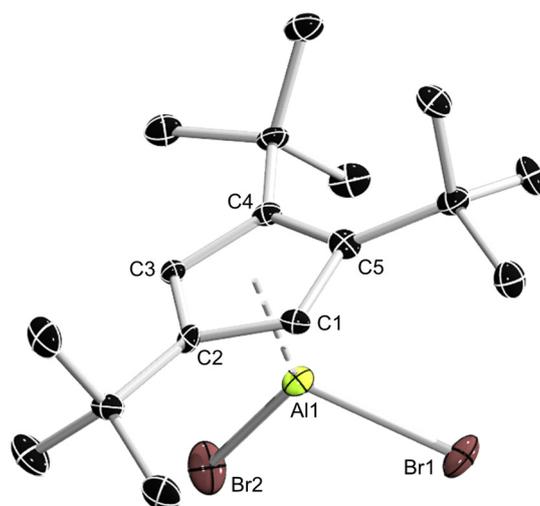


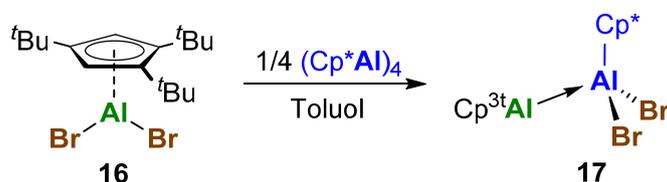
Abb. 30 Festkörperstruktur von **16**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al1–C1 2.196(4), Al1–C2 2.214(4), Al1–C3 2.175(4), Al1–C4 2.187(4), Al1–C5 2.239(4).

Nach der erfolgreichen Darstellung von **16** sollte diese Verbindung als nächstes reduziert werden, um $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ darzustellen. Diese Methode wurde bereits bei der Darstellung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ aus Cp^*AlX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in der Literatur beschrieben.^[17a, 88] Eine Reduktion von **16** mit Reduktionsmitteln wie KC_8 , $\text{NaK}_{2.8}$, Na , $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ und Li unter verschiedenen Reaktionsbedingungen scheiterte jedoch. Es konnte keine neue Verbindung isoliert werden. Daher sollte als nächstes über eine reduktive Eliminierung versucht werden, zu $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ zu gelangen. Mit der Methode der reduktiven Eliminierung wurde vor einigen Jahren durch FISCHER und Mitarbeitern eine alternative Darstellungsmethode von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ entwickelt.^[17b] Um diese Methode auf das Cp^{3t} -System zu übertragen, wäre die Darstellung von $\text{Cp}^{3t}_2\text{AlH}$ als Vorstufe notwendig. Nach Erwärmen könnte Cp^{3t}H eliminiert werden und dabei das gewünschte $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ entstehen. Jedoch scheiterten hierbei alle Versuche, gezielt $\text{Cp}^{3t}_2\text{AlH}$ darzustellen. Während eine Mischung aus HAlCl_2 und $\text{Cp}^{3t}_2\text{Mg}$ bei Raumtemperatur nur zur Übertragung eines Cp^{3t} -Liganden an das Al-Zentrum führte, resultierte die Erwärmung dieses Reaktionsgemisches in der Bildung von elementarem Aluminium sowie einiger weiterer, nicht identifizierbarer, Verbindungen. Die Bildung von elementarem Aluminium deutet auf eine reduktive Eliminierung von Cp^{3t}H aus $\text{Cp}^{3t}\text{AlClH}$ hin. Dabei entsteht AlCl(I) , was sofort zu AlCl_3 und Al^0 zerfällt. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt jedoch auch ein Signal bei -161 ppm, was ein Indiz für die

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bildung von monomeren $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ ist (vgl. monomeres $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{I})$: -150 ppm). Eine Isolierung dieser Spezies ist nicht gelungen. Schließlich wurde die in Kapitel 3.2 beschriebene Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung als weitere denkbare Methode zur Darstellung einer $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies in Betracht gezogen. Die Darstellung eines Cp^{3t} -substituierten Dialans allerdings war durch stöchiometrische Reduktion nicht möglich. Dennoch zeigten die zuvor durchgeführten DFT-Rechnungen, dass das Cp^* -Dialan im Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Valenzisomer liegt, dem Lewis-Addukt $\text{Cp}^*\text{Al} \rightarrow \text{AlBr}_2\text{Cp}^*$. Außerdem kann eine $\text{Al}-\text{Al}$ -Bindung alternativ durch Komproportionierung einer $\text{Al}(\text{I})$ - mit einer $\text{Al}(\text{III})$ -Spezies geknüpft werden. Aufgrund dieser Informationen sollte untersucht werden, ob ein unsymmetrisches Dialan oder ein $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Lewis-Addukt durch die Reaktion von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ und **16** dargestellt werden kann. Anschließend könnte durch Umsetzung mit einer Lewis-Base $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ freigesetzt werden.

Somit wurde einer Lösung von Verbindung **16** in Toluol $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ zugegeben und in ein Ultraschallbad gestellt. Die Farbe der Suspension änderte sich nach einigen Stunden von gelb zu farblos. Der Reaktionsfortschritt konnte durch das Verschwinden des Signals von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (-78 ppm) sowie von **16** (-46 ppm) im ^{27}Al -NMR-Spektrum nachverfolgt werden, wobei kein Signal für ein Produkt sichtbar war. Das ^1H -NMR-Spektrum hingegen zeigte die selektive Bildung eines Produktes mit einer Cp^* -Gruppe und einer Cp^{3t} -Gruppe im Verhältnis 1:1, was auf die Bildung eines unsymmetrischen Dialans oder eines $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Lewis-Adduktes deutete. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum liegen bei 1.90 ppm für die Cp^* -Gruppe sowie bei 6.25 , 1.38 und 1.24 ppm für die Cp^{3t} -Gruppe. Erwähnenswert ist der Hochfeldshift der aromatischen Protonen des Cp^{3t} -Liganden im Vergleich zu **16** (6.64 ppm). Dies lässt vermuten, dass der Cp^{3t} -Ligand Teil eines $\text{Al}(\text{I})$ -Fragments ist und deutet auf die Bildung des Lewis-Adduktes **17** hin (Schema 45).



Schema 45 Darstellung eines $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Lewis-Adduktes **17**.

Aus einer gesättigten Pentanlösung konnten über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle verifiziert die Bildung des $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Lewis-Adduktes **17** (Abb. 31).

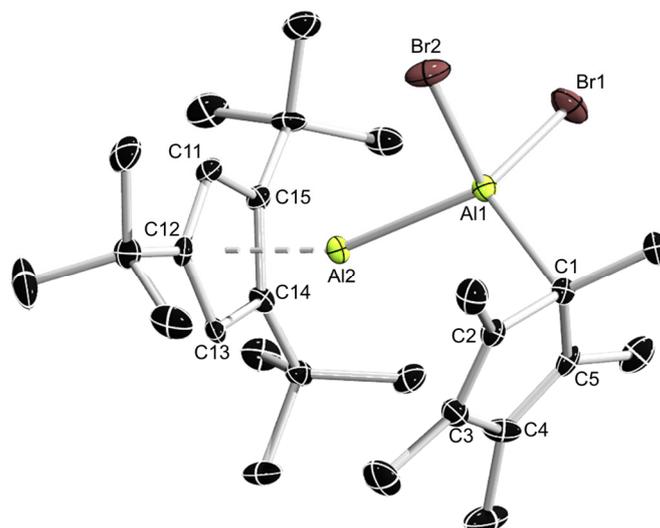
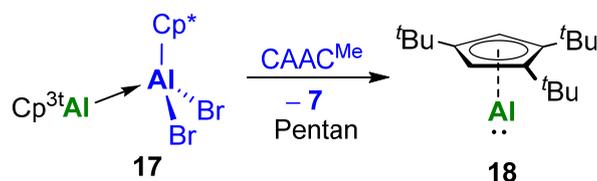


Abb. 31 Festkörperstruktur von **17**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al1–Al2 2.533(1), Al1–C1 2.005(3), Al2–C11 2.196(3), Al2–C12 2.180(3), Al2–C13 2.136(3), Al2–C14 2.192(3), Al2–C15 2.220(3).

$(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ fungiert hierbei als Reduktionsmittel, wobei das Cp^*Al -Fragment zu einem Lewis-sauren Al(III) -Zentrum oxidiert wird. Die beiden Bromide des Cp^{3t}Al -Fragments migrieren dabei zum Cp^*Al -Fragment. Gleichzeitig koordiniert das reduzierte $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ -Fragment als Lewis-Base an das Al(III) -Zentrum. Der Cp^{3t} -Ligand liegt hierbei in einer η^5 -Koordination vor (Al2–C 2.136(3)–2.220(3) Å; Al2– Cp^{Cent} 1.815 Å), mit ähnlichen Bindungsparameter wie **16** (Al–C 2.175(4)–2.239(4) Å; Al– Cp^{Cent} 1.835 Å). Währenddessen weist der Cp^* -Ligand einen η^1 -Koordinationsmodus auf, mit einem Al1–C-Abstand im Bereich wie bei den zuvor berichteten Cp^* -Basenaddukten (2.005(3) Å, vgl. Tabelle 4). Der Al1–Al2-Atomabstand von Verbindung **17** ist etwas geringer als bei den literaturbekannten $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Addukten $\text{Cp}^*\text{Al}\rightarrow\text{Al}^t\text{Bu}_3$ (2.689(2) Å) oder $\text{Cp}^*\text{Al}\rightarrow\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2.591(2) Å),^[21] was auf eine relativ starke dative Al–Al-Interaktion hindeutet. Stattdessen ähnelt die Bindungslänge dem Dialan **2** (2.530(2) Å), was als weiteres Indiz für die Ähnlichkeit zwischen Dialanen und den valenzisomeren $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Addukten spricht.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

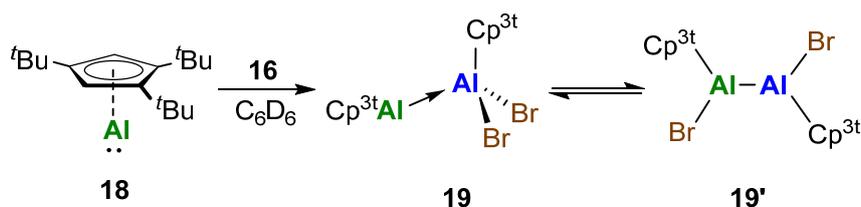
Verbindung **17** scheint nun die ideale Vorstufe für die Freisetzung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ zu sein. Die Zugabe einer geeigneten Lewis-Base sollte, ähnlich zu **2**, eine Isolierung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ ermöglichen. Daher wurde **17** mit den Lewis-Basen PMe_3 , IPr , und CAAC^{Me} umgesetzt. In allen Fällen wurde nach ^{27}Al -NMR-Spektroskopie ein neues Signal bei -161 ppm detektiert, was für die Bildung einer monomeren $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies spricht. Zudem konnten die Signale für Verbindung **9** (48 ppm) und **8** (106 ppm) beobachtet werden. Verbindung **7** zeigte bereits bei direkter Darstellung kein Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 3). Die Bildung aller drei Addukte konnte zudem mit ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig gezeigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum enthielt die erwarteten Signale von $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ sowie Signale bei 5.94 , 1.36 und 1.20 ppm für $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ (**18**). Die Isolierung von **18** gelang schließlich durch die Reaktion von **17** mit CAAC^{Me} , da das Nebenprodukt **7** in Pentan schwer löslich ist (Schema 46).



Schema 46 Darstellung einer monomeren, Cp-basierten $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies (**18**).

Nach Filtration des Reaktionsgemisches und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte Verbindung **18** als analytisch reines, gelbes Öl erhalten werden. Damit gelang erstmals die Isolation einer monomeren $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ -Spezies. Da selbst bei tieferen Temperaturen kein Feststoff von **18** erhalten werden konnte, war eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich. Trotzdem lässt sich sowohl die Monovalenz als auch die monomere Konstitution aufgrund der chemischen Verschiebung im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei -161 ppm nicht anzweifeln (vgl. monomeres $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{I})$: -150 ppm bei 60 °C).^[30b]

Als nächstes sollte durch Umsetzung von Verbindung **18** mit **16** das Konzept der Valenzisomerisierung analog zum Cp^* -Dialan **2** untersucht werden. Hierbei stellte sich die Frage, ob die Darstellung eines $\text{Al}(\text{II})\text{--Al}(\text{II})$ -Dialans oder die Bildung eines $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Addukts möglich ist, bzw. ob diese Spezies wie das Dialan **2** im Gleichgewicht steht (Schema 47). Da eine stöchiometrische Reduktion von **16** nicht zu einem Dialan führte, ist jedoch ebenfalls denkbar, dass aus sterischen Gründen keine Reaktion beobachtet wird.



Schema 47 Darstellung eines Cp^{3t} -basierten $\text{Al(I)} \rightarrow \text{Al(III)}$ -Adduktes sowie das Gleichgewicht zum Dialan.

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt ein breites Signal bei -64 ppm, (vgl. **18** -161 ppm; **16** -46 ppm). Weiterhin ist nur ein Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar, wobei die aromatischen Cp^{3t} -Protonen (6.39 ppm) ebenfalls zwischen den chemischen Verschiebungen von **18** (5.94 ppm) und **16** (6.64 ppm) liegen. Obwohl die Beobachtung eines einzelnen Signalsatzes in den NMR-Spektren auf die Bildung eines symmetrischen Dialans hindeutet, weicht die chemische Verschiebung des Signals im ^{27}Al -NMR-Spektrum (-64 ppm) deutlich vom Dialan **2** (-11 ppm) ab. Auf der anderen Seite jedoch, sollten bei einer Adduktbildung zwei Signale im ^{27}Al -NMR-Spektrum sichtbar sein (vgl. $\text{Cp}^*\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: $-116, 107$ ppm).^[21a] Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten somit auf ein schnelles Gleichgewicht zwischen **19** und **19'** in Lösung hin. Mithilfe von VT-NMR-spektroskopischen Messungen einer Toluollösung (-90 °C– $+100$ °C) wurde dieses mögliche Gleichgewicht näher untersucht. Bei Tieftemperatur gemessene ^{27}Al -NMR-Spektren waren hierbei nicht hilfreich, da sich das Signal verbreiterte und letztlich im Grundrauschen unterging. (Abb. 32).

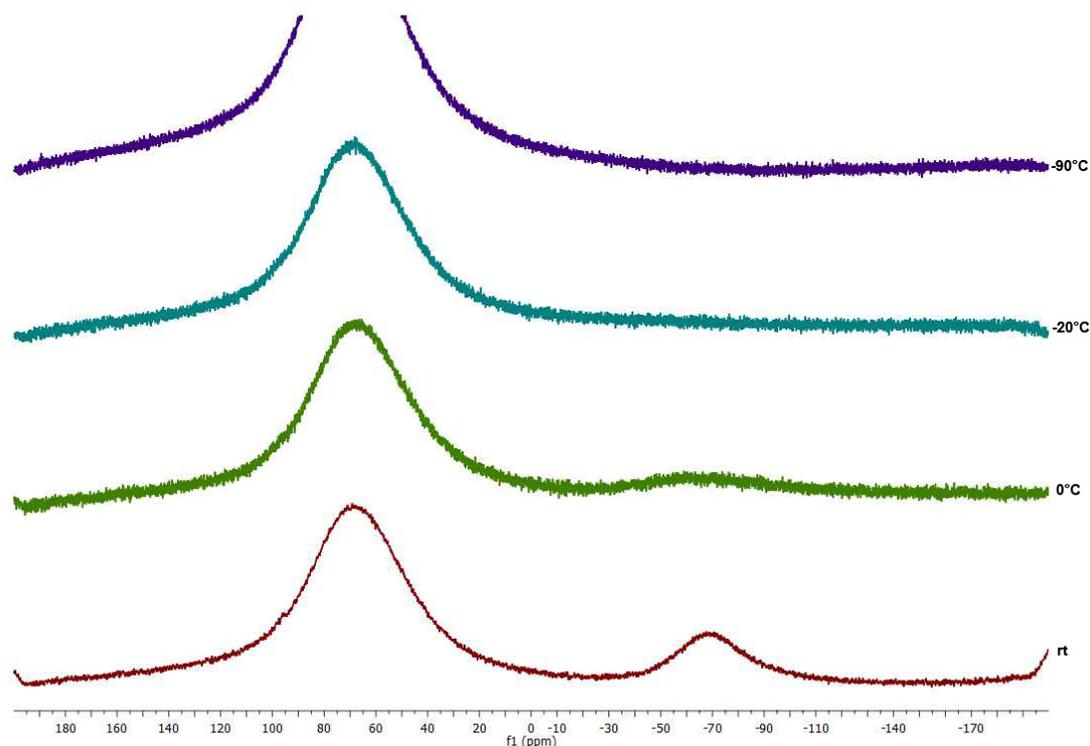


Abb. 32 ^{27}Al -NMR-Spektren von **19** bei Raumtemperatur sowie tiefen Temperaturen (-90°C – 0°C) gemessen.

Die Signale der aromatischen $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum hingegen verschoben sich in Richtung Tieffeld (Abb. 33; RT: 6.39 ppm; -60°C : 6.59 ppm). Ab einer Temperatur von -80°C spaltete sich dieses Signal in zwei Signale auf (6.89, 6.64 ppm). Begründet werden kann diese Aufspaltung mit der gehinderten Rotationsmöglichkeit des $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Rings bei -80°C . Die chemische Verschiebung der Protonen im Tieffeld deuten insgesamt eher auf ein dreifach koordiniertes $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}$ -System (vgl. **16–18**) hin und somit auf ein symmetrisches Dialan **19'** als Hauptspezies bei tiefen Temperaturen.

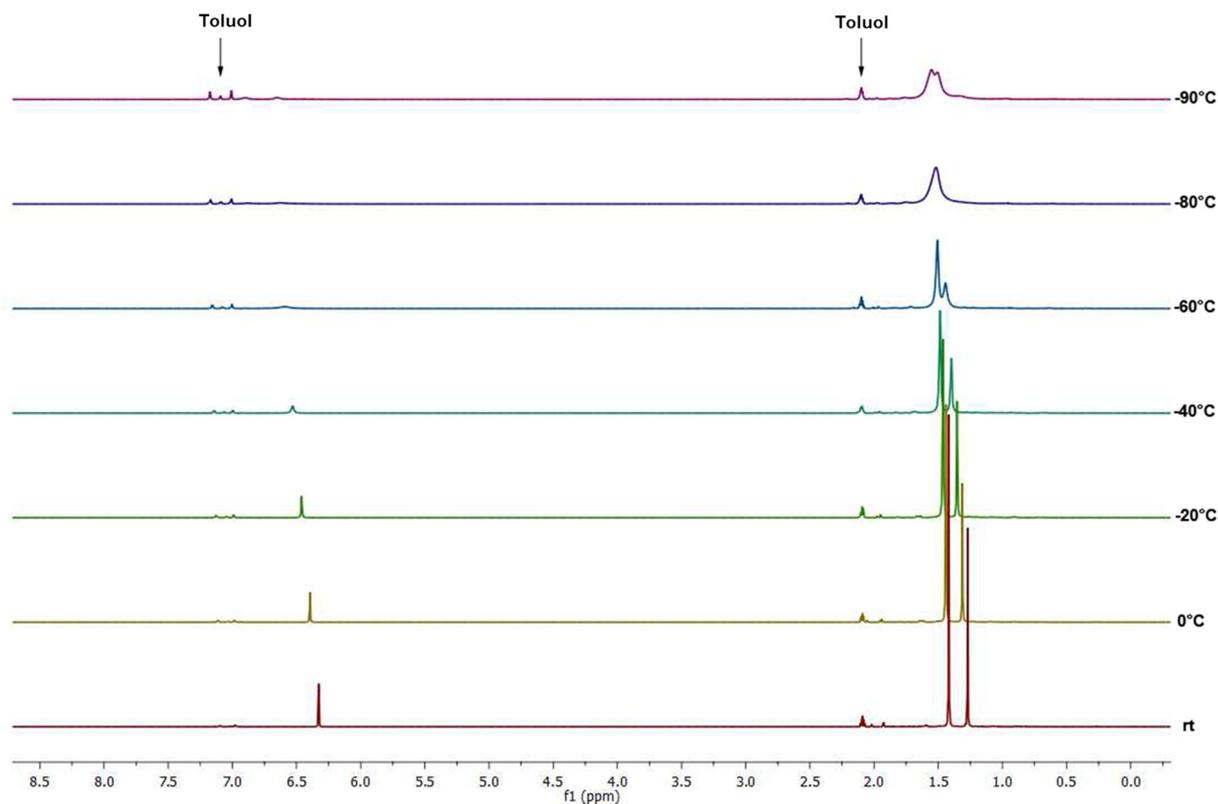


Abb. 33 ^1H -NMR-Spektren von **19** bei Raumtemperatur sowie tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$ – $0\text{ }^\circ\text{C}$) gemessen.

Weiterhin wurde bei höheren Temperaturen eine Aufspaltung des Signals bei -64 ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum zu zwei Signalen bei -90 ppm und $+90\text{ ppm}$ beobachtet (Abb. 34). Diese chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit anderen $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Addukten (z.B.: $\text{Cp}^*\text{Al}\rightarrow\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: $-116, 107\text{ ppm}$).^[21a] Folglich lässt sich annehmen, dass bei höheren Temperaturen nicht mehr das Dialan **19'**, sondern das $\text{Al(I)}\rightarrow\text{Al(III)}$ -Addukt **19** als Hauptspezies vorliegt.

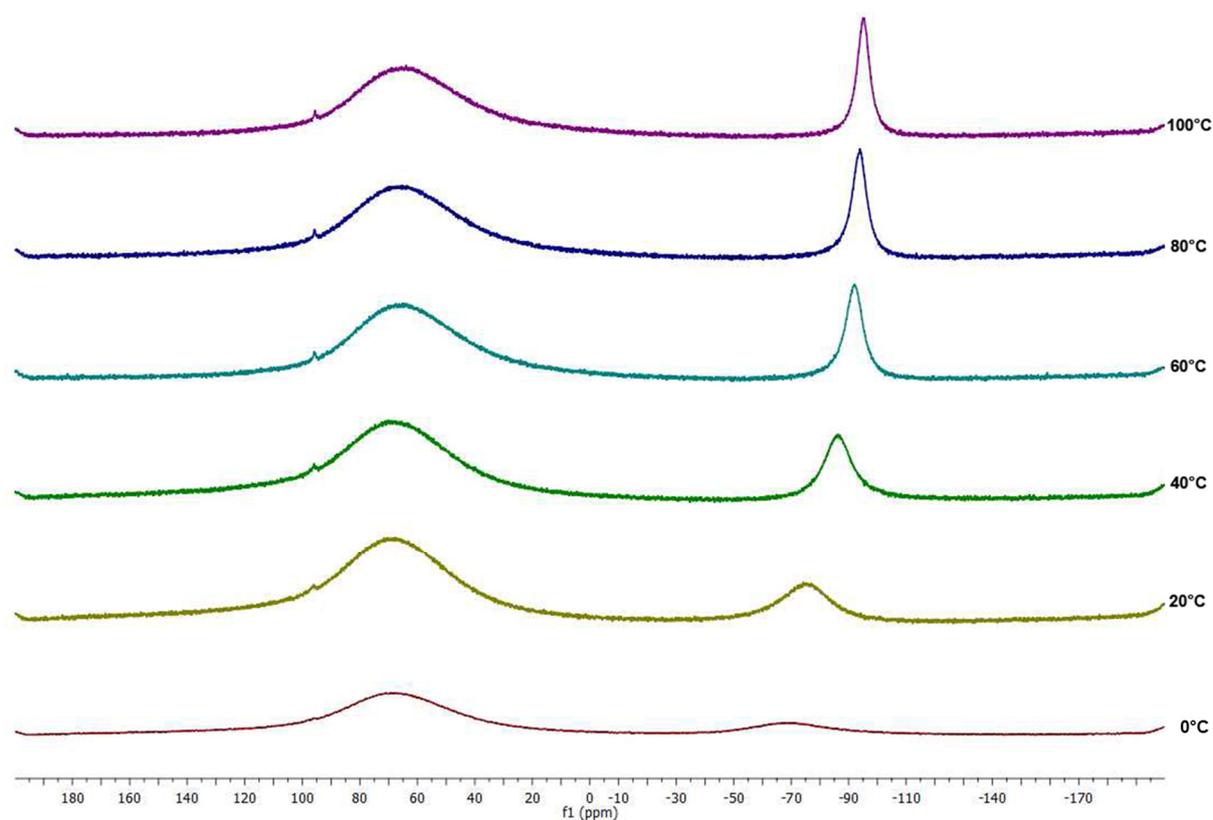


Abb. 34 ^{27}Al -NMR-Spektren von **19** bei Raumtemperatur sowie tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) gemessen.

Um die thermodynamische Stabilität beider Spezies zu untersuchen, wurden als nächstes von Dr. Thomas KUPFER DFT-Rechnungen (M06L/Def2-SVP) durchgeführt (Abb. 35). Hierbei ergab sich, dass das Dialan **19'**_{calc} gegenüber dem Addukt **19**_{calc} energetisch um $4.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt ist. Die Aktivierungsbarriere für die Umwandlung von **19** zu **19'** über den Übergangszustand **TS** beträgt lediglich $5.6\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Resultate stimmen mit den experimentellen Befunden überein, dass bei Raumtemperatur beide Spezies beobachtet werden, während bei tiefen Temperaturen das energetisch günstigere Dialan, bei hohen Temperaturen das Addukt bevorzugt vorliegt.

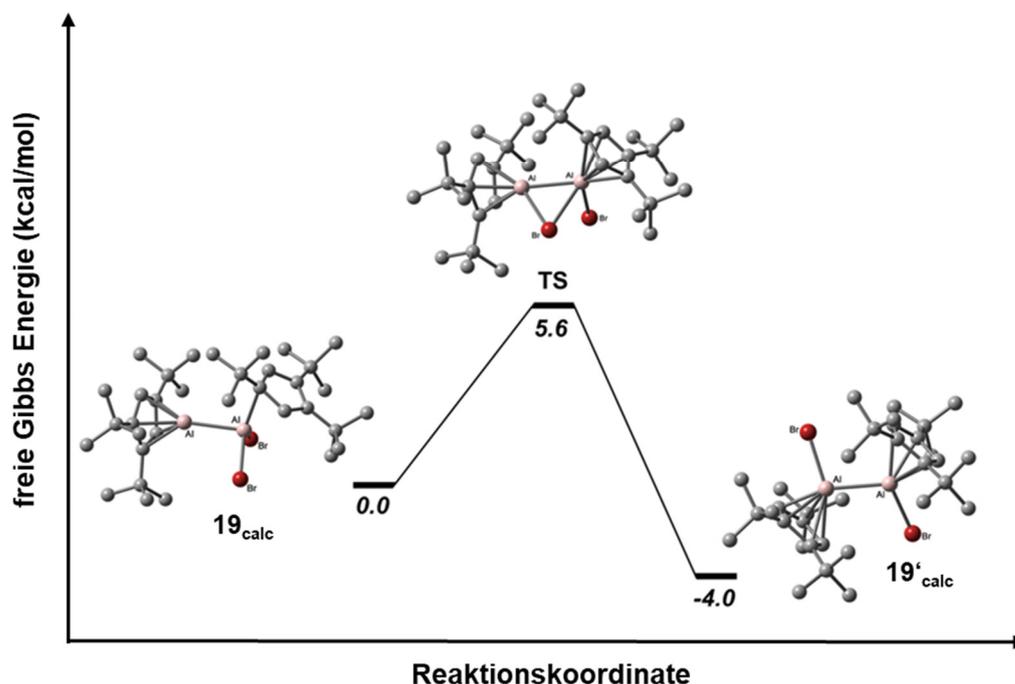


Abb. 35 Energieprofil der Isomerisierung zwischen **19** und **19'** über den Übergangszustand TS (M06L/Def2-SVP; freie Energien in kcal·mol⁻¹).

Zudem ist es gelungen, sowohl das Dialan als auch das Addukt bei verschiedenen Temperaturen in Form von Einkristallen zu isolieren und durch Röntgenkristallographie zu charakterisieren (Abb. 36). Mit den bisherigen Resultaten übereinstimmend konnte das Dialan **19'** selektiv aus einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C kristallisiert werden, während das Addukt **19** aus einer Pentanlösung bei Raumtemperatur kristallisierte. Nach unseren Recherchen handelt es sich hierbei um das erste Beispiel, bei dem die Valenzisomerisierung zwischen einem Dialan und dem korrespondierenden Al(I)→Al(III)-Addukt mit demselben Substitutionsmuster gezeigt werden konnte.

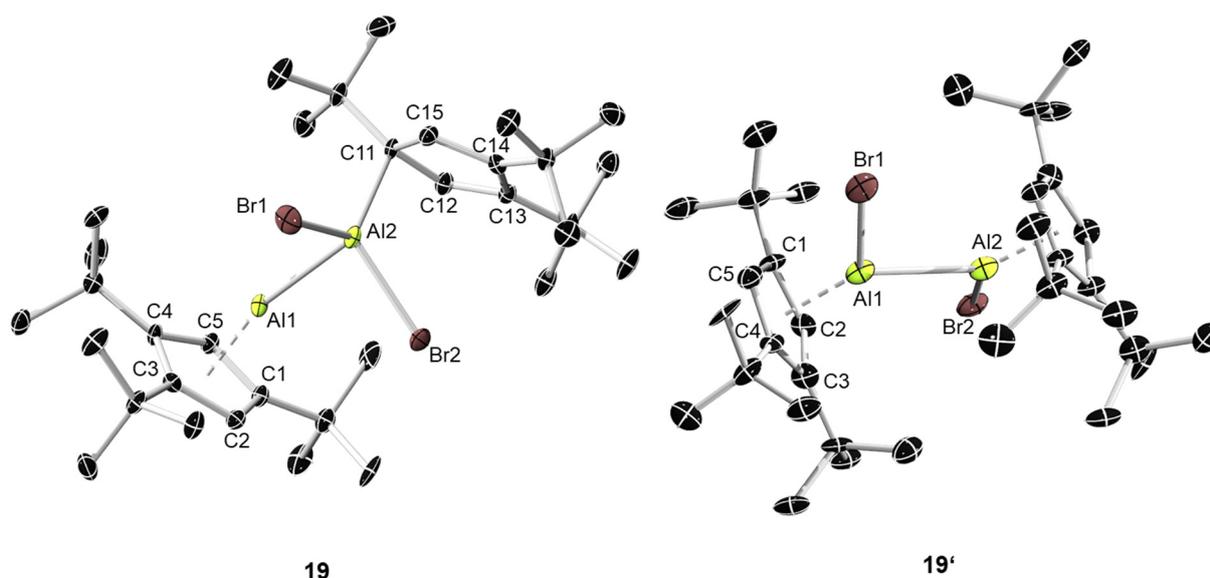
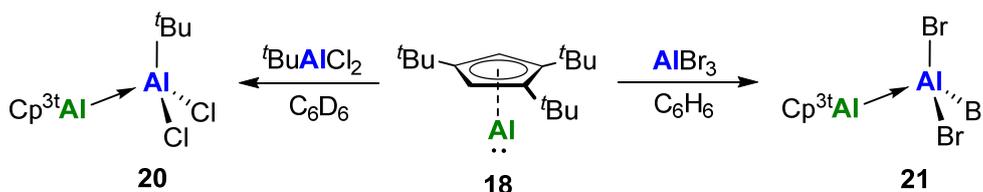


Abb. 36 Festkörperstruktur von **19** und **19'**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **19**: Al1–Al2 2.599(3), Al1–C1 2.209(7), Al1–C2 2.183(7), Al1–C3 2.216(7), Al1–C4 2.192(7), Al1–C5 2.178(7), Al2–C11 2.063(7); **19'**: Al1–Al2 2.586(3), Al1–C1 2.231(8), Al1–C2 2.343(8), Al1–C3 2.392(8), Al1–C4 2.247(8), Al1–C5 2.172(8).

Das Addukt **19** hat vergleichbare strukturelle Parameter wie **17**, wobei der höhere sterische Anspruch des Cp^{3t}-Liganden bemerkbar ist. So ist der Al–Al-Abstand bei **19** (2.599(3) Å) länger als bei der sterisch weniger anspruchsvollen Verbindung **17** (2.533(1) Å), aber im ähnlichen Bereich wie Cp*Al→Al(C₆F₅)₃ (2.591(2) Å).^[21a] Der η⁵-gebundene Cp^{3t}-Ligand des Al(I)-Zentrums (Al1–C 2.178(7)–2.216(7) Å; Al1–Cp^{Cent} 1.824 Å) ist vergleichbar mit dem der Verbindung **17** (Al–C 2.136(3)–2.220(3) Å; Al–Cp^{Cent} 1.815 Å). Der Cp^{3t}-Ligand des Al(III)-Zentrums ist bei Verbindung **19** in einem η¹-Koordinationsmodus, wobei hier der Al2–C1-Abstand (2.063(7) Å) im Vergleich zu **17** (2.005(3) Å) etwas größer ist. Bei dem Dialan **19'** ist der größere sterische Anspruch der Cp^{3t}-Gruppe im Festkörper ebenfalls erkennbar. So ist der Torsionswinkel Br1–Al1–Al2–Br2 (–152.71(8)°) sowie der Al–Cp^{Cent}-Abstand (1.925 Å, 1.930 Å) deutlich größer als im vergleichbaren Cp*-substituierten Dialan **2** (Br1–Al1–Al2–Br2 102.04(5)°; Al–Cp^{Cent} 1.902 Å, 1.904 Å). Die weiteren strukturellen Eigenschaften sind mit dem Cp*-Dialan vergleichbar. Beide Verbindungen weisen eine η⁵-Koordination des Cp-Liganden auf sowie ähnliche Al–Al Bindungslängen (**19'**: Al–C 2.164(8)–2.392(8) Å, Al–Al 2.586(3) Å; **2**: Al–C 2.169(4)–2.365(4) Å, Al–Al 2.530(2) Å).

Nach der Isolierung von **18** sollten im Folgenden Reaktivitätsstudien durchgeführt werden, um Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede der Reaktivität von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$, verglichen mit $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ und anderen $\text{Al}(\text{I})$ -Verbindungen, zu untersuchen. Zuerst wird über die Umsetzung von **18** mit weiteren Halogenalanen berichtet. In der Literatur führten solche Reaktionen stets zu einer Oxidation der $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies, was zu ionischen, bzw. Komproportionierungsprodukten führte. So erlaubte die Umsetzung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit AlCl_3 , neben der Bildung von elementarem Aluminium, die Isolierung des Decamethylaluminoceniumkations $[\text{Cp}^*_2\text{Al}]^+$,^[89] während die Umsetzung des β -Diketoiminat-stabilisierten $\text{Al}(\text{I})$ die Darstellung von unsymmetrischen Dialanen durch Komproportionierung ermöglichte.^[60e] Nur bei der Umsetzung von halogenfreien Alanen, wie $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}$ oder ${}^t\text{Bu}_3\text{Al}$, reagiert $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ als reine Lewis-Base.^[21] Umsetzungen von **18** mit ${}^t\text{BuAlCl}_2$ oder AlBr_3 ergaben hierbei jedoch keinerlei Hinweise auf Reduktionsvorgänge, sondern auf die sofortige Bildung von $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Addukten (**20**, **21**) (Schema 48).



Schema 48 Darstellung der $\text{Al}(\text{I}) \rightarrow \text{Al}(\text{III})$ -Addukte **20** und **21**.

Die chemischen Verschiebungen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **20** und **21** ähneln sich sowohl untereinander als auch mit denen der Addukten **17** und **19**. Beide Spektren enthalten die charakteristischen Signalsätze für das $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ -Fragment (**20**: 6.13, 1.30, 1.22 ppm; **21**: 6.10, 1.13, 0.99 ppm). Im Falle von **20** ist ein weiteres Signal im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe des ${}^t\text{BuAlCl}_2$ (1.09 ppm) sichtbar. Die Signale in den ${}^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von **20** (146 ppm) und **21** (95 ppm) zeigen in beiden Fällen nur ein Signal jeweils für das vierfach koordinierte $\text{Al}(\text{III})$ -Zentrum, während das Signal des $\text{Al}(\text{I})$ -Zentrums vermutlich aufgrund seiner Breite nicht detektiert werden kann. Aus einer gesättigten Pentanlösung von **20** konnten über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle gewonnen werden, während Einkristalle von **21** durch Übersichten einer Benzollösung mit Pentan erhalten werden konnten (Abb. 37).

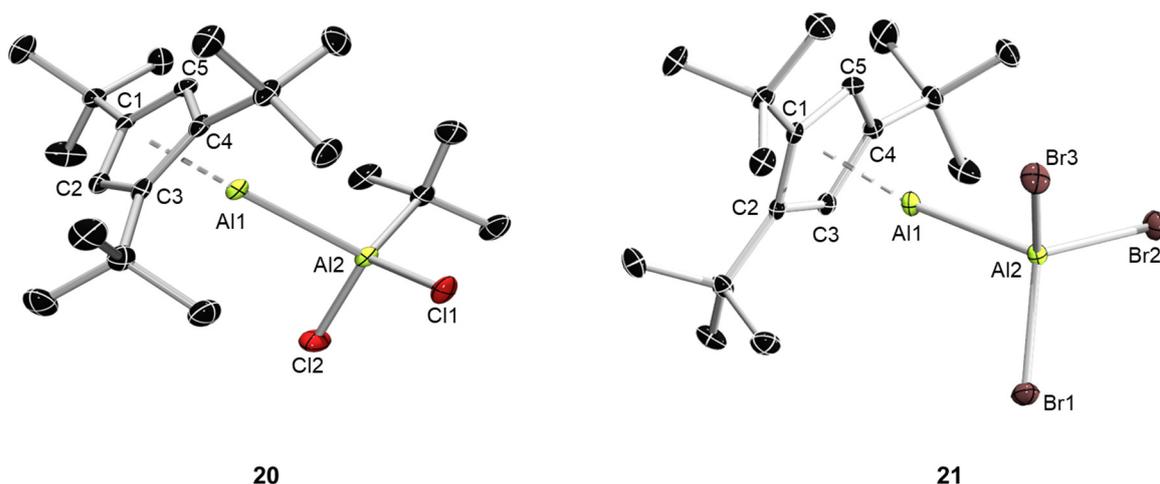


Abb. 37 Festkörperstruktur von **20** und **21**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **20** enthält zwei unabhängige Moleküle mit ähnlichen Parametern. Nur ein Molekül ist abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **20**: Al1–Al2 2.621(2), Al1–C1 2.202(3), Al1–C2 2.174(4), Al1–C3 2.203(4), Al1–C4 2.194(4), Al1–C5 2.176(4), Al2–C1 1.973(4); **21**: Al1–Al2 2.554(1), Al1–C1 2.188(2), Al1–C2 2.177(2), Al1–C3 2.142(2), Al1–C4 2.178(2), Al1–C5 2.172(2).

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **20** und **21** haben, wie erwartet, ähnliche strukturelle Parameter wie die bereits gezeigten Al(I)→Al(III)-Addukte **17** und **19** sowie zuvor erwähnte literaturbekannte Beispiele. Der Al–Al-Atomabstand (**20**: 2.621(2) Å; **21**: 2.554(1) Å) sowie die Al–C- (**20**: 2.176(4)–2.203(4) Å; **21**: 2.142(2)–2.188(2) Å) und Al–Cp^{Cent}-Abstände (**20**: 1.820 Å; **21**: 1.796 Å) liegen in den erwarteten Bereichen. Jedoch fällt auf, dass der Cp^{3t}-Ligand der Verbindung **21** im Vergleich zu den anderen Addukten etwas stärker am Al(I)-Zentrum gebunden ist. Letztendlich konnte mit den beschriebenen Ergebnissen gezeigt werden, dass **18** im Gegensatz zu den anderen bekannten Al(I)-Verbindungen mit Haloganalanen lediglich unter Adduktbildung reagiert.

Die Darstellung von **21** gelang, nachdem eine Cp^{3t}Al(I)-Lösung zu einer AlBr₃-Lösung zutropft wurde. Bei einer Umkehr dieser Reihenfolge, also der Zugabe von AlBr₃ zu einer Cp^{3t}Al-Lösung war die Bildung einer weiteren Spezies zu beobachten. Aus dieser Reaktionslösung konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten werden. Diese zeigten, dass neben **21** eine Trialuminiumverbindung **22** entstanden ist (Abb. 38).

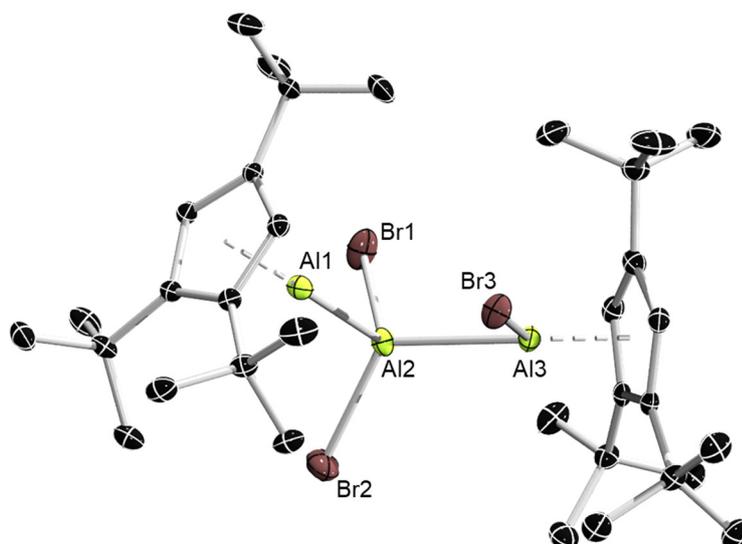
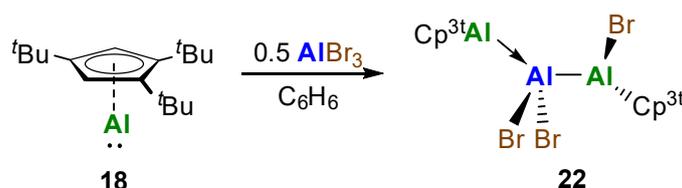


Abb. 38 Festkörperstruktur von **22**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al1–Al2 2.538(1), Al2–Al3 2.601(1), Al1–Br1 2.473(1), Al2–Br2 2.319(1), Al2–Br3 2.319(1).

Die Festkörperstruktur von **22** weist drei Al-Zentren mit zwei verschiedenen Oxidationsstufen auf. Al1 koordiniert mit einem Lewis-basischen Al(I)-Zentrum dativ an das Al(II)-Zentrum Al2. Al3 liegt ebenfalls in der Oxidationsstufe II vor und ist kovalent zu Al2 gebunden. Der Al1–Al2-Atomabstand (2.601(1) Å) ist im erwarteten Bereich für dative, der Al2–Al3-Abstand (2.538(1) Å) für kovalente Al–Al-Bindungen. In der Literatur ist nach unserem Wissen nur eine weitere, nicht clusterartige Trialuminiumverbindung bekannt. Dabei wurde $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit AlI_3 umgesetzt, was zu einer $[\text{Cp}^*_2\text{Al}_3\text{I}_2]^+ [\text{Cp}^*\text{Al}_2\text{I}_4]^-$ Verbindung führte.^[90] Die gezielte Bildung von **22** war möglich, indem $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ vorgelegt und AlBr_3 zugegeben wird (Schema 49). Dabei liegt für kurze Zeit das $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ im Überschuss vor. Nach einer Koordination von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ an AlBr_3 erfolgt mit einem zweiten Äquivalent $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$, analog zu Schema 43, eine Komproportionierung.^[60e] Somit entsteht ein unsymmetrisches Dialan, stabilisiert durch die Lewis-Base $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$.

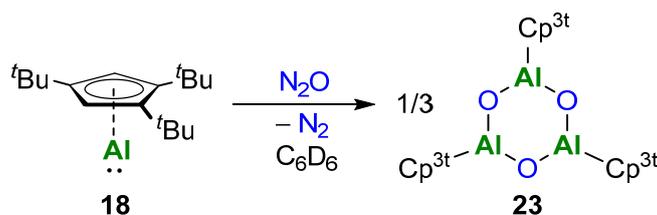


Schema 49 Darstellung einer Trialuminiumverbindung **22**.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -71 ppm detektiert, welches auf das dreifach koordinierte Aluminiumzentrum hinweist. Ein Signal für ein vierfach koordiniertes Aluminium ist vermutlich aufgrund der Breite des Signals nicht erkennbar. Im ^1H -NMR-Spektrum wird lediglich ein Signalsatz für beide $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Gruppen beobachtet, was erneut auf eine Fluktuation der Bromidatome hindeutet.

In der Literatur wurden niedervalente $\text{Al}(\text{I})$ -Verbindungen oft verwendet um $\text{Al}=\text{E}$ - ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Mehrfachbindungen zu untersuchen. So führte die Umsetzung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ mit elementarem O_2 , N_2O , S , Se , und Te zur Bildung von tetrameren Heterocubanclustern $(\text{Cp}^*\text{AlE})_4$.^[17a, 25] Analog dazu ergab die Umsetzung von $(^t\text{Bu}_3\text{SiAl})_4$ mit elementarem O_2 , neben einigen Nebenprodukten, $(^t\text{Bu}_3\text{SiAlO})_4$.^[41] Die Umsetzung des β -Diketoiminat-stabilisierten $\text{LAl}(\text{I})$ hingegen mit O_2 ermöglichte die Darstellung eines Dimers $(\text{LAlO})_2$.^[38c] Weil die Konstitution der $(\text{RAlO})_x$ -Verbindung stark von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies abhängig ist, sollte als nächstes untersucht werden, was für eine $(\text{RAlO})_x$ -Spezies mit dem $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}(\text{I})$ -System möglich ist. Eine entgaste C_6D_6 -Lösung von Verbindung **18** wurde mit einer N_2O -Atmosphäre umgesetzt. Während des Auftauens war sofort eine Gasentwicklung zu beobachten. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten deuteten auf eine mögliche oxidierte Spezies hin (**23**, Schema 50). Die exakte Konstitution der $(\text{Cp}^{3\text{t}}\text{AlO})_x$ -Spezies konnte über NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden, da kein Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum detektiert werden konnte.



Schema 50 Darstellung eines Al_3O_3 -Heterocyclus (**23**).

Nach langsamem Abdampfen einer Pentanlösung bei -30 °C konnten farblose Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse erlaubte schließlich die Konstitutionsbestimmung von $(\text{Cp}^{3\text{t}}\text{AlO})_x$ (Abb. 39).

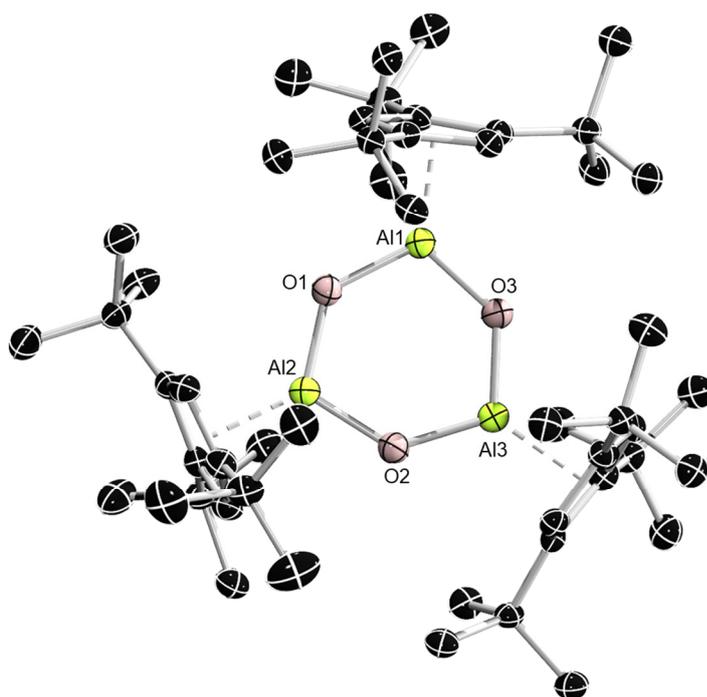


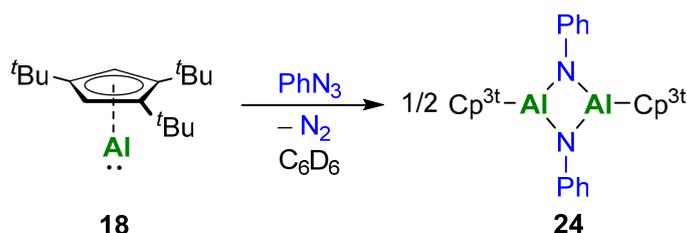
Abb. 39 Festkörperstruktur von **23**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al1–O1 1.701(2), Al1–O3 1.703(2), Al2–O1 1.702(2), Al2–O2 1.697(2), Al3–O2 1.705(2), Al3–O3 1.701(4), Al–C 2.216(3)–2.296(3).

Die Oxidation von **18** mit N_2O führt somit zu einer Trimerisation der vermutlich übergangsweise gebildeten $Cp^{3t}Al=O$ -Spezies, wobei ein sechsgliedriger Al_3O_3 -Heterocyclus (**23**) entsteht. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs von Cp^{3t} im Vergleich zu Cp^* , konnte eine neue $(RAlO)_x$ Verbindung mit $x = 3$ dargestellt werden. Der zentrale Al_3O_3 -Ring ist nahezu planar. Die Al–O-Bindungslängen liegen im ähnlichen Bereich (1.697(2)–1.705(2) Å). Im Vergleich zum dimeren $(LAlO)_2$ und dem tetrameren $(RAlO)_4$ ($R = Si^tBu_3$ 1.836 Å; $R = Cp^*_{calc}$ 1.845 Å) sind die Al–O-Bindungen signifikant kürzer, was auf stärkere, ionische Wechselwirkung in Verbindung **23** spricht. Infolgedessen sind die Al–C^{Cent}-Abstände der exocyclischen, η^5 -gebundenen Cp^{3t} -Liganden hingegen im Vergleich zu allen anderen bisher beschriebenen $Cp^{3t}Al$ -Verbindungen deutlich verlängert (2.216(3)–2.295(3) Å).

Umsetzungen von **18** mit weiteren Chalkogenen wurden versucht, jedoch deuten NMR-spektroskopische Untersuchungen auf die Bildung verschiedener Spezies hin. Eine analytisch reine Substanz konnte in keinem der Fälle erhalten werden.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als nächstes wurde die $\text{RAl}=\text{NR}'$ -Chemie des Cp^{3t}Al -Systems untersucht. Aufgrund der variablen Substitution des Restes am Stickstoff sind Reaktionen dieser Art noch unvorhersehbarer, als die Umsetzung von Al(I) mit Sauerstoff. Bei den meisten literaturbekanntesten Beispielen wurde $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ sowie das β -Diketoiminat-stabilisierte LAl(I) für die Umsetzung mit Aziden verwendet,^[47] sodass diese Systeme nahezu die einzigen untersuchten sind. Daher sollte ein Vergleich mit möglichen Cp^{3t}Al -Systemen gezogen werden. Nach Zugabe von PhN_3 zu **18** bei Raumtemperatur konnte sofort eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Beobachtung eines 1:1 Signalsatzes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für eine Cp^{3t} -Gruppe (6.78, 1.57, 1.18 ppm) sowie eine Phenylgruppe (7.35, 7.11, 6.97 ppm) deutet entweder auf eine monomere, oder auf eine symmetrische, oligomere Iminoalanspezies hin (**24**, Schema 51). Im $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum wurde kein Signal detektiert, sodass der Oligomerisierungsgrad eines Iminoalans durch NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden konnte.



Schema 51 Darstellung eines Al_2N_2 -Heterocyclus (**24**).

Aus der Reaktionslösung in Benzol fielen über Nacht farblose Einkristalle aus. Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte der dimere Aggregationsgrad des Iminoalans **24** bestimmt werden (Abb. 40).

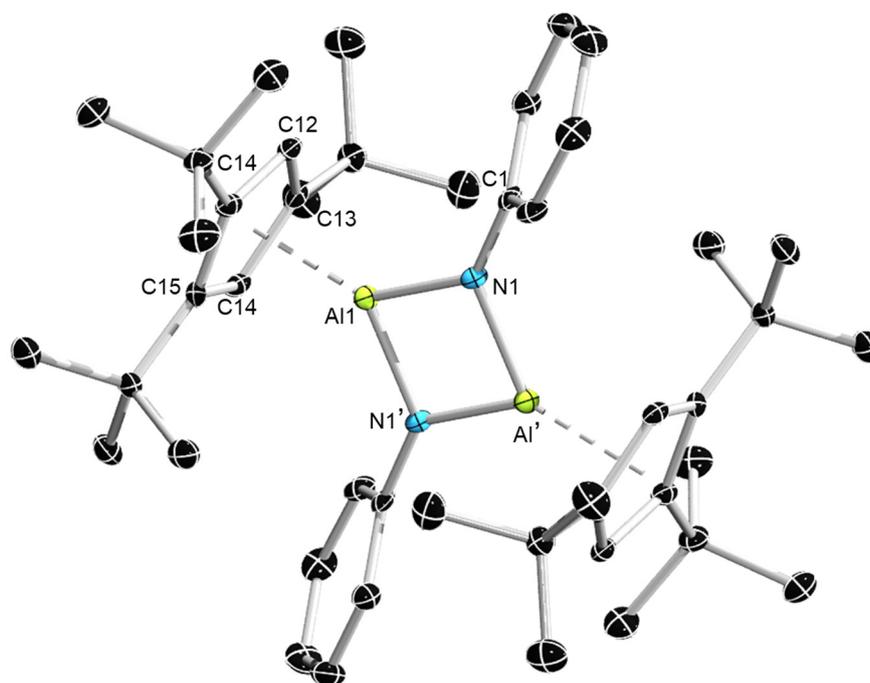


Abb. 40 Festkörperstruktur von **24**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al1–N1 1.809(2), Al1–N1' 1.827(2), Al1–C11 2.295(2), Al1–C12 2.244(2), Al1–C13 2.216(2), Al1–C14 2.198(2), Al1–C15 2.249(2), N1–C1 1.396(3).

Die Festkörperstruktur von **24** weist eine kristallographische C_i Symmetrie auf. Die Cp^{3t}-Liganden liegen in einer η^5 -Koordination vor mit typischen Bindungslängen (Al–C 2.198(3)–2.295(2) Å; Al–C_{Cent} 1.883 Å). Die strukturellen Parameter von Verbindung **24** ähneln dem Iminoalan (Mes*AlNPh)₂ von Power,^[91] während das Cp*-basierte (Cp*AlNSi^tBu₃)₂ bemerkbare Unterschiede aufweist. So ist der Al₂N₂-Ring bei **24**, wie für ein zentrosymmetrischen Heterocyclus erwartet, planar mit trigonal planaren Stickstoffzentren (Σ_N 359.9°, (Mes*AlNPh)₂: Σ_N 360°). Die Al–N-Atomabstände betragen 1.809(2) Å und 1.827(2) Å, (Mes*AlNPh)₂: Al–N 1.824(2) Å). Im Gegensatz dazu weicht (Cp*AlNSi^tBu₃)₂ signifikant von der Planarität (353.7°) ab, ist verzerrt trigonal planar (Σ_N 353.4°) und hat leicht verlängerte Al–N-Bindungslängen (1.835(2)–1.842(2) Å).^[26b] Der größte Unterschied jedoch zwischen **24** und (Cp*AlNSi^tBu₃)₂ ist die Haptizität der Cp*-Liganden (**24**: η^5 , (Cp*AlNSi^tBu₃)₂: η^1). Die strukturellen Unterschiede hierbei könnten an den großen sterischen Anspruch des Si^tBu₃ Restes liegen. Weitere Umsetzungen von **18** mit anderen Aziden (Me₃SiN₃, ^{Mes}TpN₃) führten stets zur Gasentwicklung durch Bildung von elementarem Stickstoff, jedoch konnten hierbei keine definierten Verbindungen isoliert werden.

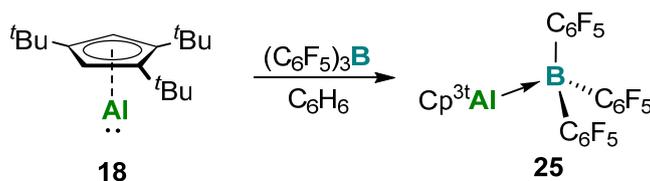
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mithilfe der in Kapitel 3.2 erlangten Erkenntnisse über mögliche Valenzisomerisierungen, Komproportionierungen zwischen Al(I) und Al(III) sowie die Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung als Schlüsselschritt, konnte letztendlich erstmalig die Isolierung einer analytisch reinen, monomeren, Cp-basierten Al(I)-Verbindung realisiert werden. Dies ermöglichte eine genauere Untersuchung der Cp^{3t}Al(I)-Verbindung **18** sowie ein Vergleich zwischen anderen Al(I)-Systemen. Hierbei zeigten sich bei der Reaktion mit N₂O und Phenylazid vergleichbare Strukturmuster wie bei den anderen Al(I)-Systemen. Weiterhin ist es zum ersten Mal gelungen, eine Valenzisomerisierung zwischen Dialanen und dem korrespondierenden Al(I)→Al(III)-Addukt experimentell zu verifizieren. Im Allgemeinen sind die Reaktionsbedingungen bei Umsetzungen von **18** im Vergleich zu den Umsetzungen von (Cp*Al)₄ wesentlich milder und benötigen deutlich kürzere Reaktionszeiten. Diese Eigenschaften waren für die weiteren Reaktivitäten von großer Bedeutung.

2.4 Cp^{3t}Al–B-Bindungen

Die bisherigen Ergebnisse und Reaktivitätsstudien der Cp^{3t}Al(I)-Verbindung zeigten sowohl Adduktbildungen, als auch Reduktionen. Da in der Literatur bisher nur wenige Al–B-Bindungssysteme beschrieben sind, sollte als nächstes die Umsetzung von Cp^{3t}Al(I) mit Arylbordihalogenverbindungen untersucht werden. Hierbei soll herausgefunden werden, ob das Cp^{3t}Al(I) an Lewis-saure B(III)-Verbindungen koordiniert, ob oxidative Insertionen in B–X-Bindungen (X = Cl, Br, I) erfolgen, oder ob analog zu **2** und **19** Gleichgewichtsreaktionen beobachtet werden können.

Die Gruppe um COWLEY berichtete 2000 über die erste Al–B-Donor-Akzeptor Bindung.^[22] Für deren Darstellung wurde (Cp*Al)₄ mit dem Lewis-sauren Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) umgesetzt. Analog dazu wurde einer Cp^{3t}Al(I)-Lösung eine äquimolare Menge BCF zugegeben (Schema 52).



Schema 52 Adduktbildung mit BCF (**25**).

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erlaubte die Isolation von Verbindung **25** als farbloser Feststoff. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein Signal bei -25.4 ppm detektierbar, das ^{19}F -NMR-Spektrum indiziert mit einer *meta-para* Aufspaltung von 5.3 ppm eine sehr starke Adduktbildung. Das Signal für die aromatischen $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Protonen erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei 6.18 ppm, was im Bereich der $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}\rightarrow\text{AlRX}_2$ Addukte liegt (**20**: 6.13 ppm, **21**: 6.10 ppm). Zudem konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **25** farblose Einkristalle erhalten werden. Die Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des $\text{Al(I)}\rightarrow\text{B(III)}$ -Adduktes (Abb. 41).

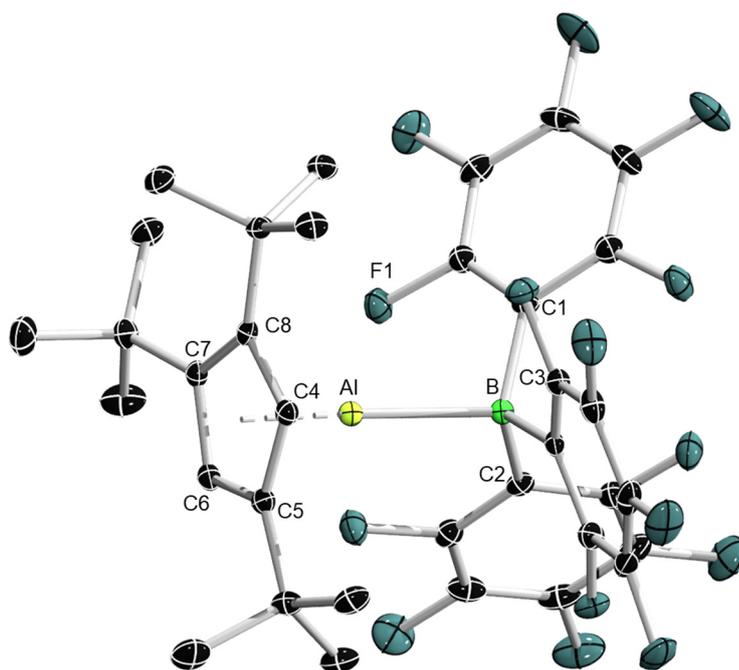


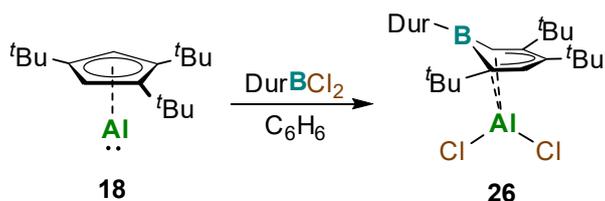
Abb. 41 Festkörperstruktur von **25**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al–B 2.160(2), B–C1 1.630(2), B–C2 1.632(2), B–C3 1.636(2), Al–C8 2.218(2), Al–C7 2.191(2), Al–C6 2.194(2), Al–C5 2.139(2), Al–C4 2.183(2).

Die B–Al-Bindungslänge der Verbindung **25** ($2.160(2)$ Å) ist mit der des $\text{Cp}^*\text{Al}\rightarrow\text{BCF}$ -Addukt vergleichbar ($2.138(2)$ Å).^[22] Die Winkelsumme aller C–B–C-Winkel um das Borzentrum beträgt 338.0° und weicht damit um 22.0° von einem planaren Gerüst ab (360°) ($\text{Cp}^*\text{Al}\rightarrow\text{BCF}$: 20.3° Abweichung). Dies ist ein Anzeichen für eine stärkere Donorfähigkeit des $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al(I)}$, bedingt durch einen größeren +I-Effekt des $\text{Cp}^{3\text{t}}$ im Vergleich zu Cp^* . Jedoch könnte auch der höhere sterische Anspruch des $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Liganden ein Grund für die größere Abweichung sein. Die $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Gruppe liegt in einer η^5 -Koordination vor mit etwas verkürzten Bindungslängen im Vergleich zu den vorher gezeigten Beispielen (Al–C $2.139(3)$ –

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.218(2) Å; Al–C^{Cent} 1.814 Å). Lediglich bei **21** sind ähnliche Werte zu beobachten (Al–C 2.142(2)–2.188(2) Å; Al–C^{Cent} 1.796 Å).

Daraufhin wurde die Umsetzung von Cp^{3t}Al(I) mit einem Dihalogenboran, DurBCl₂, untersucht (Schema 53). Im ¹¹B-NMR-Spektrum war ein Signal bei 48 ppm zu beobachten, was auf eine dreifach koordinierte Borspezies hindeutet (**26**). Das Signal im ²⁷Al-NMR-Spektrum weist eine chemische Verschiebung von –24 ppm auf.



Schema 53 Umsetzung von **18** mit DurBCl₂.

Die Isolierung einer ¹H-NMR-spektroskopisch reinen Substanz ist bislang nicht gelungen, jedoch konnten aus einer Pentanlösung bei –30 °C farblose Einkristalle erhalten werden. Anhand von Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur dieser Verbindung aufgeklärt werden (Abb. 42).

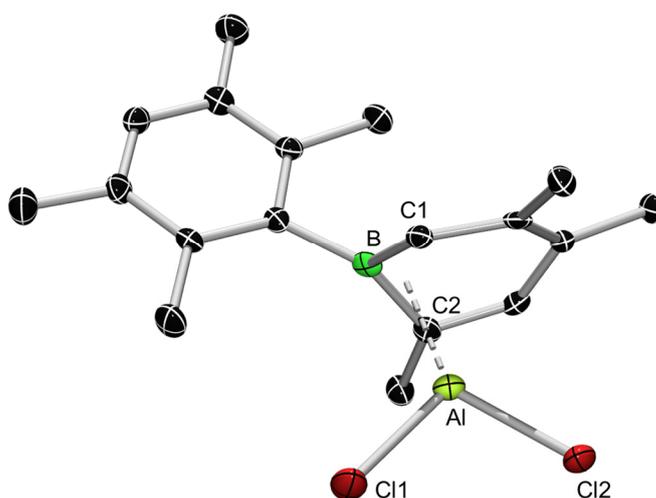
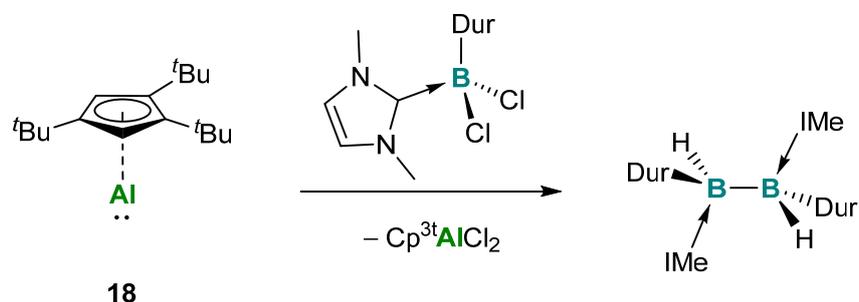


Abb. 42 Festkörperstruktur von **26**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt und die ^tBu-Gruppen als Methylgruppen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al–C1 2.152(5), Al–C2 2.144(5), B–Al 2.406(5), B–C1 1.552(7), B–C2 1.540(7), Al–Cl1 2.134(2), Al–Cl2 2.140(2).

Die Festkörperstruktur weist auf eine Reduktion des DurBCl₂ hin. An das intermediär entstehende Borylen addiert oxidativ eine C–C-Bindung des Cp^{3t}-Liganden. Dabei entsteht

ein Boratacyclohexadienylfragment, welches in einer η^2 -artigen Koordination an das Al(III)-Zentrum gebunden ist. Die beiden Al–C-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich (2.134(2) Å, 2.140(2) Å). Das Boratom steht aus der Ebene ab, der B–Al-Atomabstand beträgt 2.406(5) Å und deutet mehr auf eine schwache Wechselwirkung, als auf eine B–Al-Bindung hin. Nach unserem Wissen handelt es sich hierbei um das erste Beispiel eines Borheterocyclus, der multihapto an ein Al-Zentrum koordiniert. In der Literatur ist lediglich ein weiterer, η^2 -gebundener Al-Komplex mit einem sechsgliedrigen Ring bekannt.^[92]

Schließlich sollte eine Reaktion mit einem NHC-Addukt des DurBCl₂ durchgeführt werden. Nachdem IMe→DurBCl₂ zu einer Cp^{3t}Al(I)-Lösung zugegeben wurde, konnte ein Dublettsignal im ¹¹B-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von –21 ppm detektiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum beinhaltete eine Reihe an Signalen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle, konnte jedoch die Bildung von H₂B₂Dur₂ nachgewiesen werden. ROBINSON und Mitarbeiter beobachteten bei der Reduktion von IDipp→BBr₃ mit KC₈, dass ein hydriertes Diboran sowie ein hydriertes Diboren entstanden. Die Hydridabstraktion, vermutlich aus dem Lösungsmittel, wird auf radikalische Interemediate zurückgeführt. Forschungsarbeiten unserer Gruppe zeigten, dass eine Reduktion von IMe→DurBCl₂ mit KC₈ neben der Bildung von (IMe→BDur)₂ ebenfalls zu einer Spezies mit einem Signal bei –21 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum führt.^[93] Somit wird davon ausgegangen, dass Cp^{3t}Al(I) bei der Umsetzung mit Lewis-Basen-stabilisierten Boranen nicht an das Borzentrum addiert, sondern als Reduktionsmittel fungiert (Schema 54).

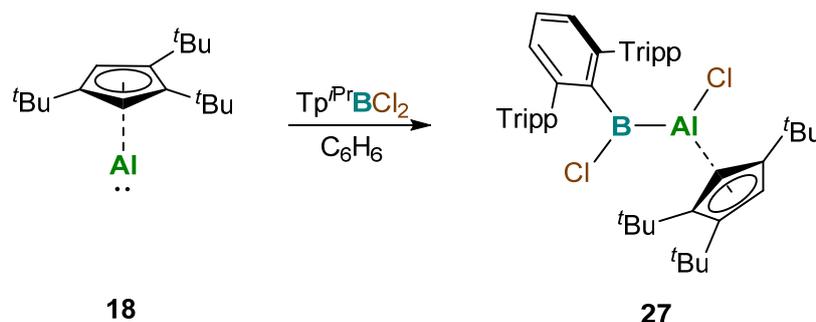


Schema 54 Reduktion von IMe→DurBCl₂ mit **18** zu einem hydrierten Diboran.

Für die Darstellung weiterer Verbindungen mit B–Al-Einfachbindungen sollten addukt-freie, sterisch anspruchsvollere Aryldihalogenborane mit Cp^{3t}Al(I) umgesetzt werden

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(Schema 55). Hierfür wurde $\text{Tp}^{i\text{Pr}}\text{BCl}_2$ ($\text{Tp}^{i\text{Pr}}$ = Bis-2,6-(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl) bei Raumtemperatur zu einer $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ -Lösung zugegeben. Ein sofortiger Reaktionsumsatz war aufgrund einer Entfärbung der gelben Lösung zu beobachten. Weiterhin war ein Signal bei 110 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum (dreifach koordiniertes Bor) detektierbar und das $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ -Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum (−161 ppm) verschwand. Das ^1H -NMR-Spektrum ließ Signale für eine Cp^{3t} -Einheit pro Terphenylgruppe erkennen.



Schema 55 Oxidative Addition einer B–Cl-Bindung an ein Al(I)-Zentrum (**27**).

Farblose Einkristalle konnten nach langsamem Abdampfen einer Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Festkörperstruktur zeigt Verbindung **27** als das Produkt einer oxidativen Addition einer B–Cl-Bindung an das Al(I)-Zentrum (Abb. 43). Im Gegensatz zu **26** handelt es sich bei der resultierenden B–Al-Bindung nicht um eine dative, sondern um eine kovalente Bindung.

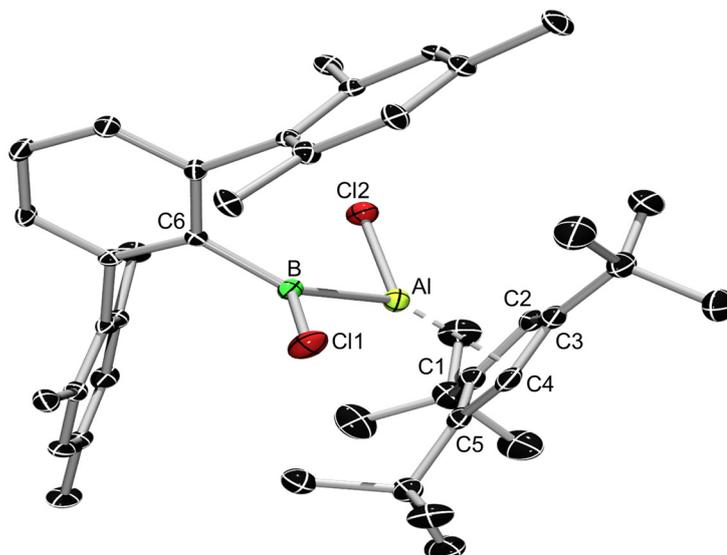


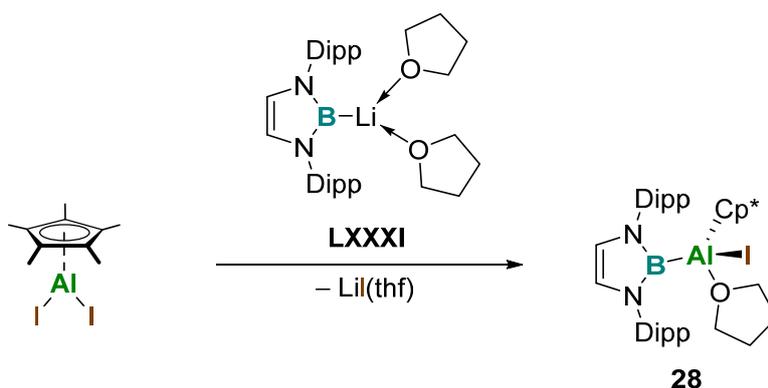
Abb. 43 Festkörperstruktur von **27**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt und die *Isopropyl*-Gruppen als Methylgruppen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–B1 2.139(4), Al1–Cl2 2.170(2), Al1–C1 2.389(4), Al1–C2 2.355(4), Al1–C3 2.251(4), Al1–C4 2.174(4), Al1–C5 2.219(4), B1–Cl1 1.578(5); Al1–B1–Cl1 117.0(2), B1–Al1–Cl2 102.3(1).

Der B–Al-Atomabstand von Verbindung **27** (2.139(4) Å) liegt im ähnlichen Bereich wie bei anderen, literaturbekannten kovalenten B–Al-Bindungen (2.123(2) Å, 2.150(2) Å).^[68] Am Al-Zentrum ist der Cp^{3t}-Ligand weiterhin η^5 -koordiniert. Die Al–C-Abstände (2.175(4)–2.389(4) Å) sowie der Al–Cp^{Cent}-Abstand (1.929 Å) ist, verglichen mit den bisher gezeigten Addukten, leicht verlängert. Während der Torsionswinkel Cp^{Cent}-Al-B-C6 wie erwartet nahezu planar ist (–179.20°), befinden sich die Cl-Atome außerhalb der Ebene (Cl1–B–Al–Cl2 –166.5(2)°). Dies liegt vermutlich an den sterischen Gegebenheiten um das Bor- und das Aluminiumzentrum. Weiterhin ist dies ein Indiz dafür, dass der sterische Anspruch der Terphenylgruppe verantwortlich für die Migration eines Cl-Atoms zum Al-Zentrum ist. Somit wird die formale oxidative Addition einer Adduktbildung bevorzugt. In der Literatur sind nur wenige kovalente B–Al-Systeme beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität sind Donor-Akzeptor-Bindungen eher bevorzugt. Andererseits zeigten die DFT-Rechnungen zu Cp^R-substituierten Al(I)-Donor-Akzeptor-Verbindungen, dass die Energiebarriere zwischen Addukten und kovalenten Systemen bei Raumtemperatur überwunden werden kann. Bei den literaturbekannten kovalenten B–Al-Bindungen handelt es sich in den meisten Fällen um Verbindungen mit LXXXI als Substituenten sowie zwei Alkylgruppen am Aluminiumzentrum.^[68] Zudem wurde eine weitere kovalente Bindung mittels oxidativer Addition von HBPIn (Pin = 2,3-Dimethylbutan-

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2,3-diol) an das monomere LAl(I) dargestellt.^[69] Mit Verbindung **27** konnte ein weiteres Beispiel dieser seltenen Verbindungsklasse erhalten werden. Eine Besonderheit dieses System sind die beiden Halogenatome. Über ein kovalentes B–Al-System mit jeweils einem Halogen am Bor- und am Aluminiumzentrum wurde bisher noch nicht berichtet und könnte weitere Reaktivitäten ermöglichen. Die bisher versuchten Reaktionen von 2-Butin und Ethin mit **27** wiesen auf undefinierbare Zersetzungsreaktionen hin.

Um vergleichbare Verbindungen mit B–Al-Bindung darzustellen, sollte der Umsatz von Cp-substituierten Dihalogenalanen mit **LXXXI** untersucht werden. Nach Zugabe einer äquimolaren Menge **LXXXI** zu $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ konnte ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 31 ppm detektiert werden. Eine analysenreine Substanz konnte jedoch nicht isoliert werden. Zahlreiche Aufarbeitungsversuche führten stets zu einem öligen Rückstand. Das ^1H -NMR-Spektrum deutete auf Verunreinigungen hin. Wurde statt des Cp^{3t} -Liganden eine Cp^* -Gruppe sowie statt Brom- Iodatome als Reste am Al-Zentrum eingeführt, war eine Abtrennung von Verbindung **28** durch Kristallisation möglich (Schema 56).



Schema 56 Darstellung von **28** über eine Salzeliminierung.

Verbindung **28** zeigt ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum (31 ppm) im gleichen Bereich wie die analoge, $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}$ -Spezies. Farblose Einkristalle konnten aus einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Bildung einer Verbindung mit kovalenter Al–B-Bindung unter Salzmetathese (Abb. 44).

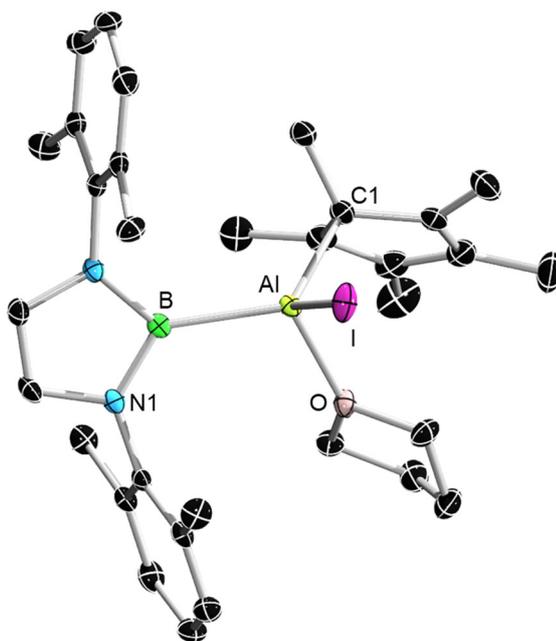


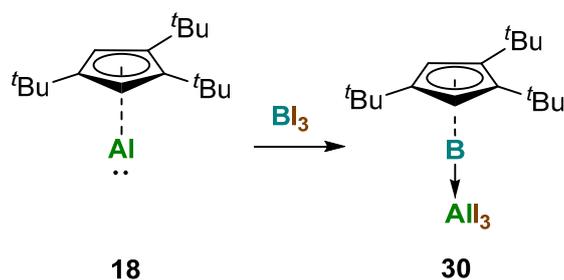
Abb. 44 Festkörperstruktur von **28**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt und die *Isopropyl*-Gruppen als Methylgruppen dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–Al 2.150(2), Al–C1 2.045(2), Al–O 1.906(2), Al–I 2.604(1).

Die B–Al-Bindungslänge von **28** (2.150(2) Å) liegt im Bereich wie ein ähnliches System mit zwei Methylgruppen anstelle der Cp*-Gruppe und I-Atome (2.150(2) Å). Aufgrund der Koordination des THFs an das Aluminiumzentrum liegt die Cp*-Gruppe in einer η^1 -Koordination vor. Der Al–C-Abstand liegt dabei im erwarteten Bereich für eine η^1 -Cp–Al-Bindung (vgl. Tab 4). Reduktionen von Verbindung **28** mit KC_8 , Lithium und Natriumnaphthalid scheiterten. Es konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum nur das Eduktsignal nachgewiesen werden. Eine Halogenidabstraktion nach Umsetzung von **28** mit $\text{K}[\text{PF}_6]$ in C_6D_6 scheiterte ebenfalls.

Weitere Reaktivitäten der kovalenten B–Al-Systeme wurden aus zeitlichen Gründen bisher nicht durchgeführt, sind aber Teil zukünftiger Forschungen. Stattdessen wurde die Darstellung einer neuen B(I)→Al(III)-Spezies versucht. Hierbei könnte die Flexibilität des $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ -Systems bezüglich Haptizität und Oxidationsstufen am Al-Zentrum ausschlaggebend sein. Unsere Gruppe berichtete kürzlich von NHC-stabilisierten Aminoborylenen als starken Donorliganden an Übergangsmetallen.^[94] Die Darstellung gelang hierbei über die Reduktion von NHC-Dihalogenaminoboranen mit niedervalenten Übergangsmetallverbindungen. In Analogie dazu wurde $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ mit der Verbindung $[\text{IMesBBR}_2\text{NMe}_2]$ bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 57). Die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-

eine η^1 -Koordination über. Hierbei liegt der Al–C1-Abstand (2.088(4) Å) im erwarteten Bereich für eine η^1 -gebundene Cp^{3t}-Gruppe.

Um die Reaktion eines sterisch nicht abgeschirmten Trihalogenborans mit Cp^{3t}Al(I) zu untersuchen, wurde BI₃ zu einer Lösung von Cp^{3t}Al(I) in Benzol zugegeben (Schema 58). Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Das ¹H-NMR-Spektrum des Feststoffes in CDCl₃ zeigte, wie erwartet, nur einen Signalsatz für eine Cp^{3t}-Gruppe. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte ein Signal bei –59.1 ppm detektiert werden. Dieses Signal deutet auf eine Bildung eines Borclusters hin.



Schema 58 Darstellung von **30** durch eine Ligandenaustauschreaktion.

Aus einer gesättigten Reaktionslösung in Benzol konnten farblose Einkristalle gewonnen werden. Die Festkörperstruktur zeigt die Bildung eines Cp^{3t}B(I)→Al(III)-Adduktes mit einem Cp^{3t}B(I)-Fragment (Abb. 46). Der B–Al-Atomabstand ist mit 2.102(7) Å wesentlich kürzer als bei Verbindung **29** (2.196(4) Å), aber auch kürzer als andere dative B–Al-Bindungen. Dies könnte an der geringen sterischen Abschirmung am Aluminiumzentrum liegen, aber auch ein Indiz für eine sehr stark dative Bindung sein.

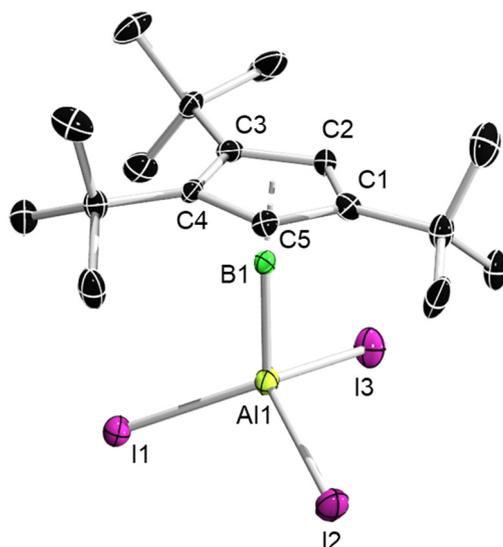
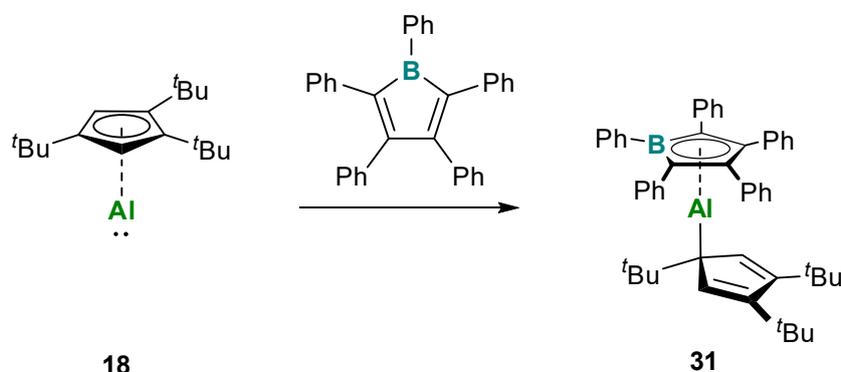


Abb. 46 Festkörperstruktur von **30**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–B1 2.102(7), Al1–I1 2.543(2), Al1–I2 2.538(2), Al1–I3 2.539(2), B1–C1 1.808(8), B1–C2 1.765(8), B1–C3 1.792(8), B1–C4 1.758(8), B1–C5 1.755(8); I1–Al1–I2 110.16(7), I2–Al1–I3 108.64(7), I3–Al1–I1 108.07(7).

In der Literatur wurde ein homologes Addukt, $\text{Cp}^*\text{B}(\text{I})\rightarrow\text{BCl}_3$ beschrieben.^[95] Die Darstellung erfolgte hierbei über eine Reaktion von Cp^*TMS mit B_2Cl_4 . Die B–C-Bindungen dieses $\text{Cp}^*\text{B}(\text{I})$ -Adduktes sind kürzer (B–C 1.747(3)–1.756(3) Å, B– Cp^{Cent} 1.260 Å) als bei Verbindung **30** (B–C 1.755(8)–1.808(9), B– Cp^{Cent} 1.295). Dies bekräftigt den Trend, dass die $\text{Cp}^{\text{R}}\text{--M}(\text{I})$ -Abstände (M = B, Al) bei Lewis-azideren Verbindungen abnehmen. Die Isolierung von **30** zeigt das erste Beispiel einer Cp^{R} -Metathese Reaktion zur Ausbildung einer $\text{Cp}^{\text{R}}\text{B}(\text{I})$ -Verbindung. Dieser Befund stimmt mit den kürzlich durchgeführten DFT-Rechnungen von DANG und Mitarbeitern überein.^[96] Dabei wurde prognostiziert, dass heteroatomare Gruppe 13 $\text{Cp}^{\text{R}}\text{M}^1\rightarrow\text{M}^2\text{Cl}_3$ Komplexe am stabilsten sind, wenn M^1 das elektronegativste Atomzentrum ist. Die labile B–I-Bindung ermöglicht vermutlich eine einfache Ligandenaustauschreaktion. Zwar sind Cp^{R} -basierte Borverbindungen bereits als Liganden für Eisen- und B(III)-Verbindungen etabliert worden, allerdings handelt es sich bei Verbindung **30** um die erste heteroatomare Cp-basierte B(I) \rightarrow MX₃-Spezies (M = Gruppe 13 Element).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich $\text{Cp}^3\text{tAl}(\text{I})$ gegenüber Borverbindungen sowohl als Lewis-Base verhält als auch Eigenschaften eines Reduktionsmittels aufweist. Daher wurde als nächstes die Reaktion mit Pentaphenylborol untersucht. Hierbei wäre sowohl eine Koordination an das Borzentrum als auch eine Reduktion zum Boroldianion denkbar.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte sich nach Zugabe des Pentaphenylborol zu einer $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ -Lösung ein Signal bei 25.9 ppm (Schema 59). Dieses Signal liegt im Bereich für ein Boroldianion.^[97]



Schema 59 Darstellung von eines Borolalankomplexes (**31**).

Langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **31** führte zur Bildung von Einkristallen. In der Festkörperstruktur ist eine η^5 -Koordination des Pentaphenylborols an das Al-Zentrum erkennbar (Abb. 47).

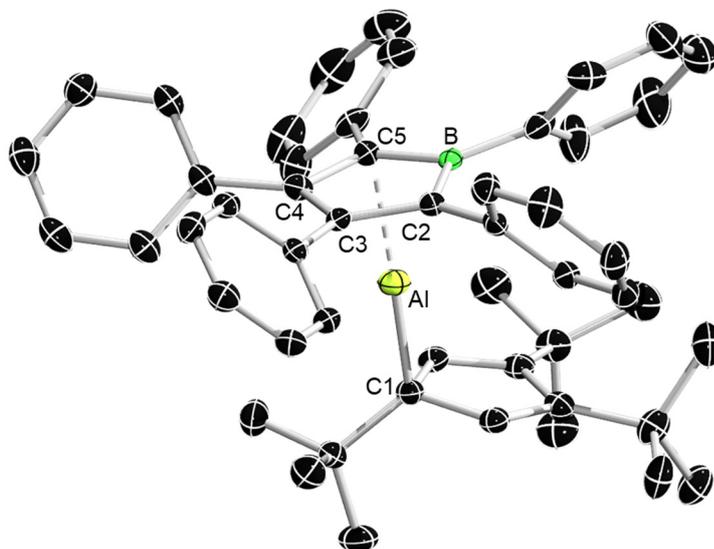


Abb. 47 Festkörperstruktur von **31**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al–C1 1.972(2), Al–C2 2.111(2), Al–C3 2.151(2), Al–C4 2.158(2), Al–C5 2.111(2), Al–B 2.139(2).

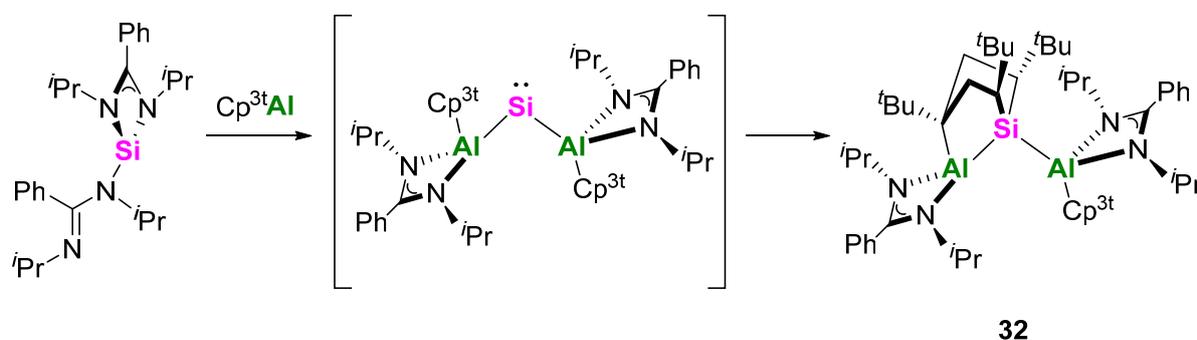
Erwähnenswert ist die Anordnung der beiden Ringsysteme. Während das Boroldianion in einer η^5 -Koordination an das Al-Zentrum gebunden ist, liegt bei der Cp^{3t} -Gruppe eine

η^1 -Anordnung vor. Ein Grund hierfür könnten die stärker elektronenschiebenden Eigenschaften des Boroldianions im Vergleich zur Cp^{3t} -Gruppe sein. Die Al–C1-Bindungslänge (1.972(2) Å) der am Al-Zentrum η^1 -gebundenen Cp^{3t} -Gruppe liegt im unteren erwarteten Bereich. Die Al–C-Abstände des η^5 -koordinierten Borols (2.111(2)–2.158(2) Å) sowie der Al–C^{Cent}-Abstand (1.718 Å) sind kürzer als die Al–C-Abstände der gezeigten η^5 -CpAl-Systeme (vgl. Tab. 4). Aufgrund der η^5 -Koordination, der planaren Anordnung und den C–C-Bindungslängen im Borolring (1.470(2)–1.488(2) Å), kann eine Reduktion des Borols zum aromatischen Boroldianion angenommen werden. Bei Verbindung **31** handelt es sich um die zweite beobachtete η^5 -Koordination eines Boroldianions an ein p-Blockelement.^[98] In vergangenen Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe wurde dies bereits versucht, indem ein Boroldianion mit AlX_3 (X = Cl, Br) umgesetzt wurde, jedoch führte diese Darstellungsmethode nicht zum Erfolg.^[99] Erneut zeigt sich somit die Flexibilität des $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ als vorteilhaft zur Darstellung einer neuen Verbindungsklasse.

Die Untersuchungen des $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ gegenüber verschiedenen Borverbindungen macht deutlich, dass durch Variation der sterischen bzw. elektronischen Eigenschaften der Borane die Art der B–Al-Bindung determiniert wird. So konnte mit einem Triarylboran (BCF) ein simples $\text{Al(I)} \rightarrow \text{B(III)}$ -Addukt dargestellt werden (**25**). Die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen Dihalogenboran ($(\text{Tp}^{iPr})\text{BCl}_2$) führt zur Ausbildung einer kovalenten Bindung (**27**). Wird der sterische Anspruch am Borzentrum verringert (DurBCl_2 , **26**), so erfolgt eine Reduktion des Borans zu einem intermediären Borylen, welches in eine C–C-Bindung des Cp^{3t} -Liganden insertiert. Bei der Reaktion mit $\text{IME} \rightarrow \text{DurBCl}_2$ erfolgt eine reduktive Kupplung des Borans und eine Hydridabstraktion, was zur Bildung von $\text{H}_2\text{B}_2\text{Dur}_2$ führt. Ohne Abschirmung von Arylsubstituenten (BI_3 , **30**) wird eine Ligandenaustauschreaktion beobachtet, was die Isolierung eines $\text{Cp}^{3t}\text{B(I)} \rightarrow \text{Al(III)}$ -Addukt erlaubt. Weiterhin kann mit Hilfe von elektronenschiebenden Restgruppen an einem Dihalogenboran ($[\text{IMes-BBr}_2\text{NMe}_2]$), nach Reduktion des Borans, eine Verbindung erhalten werden, bei der ein Borylen an $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ koordiniert (**29**). Zudem ist die Reduktion eines Borols sowie dessen η^5 -Koordination an $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ möglich (**31**).

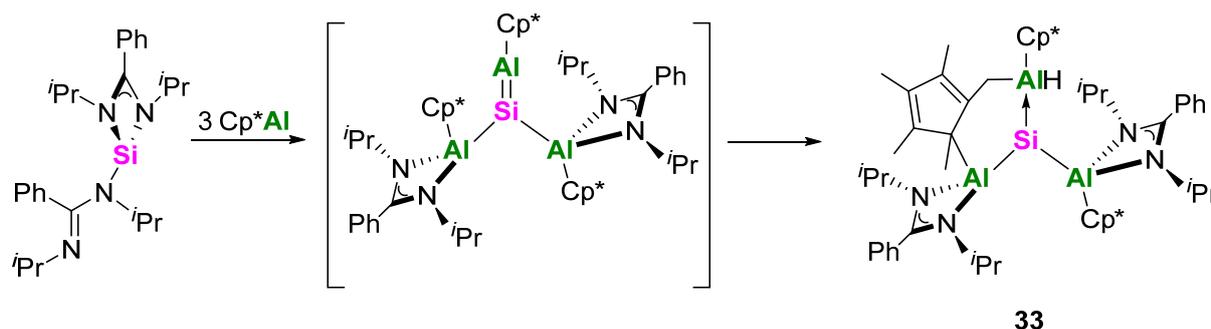
2.5 Cp^{3t}Al-Mehrfachbindungen

Über Mehrfachbindungen zwischen einem Al-Atom und Gruppe 14 Elementen wurde in der Literatur bisher nichts berichtet. Ein möglicher Ansatz zur Darstellung dieser Verbindungsklasse wäre die Umsetzung einer niedervalenten Al(I)-Spezies mit einer niedervalenten Gruppe 14 Verbindung. Daher wurde Cp^{3t}Al(I) zunächst mit NHCs (IME, IPr, CAAC^{Me}) umgesetzt, wobei jedoch keinerlei Reaktionsumsatz zu beobachten war. In Zusammenarbeit mit Dr. JENS SEUFERT wurde der Umsatz mit einem Amidinato-Silylen untersucht. Nach Umsatz mit zwei Äquivalenten Cp^{3t}Al(I) pro Silylen konnte Verbindung **32** erhalten werden.^[100] Die Isolation von **32** deutet auf ein übergangsweise gebildetes, aluminylsubstituiertes Silylen hin. Anschließend wird eine C–C-Bindung einer Cp^{3t}-Gruppe oxidativ an das Si-Atom addiert. (Schema 60).



Schema 60 Umsetzung von Cp^{3t}Al(I) mit einem Amidinato-Silylen.

In der Literatur ist bisher keine vergleichbare Verbindung dargestellt worden. Daher wurde eine ähnliche Reaktion mit (Cp*Al)₄ durchgeführt. Nach Ultraschallbehandlung des Reaktionsgemisches kam es zur Rotfärbung. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten darauf hin, dass drei Äquivalente Cp*Al(I) pro Silylen verbraucht werden. Dies weist darauf hin, dass erneut das aluminylsubstituierte Silylen gebildet wurde, welches mit einem dritten Äquivalent Cp*Al(I) abgefangen wurde. Eine Reaktion mit drei Äquivalenten Cp*Al(I) und dem Silylen erlaubte die Isolierung eines farblosen Mikrokristalls. Die Qualität der Daten dieser Messung waren unzureichend für eine Diskussion. Dennoch war eine vorsichtige Annahme zur Bildung eines Produktes **33** möglich, bei dem es zur C–H-Aktivierung einer Cp*-Methylgruppe kam (Schema 61).



Schema 61 Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Al(I)}$ mit einem Amidinato-Silylen.

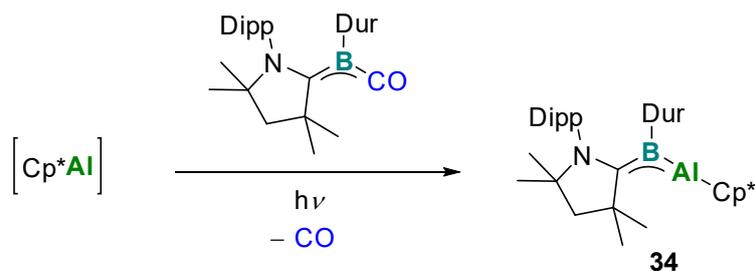
Leider ist es aus zeitlichen Gründen bisher nicht gelungen, geeignete Einkristalle von Verbindung **33** zu erhalten. Dieses Ergebnis deutet dennoch daraufhin, dass eine Al=Si-Mehrfachbindung auf diesem Weg zugänglich ist. Es bedarf jedoch weiterer Untersuchung. Dies wird Teil künftiger Forschungsarbeiten sein.

Statt der Gruppe 14, wurde sich im Folgenden wieder Gruppe 13 Heteroatombindungen gewidmet. Nachdem eine Reihe verschiedener B–Al-Einfachbindungssysteme dargestellt wurden, sollte mit der Cp^{3t} -Gruppe am Al-Zentrum eine Verbindung mit B=Al-Mehrfachbindung dargestellt werden. Naheliegender wäre eine Reduktion von **27**. Mit KC_8 oder Li konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein Umsatz beobachtet werden, jedoch konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung einer B=Al-Mehrfachbindung könnte das Abfangen eines intermediär erzeugten Borylens mit $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ sein. 2017 konnte unsere Arbeitsgruppe zeigen, dass während UV-Bestrahlung von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB(CO)}$ das freie Borylen $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}$ gebildet wird.^[101] Dies schien eine günstige Ausgangsverbindung für eine B=Al-Mehrfachbindung zu sein. Um auszuschließen, dass sich $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ unter UV-Bestrahlung zersetzt, wurde eine $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ -Lösung über Nacht mit UV bestrahlt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde keine Zersetzung beobachtet. Nach Zugabe von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB(CO)}$ war zunächst kein Reaktionsumsatz zu beobachten. Eine UV-Bestrahlung über Nacht führte lediglich zur Zersetzung der $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB(CO)}$ -Verbindung.

Möglicherweise ist die Bindungsknüpfung zwischen dem intermediär gebildeten Borylen und dem Al(I)-Fragment aufgrund des sterischen Anspruches kinetisch gehemmt, sodass eine C–H-Bindungsaktivierung stattfindet. Um den sterischen Anspruch zu verringern,

wurde die Reaktion mit $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ anstelle von $\text{Cp}^3\text{Al}(\text{I})$ wiederholt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ kam es hier jedoch ebenfalls lediglich zur Zersetzung der $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$ -Verbindung. Daher wurde $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ in heißem Toluol gelöst, innerhalb weniger Minuten $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$ zugegeben und die Reaktionsmischung mit UV-Licht bestrahlt (Schema 62). Nach wenigen Stunden färbte sich die Reaktionslösung leicht rot.



Schema 62 Reaktion von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$ mit $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{I})$ unter UV-Bestrahlung.

Nach mehrmaliger, fraktionierter Kristallisation konnten rote Einkristalle in geringer Ausbeute (<1 %) erhalten werden. Die Daten einer Röntgenstrukturanalyse bestätigten die Bildung eines $\text{B}=\text{Al}$ -Mehrfachbindungssystems (Abb. 48).

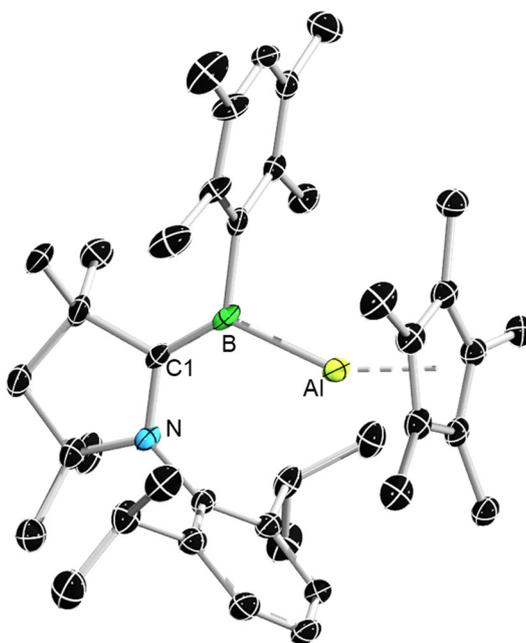
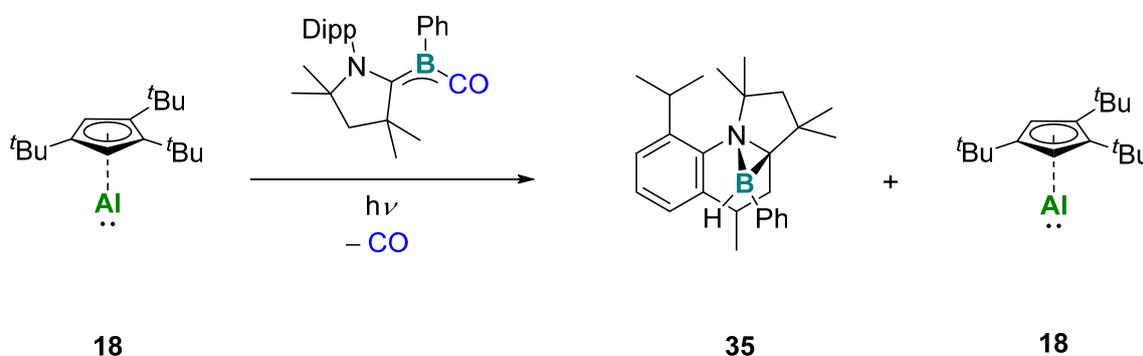


Abb. 48 Festkörperstruktur von **34**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–Al 2.075(2), B–C1 1.445(3), C1–N 1.421(3), Al–C $^{\text{Cp}^*}$ 2.207(2)–2.254(2), Al–C $^{\text{Cent}}$ 1.874.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die B–Al-Bindungslänge beträgt 2.075(2) Å, wobei es sich nach unserem Wissen um den kürzesten bisher gemessenen B–Al-Atomabstand handelt. Zwischen der CAAC^{Me}-Gruppe und dem Borzentrum ist ein verkürzter B–C1 Atomabstand (1.445(3) Å) im Vergleich zu CAAC^{Me}→DurB(CO) (B–C 1.499(2) Å) zu beobachten. Weiterhin ist eine Aufweitung der C1–N-Bindung (1.421(3) Å, CAAC^{Me}→DurB(CO): 1.355(2) Å) erkennbar. Dies deutet auf eine starke π -Rückbindung hin. Die Al–C^{Cp*}-Abstände liegen im erwarteten Bereich (Al–C 2.207(2)–2.254(2) Å; Al–C^{Cent} 1.874 Å). Da das Produkt jedoch nur in geringer Ausbeute erhalten wurde und die Reproduktion der Verbindung **34** Schwierigkeiten bereitete, konnte keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden. Die geringe Löslichkeit sowie die Gleichgewichtslage von (Cp*Al)₄ ist vermutlich für die geringen Ausbeuten verantwortlich, da nicht genügend monomeres Cp*Al(I) zum Abfangen des Borylens vorhanden ist. Daher wurde Anstelle der Verringerung des sterischen Anspruchs am Al-Zentrum eine Verringerung am Borzentrum vorgenommen. Die Umsetzung von Cp^{3t}Al(I) mit CAAC^{Me}→PhB(CO) führte jedoch zur Detektion eines Signals im ¹¹B-NMR-Spektrum bei –7.2 ppm, welches zusammen mit den Signalen des ¹H-NMR-Spektrum dem Produkt einer C–H-Bindungsaktivierung zwischen dem freien Borylen und einer Methylgruppe des CAAC^{Me} zugeordnet werden kann (**35**, Schema 63).



Schema 63 Reaktion von CAAC^{Me}→PhB(CO) mit Cp^{3t}Al(I) unter UV-Bestrahlung.

Die Reaktion von **18** mit IMe→DurBCl₂ deutete bereits an, dass Cp^{3t}Al(I) als Reduktionsmittel von basenstabilisierten Aryldihalogenboranen fungieren kann. Mit der Zugabe von zwei Äquivalenten Cp^{3t}Al(I) sollte untersucht werden, ob ein *in situ* erzeugtes Borylen mit dem zweiten Äquivalent abgefangen werden kann. Als Lewis-Base am B-Zentrum wurde hierbei CAAC^{Me} gewählt, welches die intermediären Borylene potentiell länger stabilisiert als NHCs. Um den sterischen Anspruch gering zu halten, wurde zunächst eine Thiophenylgruppe als Arylsubstituent verwendet. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde ein Signal bei

–9.0 ppm beobachtet. Das ^1H -NMR-Spektrum ließ aufgrund der Vielzahl an Signalen keine eindeutige Zuordnung zu. Erst mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang es, eines der entstehenden Produkte zu identifizieren (Abb. 49).

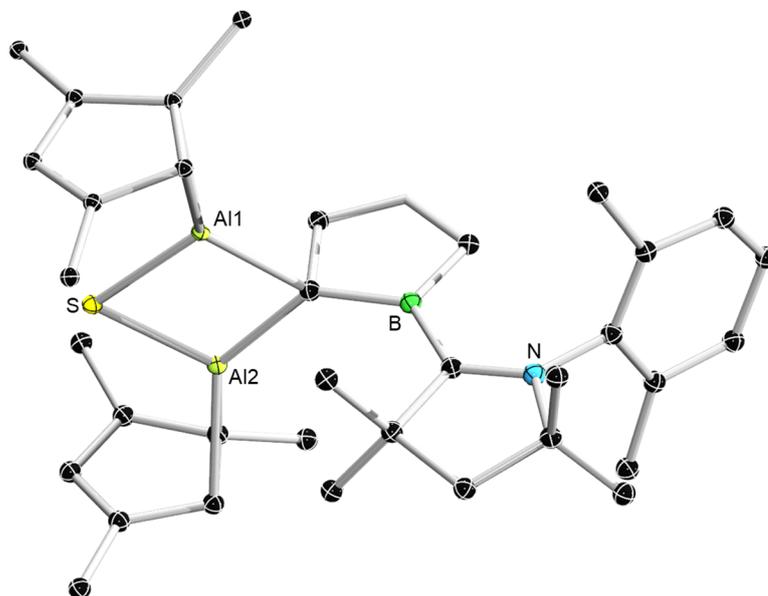
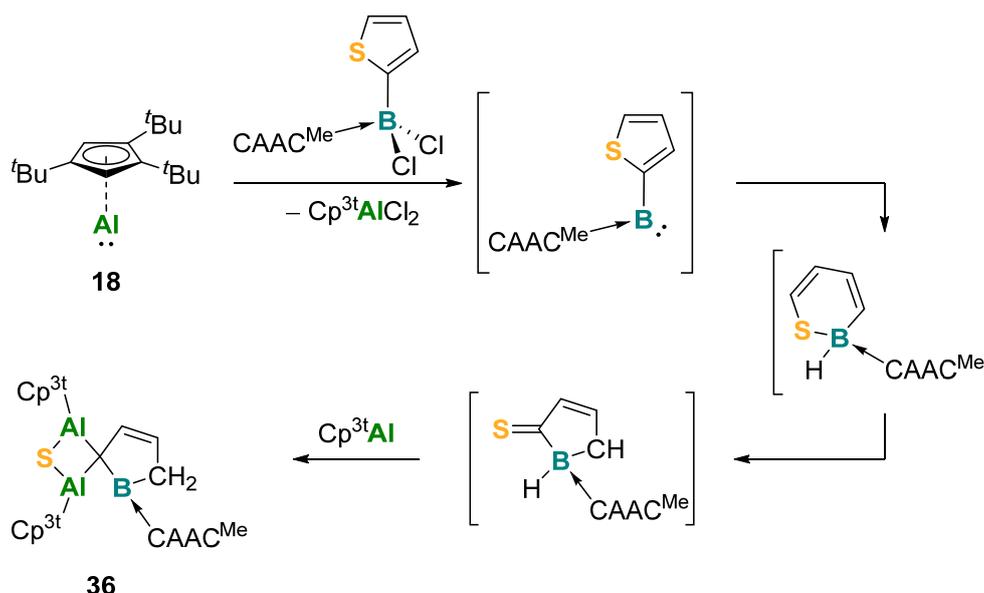


Abb. 49 Festkörperstruktur von **36**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die $t\text{Bu}$ -gruppen und $i\text{Pr}$ -gruppen als Methylgruppen sowie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel, jedoch kann die Konnektivität abgebildet werden.

Während der Reaktion entsteht vermutlich intermediär ein Borylen. Dieses könnte ein Hydrid aus dem Lösungsmittel abstrahieren und unter Verdrängung des Schwefelatoms in den Thiophenring insertieren. Eine anschließende Ringkontraktion könnte zu einer terminalen C=S-Bindung führen, in die zwei weitere Äquivalente $\text{Cp}^3\text{Al}(\text{I})$ insertieren (Schema 64).

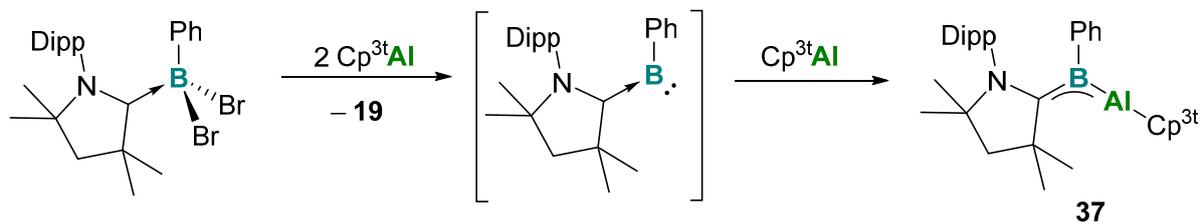


Schema 64 Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Darstellung von **36**.

Mit einem Überschuss an $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ lässt sich diese Reaktion reproduzieren, jedoch ist die Ausbeute sehr gering, sodass bisher nicht genügend Substanz für eine vollständige Charakterisierung erhalten werden konnte. Dennoch können Eindrücke des Reduktionsverhalten von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ sowie folglich die Darstellung von Borylenen gewonnen werden. Hierbei zeigte sich der fünfgliedrige heteroaromatische Ring als nachteilig bei der Stabilisierung eines Borylens. Um dies zu umgehen sollte die analoge Reaktion mit dem phenylsubstituiertem Dihalogenboran untersucht werden.

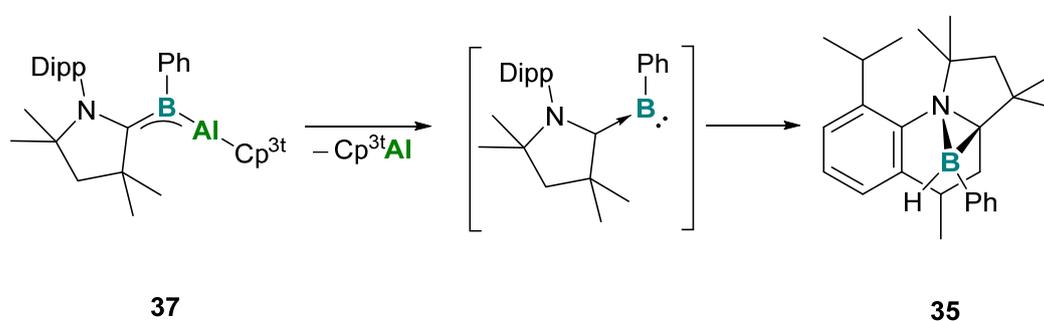
Die Zugabe von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{PhBBr}_2$ zu zwei Äquivalenten $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ in C_6D_6 führte zu einer leichten Rotfärbung des Reaktionsgemisches. Im ^{11}B -NMR-Spektrum war ein Hauptsignal bei -7.2 ppm zu beobachten, was mit dem Signal des Produktes einer C–H-Bindungsaktivierung übereinstimmt. Weiterhin war ein schwaches Signal mit einer chemischen Verschiebung von -3.2 ppm sichtbar. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte jedoch nicht, wie erwartet, ein Signal für $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ (-42 ppm), sondern eines bei -64 ppm. Diese chemische Verschiebung wird ebenfalls bei $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ (**19**) beobachtet. Zudem sind die Signalsätze von Verbindung **19** im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar. Daher wird davon ausgegangen, dass das zweite Äquivalent $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ bevorzugt an $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ statt an das Borylen koordiniert. Infolgedessen wurde die Reaktion mit drei Äquivalenten $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ wiederholt. Während der Zugabe von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{PhBBr}_2$ färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot (Schema 65). Im ^{11}B -NMR-Spektrum war ein Hauptsignal

bei -3.2 ppm sichtbar. Weiterhin war das Signal der C–H-Bindungsaktivierung (**35**) bei -7.2 ppm sichtbar.



Schema 65 Darstellungsmethode einer Al=B-Mehrfachbindung (**37**).

Während der Reaktion war es von Bedeutung, dass stets ein Überschuss an $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$ in Lösung vorhanden ist. Dies lässt sich gewährleisten, indem die geringe Löslichkeit von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{PhBBr}_2$ in Hexan genutzt wurde. So wurden drei Äquivalente $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$ in Hexan gelöst und zu vorgelegtem $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{PhBBr}_2$ zugegeben, welches durch die Reaktion in Lösung ging. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktionsbedingung ist, dass das Nebenprodukt $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al} \rightarrow \text{Cp}^{\text{3t}}\text{AlBr}_2$ in Hexan zum größten Teil ausfällt. Nach Filtration der tiefroten Suspension wurde das Filtrat bei -30 °C gelagert. Hierbei fiel ein dunkelroter, mikrokristalliner Feststoff aus. Wurde dieser in C_6D_6 oder Toluol-d_8 gelöst, waren im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signalsätze zu beobachten. Eines wies eine CAAC^{Me} sowie eine Phenylgruppe pro Cp^{3t} -Einheit auf. Dieser Signalsatz war vielversprechend für das gewünschte B=Al-Mehrfachbindungssystem. Der andere Signalsatz kann Verbindung **35** zugeordnet werden. Innerhalb von 30 Minuten waren bei Raumtemperatur etwa 50 % dieses Produktes zu dem C–H-bindungsaktivierten Produkt **35** sowie freiem $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}(\text{I})$ zerfallen. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur war die nun entfärbte Lösung vollständig in die Zersetzungsprodukte zerfallen (Schema 66).



Schema 66 Dissoziation der Al=B-Mehrfachbindung.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung gelang nur, indem der rote, kristalline Feststoff mit $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem Toluol- d_8 versetzt wurde, die Probe bis zur Messung gekühlt blieb und die Messung schließlich bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wurde. Wurde anstelle der bromierten Spezies $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{PhBCl}_2$ mit drei Äquivalenten $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ umgesetzt, so konnte die Ausbeute gesteigert werden (20 % auf 52 %). Aus einer gesättigten Hexanlösung konnten bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 50).

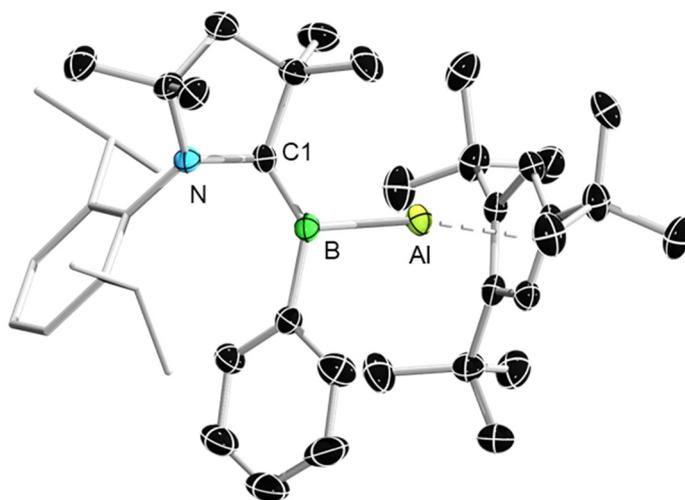


Abb. 50 Festkörperstruktur von **37**. Die Ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Dipp-Gruppe und die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: B–Al 2.069(2), B–C1 1.464(3), C1–N 1.422(2), Al–C^{Cp} 2.198(2)–2.250(2), Al–C^{Cent} 1.867.

Die B–Al-Bindungslänge beträgt 2.069(2) \AA (vgl. **34**: 2.075(2) \AA) und ist damit ebenfalls kürzer als bisher berichtete B–Al-Bindungen. Zwischen der Lewis-Base und dem Borzentrum ist ein verkürzter B–C1-Atomabstand (1.464(3) \AA) im Vergleich zum $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$ (B–C 1.499(2) \AA) zu beobachten. Weiterhin ist eine Aufweitung der C1–N-Bindung (1.422(2) \AA , $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$ 1.355(2) \AA) erkennbar. Dies deutet auf eine starke π -Rückbindung hin. Die Al–C^{Cp*}-Abstände liegen im erwarteten Bereich (Al–C 2.198(2)–2.250(2) \AA ; Al–C^{Cent} 1.867 \AA).

Ein UV-Vis-Spektrum der tiefroten Verbindung **37** in Benzol zeigt eine starke Bande bei 412 nm ($\epsilon = 603\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Abb. 51) mit einer Schulter bei 370 nm. Zudem ist eine schwache Absorptionsbande bei 513 nm ($\epsilon = 77\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) zu sehen. Aufgrund der

begrenzten Stabilität der Verbindung in Lösung, kann nicht exakt bestimmt werden, ob die Signale bei 370 nm sowie 412 nm Verbindung **37**, oder eventuellen Zersetzungsprodukten entsprechen. Weiterhin wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 51) Eine charakteristische IR-Bande für die B=Al-Streckschwingung konnte mittels DFT-Rechnung (ω b97xd/6-31G**, durchgeführt von Dr. LÉGARÉ) nicht bestimmt werden. Um stärkere Aussagen über die UV-Vis und IR-Spektren von B=Al-Mehrfachbindungssystemen treffen zu können, sollen in weiteren Forschungsarbeiten vergleichbare Systeme dargestellt und Vergleichsspektren aufgenommen werden.

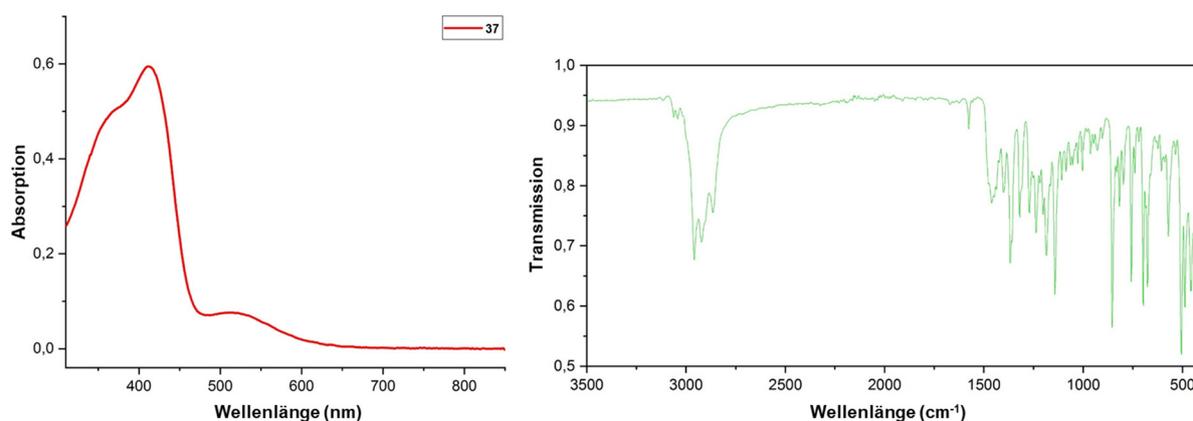


Abb. 51 UV-Vis-Spektren von **37** (Absorptionsmaxima: 427 nm, 397 nm, in Benzol) und IR-Spektrum von **37**.

Um die genaue Bindungssituation zwischen dem B- und dem Al-Atom zu untersuchen, wurden von Dr. LÉGARÉ DFT-Rechnungen (ω b97xd/6-31G**) durchgeführt. Aus den resultierenden Daten lässt sich erkennen, dass π -Elektronendichte zwischen dem B-, Al- und Carbenkohlenstoffatom verteilt ist (Abb. 52). Somit lässt sich die Bindungssituation als 3-Zentren-2-Elektronen- π -Bindung beschreiben.

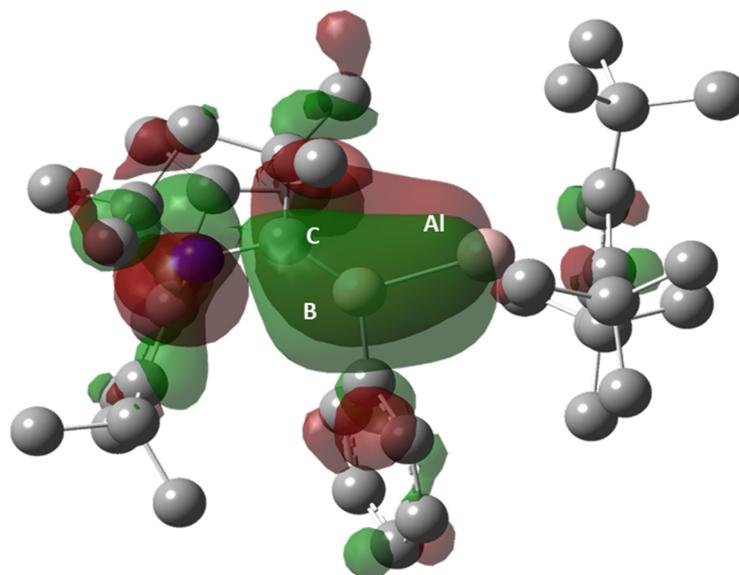
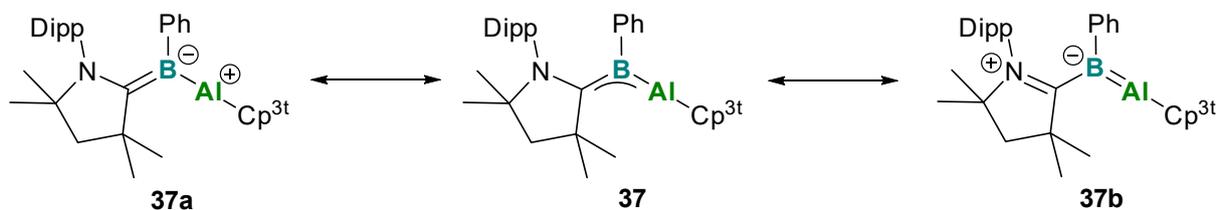


Abb. 52 HOMO der Verbindung **37** berechnet über DFT-Methoden (ω b97xd/6-31G**).

Eine NBO-Analyse deutet daraufhin, dass bei Verbindung **37** eine B=C-Doppelbindung vorliegt, die signifikant über die B=Al-Bindung delokalisiert ist. Weiterhin ist eine Ladungsseparierung zwischen dem Borylenfragment und dem Aluminium-Zentrum vorhanden (B: -0.41 , Al: 1.56). Daher kann die Bindungssituation von Verbindung **37** mit den in Schema 67 beschriebenen Resonanzstrukturen beschrieben werden.

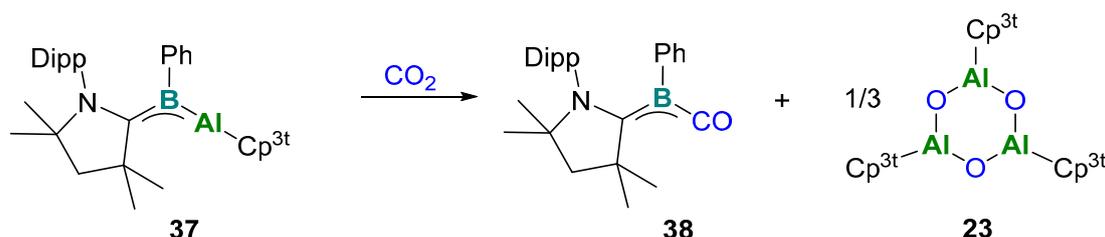


Schema 67 Ausgewählte Resonanzstrukturen von **37**.

Neben den theoretischen und spektroskopischen Untersuchungen sollte als nächstes das Reaktionsverhalten eines B=Al-Mehrfachbindungssystems untersucht werden. Hierbei wurden verschiedene kleine Moleküle mit Verbindung **37** umgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine gekühlte Lösung von **37** zunächst mit I_2 , 2-Butin, CuCl, PhN_3 und H_2 umgesetzt. In jedem Fall äußerte sich eine Reaktion durch eine sofortige Entfärbung der roten Lösung. Bei der Reaktion von CuCl mit **37** wurde die Bildung von elementarem Kupfer beobachtet. PhN_3 reagiert mit **37** unter Gasentwicklung. Verbindung **37** kann aufgrund der Vielzahl an Darstellungsschritten und der sehr aufwendigen Edukte bisher nur

in sehr kleinen Mengen hergestellt werden (bisherige Maximalausbeute: 40 mg aus 95 mg $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$). Daher sind die Folgereaktionen von **37** nur im kleinen Maßstab durchgeführt worden (etwa 10 mg von Verbindung **37**). Da keines der genannten Umsetzungen eine selektive Reaktion aufzeigte, wurde auf eine Vergrößerung des Reaktionsmaßstabes verzichtet. Reaktionsprodukte konnten aufgrund dessen bisher noch nicht isoliert werden. Zukünftige Forschungsarbeiten hierfür sind in Planung.

Wurde aus einer Lösung von **37** die Argonatmosphäre mit N_2 ausgetauscht, kam es zu keiner Reaktion. Nach einem Austausch der N_2 -Atmosphäre mit CO_2 war ein sofortiger Umsatz durch eine Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei -10.9 ppm detektiert. Diese chemische Verschiebung ist mit der von $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurBCO}$ vergleichbar (-13.5 ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet ebenfalls auf $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{PhBCO}$ hin. Über die Natur des Al-Fragmentes konnte zunächst noch keine Aussage getroffen werden, jedoch wurde von einer Oxidation von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ zu Verbindung **23** ausgegangen (Schema 68).



Schema 68 Umsetzung der Al=B-Mehrfachbindung mit CO_2 .

Da diese Daten reproduzierbar waren und es sich um eine selektive Reaktion handelt, wurde der Reaktionsmaßstab vergrößert (40 mg von Verbindung **37**), um genügend Produkt zur weiteren Analyse zu erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen und bei -30°C gelagert. Dabei fielen orangefarbene, nadelartige Einkristalle aus der Lösung aus. Aus den Daten einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Bildung von **38** bestätigt werden (Abb. 53). Nach entfernen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge wurde der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Neben Resten von Verbindung **38**, konnten im ^1H -NMR-Spektrum auch die Signale von $(\text{Cp}^{3t}\text{AlO})_3$ (**23**) nachgewiesen werden (Schema 67).

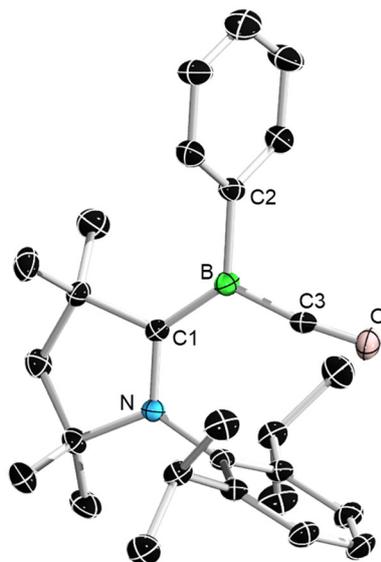


Abb. 53 Festkörperstruktur von **38**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–C1 1.496(2), N–C1 1.358(1), B–C3 1.473(2), C3–O 1.157(1).

Die strukturellen Parameter sind ähnlich zu $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$.^[101] Verbindung **38** deutet aufgrund einer sehr kurzen B–CO Bindung (1.469(2) Å, vgl. $\text{CAAC}^{\text{Ment}} \rightarrow \text{N}(\text{TMS})_2\text{B}(\text{CO})$: 1.529(5) Å)^[102] sowie einer verlängerten C–O-Bindung (1.157(1) Å, vgl. $\text{CAAC}^{\text{Ment}} \rightarrow \text{N}(\text{TMS})_2\text{B}(\text{CO})$: 1.091(3) Å) auf eine sehr starke π -Rückbindung zwischen dem Borylenfragment und dem CO-Liganden. Die CO-Schwingungsbande im IR-Spektrum spricht ebenfalls für eine starke π -Rückbindung (1965 cm^{-1} , Abb. 54).

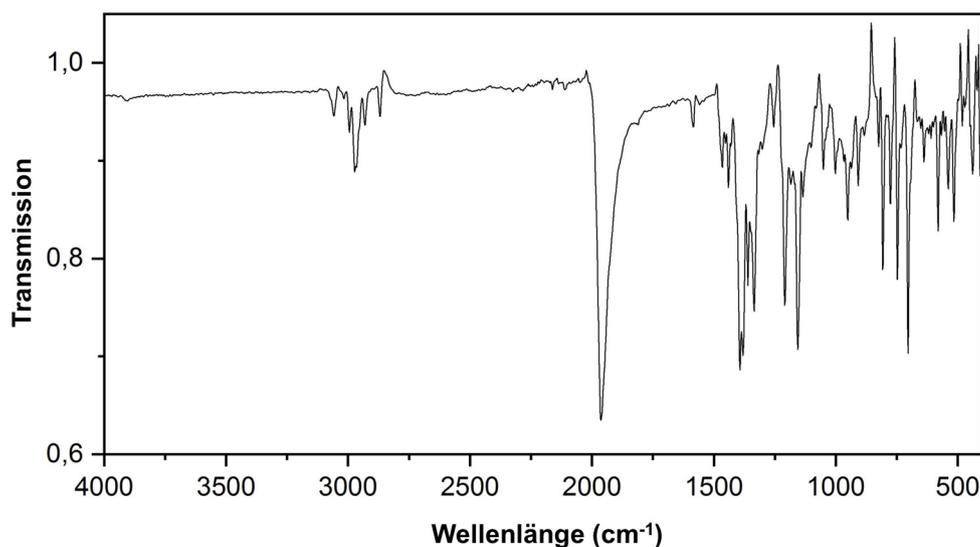


Abb. 54 IR-Spektrum von **38**.

Als nächstes sollte ausgeschlossen werden, dass anstelle von **37** das aufgrund der Zersetzung der B=Al-Mehrfachbindung bei Raumtemperatur entstehende Borylen mit CO₂ reagiert. Hierfür wurde die Reaktion bei -30 °C durchgeführt, da bei dieser Temperatur die B=Al-Bindung unter inerten Bedingungen für mehrere Stunden intakt bleibt. Die Reaktion mit CO₂ war bei -30 °C ebenfalls nach wenigen Minuten vollendet, sodass von einer Reaktivität der B=Al-Mehrfachbindung ausgegangen werden kann. DFT-Rechnungen, ausgeführt von Dr. LÉGARÉ bestätigten ebenfalls eine Anlagerung von CO₂ an eine B=Al-Mehrfachbindung (Abb 55).

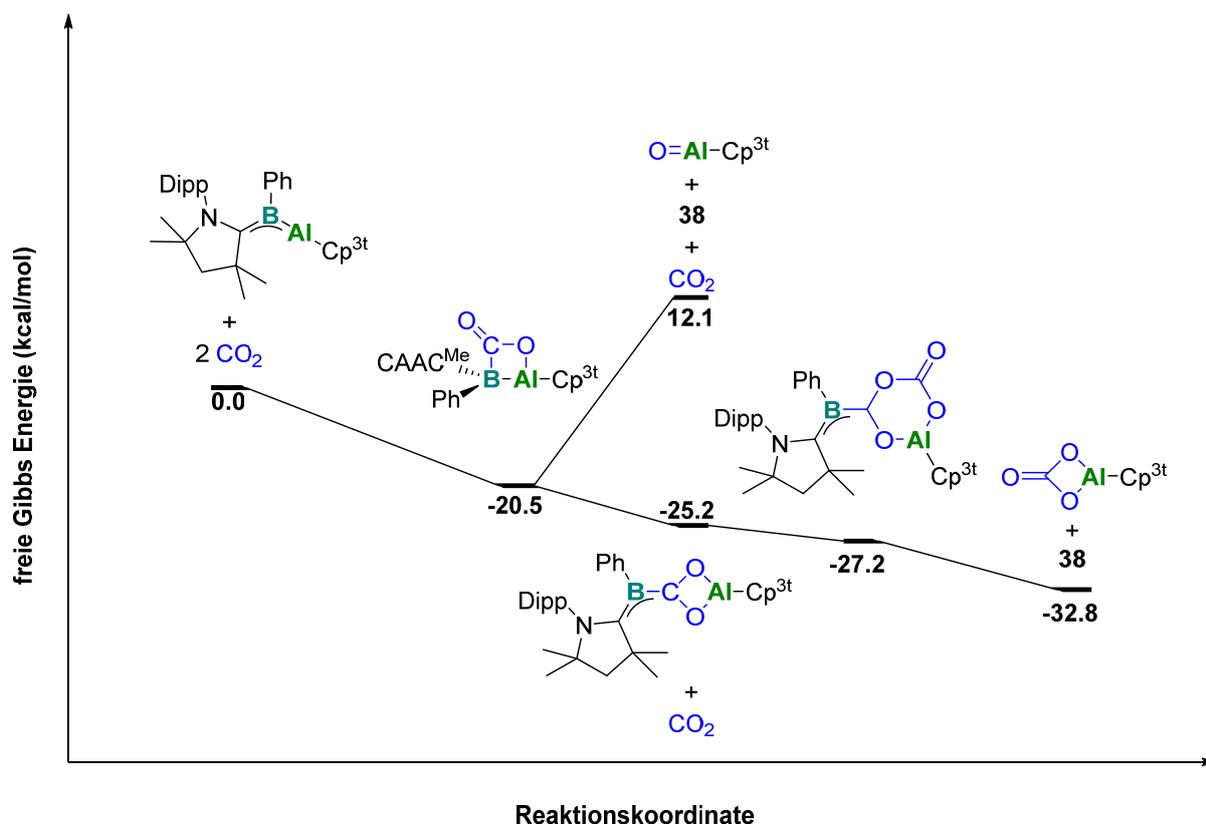


Abb. 55 Über DFT-Methoden berechneter Reaktionsmechanismus von **37** mit CO₂ (ωb97xd/6-31G**).

Über eine [2+2]-Cycloaddition addiert CO₂ zunächst an eine B=Al-Doppelbindung und bildet einen viergliedrigen Al-O-C-B-Heterocyclus. Die Dissoziation zu Verbindung **38** und monomeren Cp^{3t}Al=O ist jedoch thermodynamisch nicht begünstigt. Stattdessen folgt eine Umlagerung, wodurch eine exocyclische B=C-Bindung und ein viergliedriger Al-O-C-O-Heterocyclus erhalten wird. Als nächstes insertiert ein weiteres CO₂ Molekül in den Ring, der zu einem Sechsring erweitert wird. Dieser dissoziiert schließlich zu Verbindung **38**

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

sowie $\text{Cp}^{3t}\text{AlCO}_3$. Über eine Aggregation, verbunden mit CO_2 Abspaltung in einer assoziativen Reaktion, reagiert $\text{Cp}^{3t}\text{AlCO}_3$ zu Verbindung **23**.

Zuletzt sollte die Struktur des C–H-Aktivierungsproduktes **35** aufgeklärt werden. Bei der Zersetzung von **37** konnte **35** zwar NMR-spektroskopisch neben **18** detektiert werden, jedoch konnte **35** nicht von **18** getrennt werden. Eine UV-Bestrahlung von **38** über Nacht führte quantitativ zu Verbindung **35**. Im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum (-7.2 ppm) waren die gleichen Signale detektierbar, wie bei der Dissoziation von **37**. Aus der Reaktionslösung fiel **35** in Form von Einkristallen aus (Abb. 56).

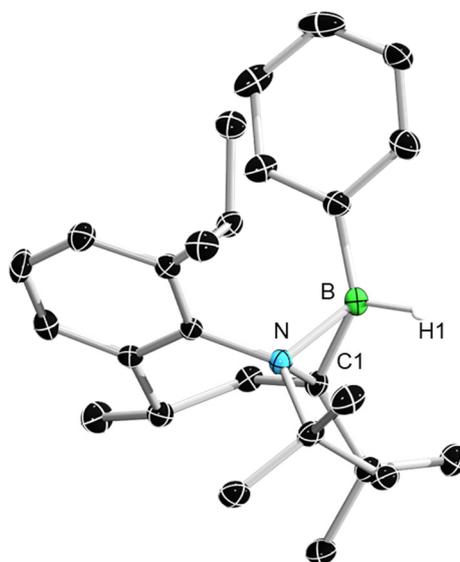
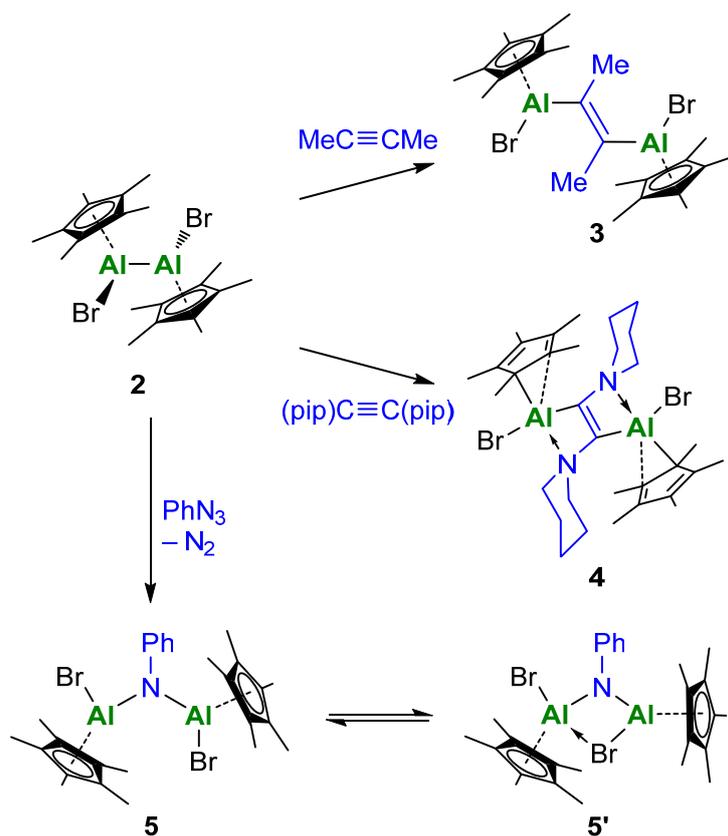


Abb. 56 Festkörperstruktur von **35**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–C1 1.582(2), B–N 1.638(2), N–C1 1.553(1).

In der Festkörperstruktur ist erkennbar, dass eine C–H-Aktivierung einer Methylgruppe des Diisopropylphenylrests am ehemaligen Carbenkohlenstoffzentrum C1 stattgefunden hat. Dabei bildet sich ein B–N–C-Dreiring. Während die B–N-Bindungslänge (1.638(2) Å) auf eine dative B–N-Bindung hinweist, handelt es sich bei B–C1 (1.582(2) Å) ebenso wie bei N–C1 (1.553(1) Å) um eine Einfachbindung.

3. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und der Reaktivität von cyclopentadienylsubstituierten, niedervalenten Aluminiumverbindungen. Zu Beginn der Arbeit stellten sich gängige Alkyl- und Arylreste, auch mit zusätzlicher Koordination einer Lewis-Base am Aluminiumzentrum, als ungeeignet für die Darstellung neuer, niedervalenter Aluminiumverbindungen heraus (s. Kapitel 2.1, Tab. 2). Mit der Einführung einer Cp*-Gruppe hingegen konnte ein neues, bromsubstituiertes Dialan **2** dargestellt, charakterisiert und auf seine Reaktivitäten untersucht werden (Schema 69). Neben 1,2-Dialuminierungen von Alkinen (**3**, **4**) sowie einer Nitreninsertion (**5**), war die Beobachtung einer Lewis-Basen-induzierten Disproportionierung des Dialans **2** (Schema 69) ein entscheidender Schlüsselschritt für den weiteren Verlauf der Arbeit.

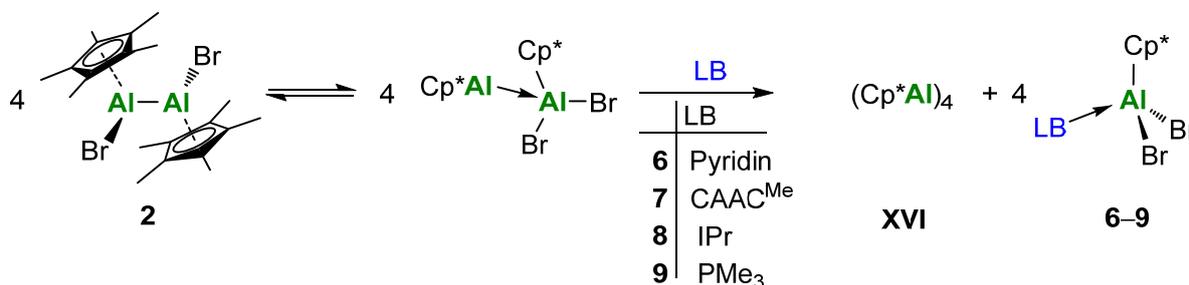


Schema 69 Reaktivitäten des Dialans **2**.

Mittels DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das Dialan **2** in einem Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Al(I)→Al(III)-Addukt steht. Mithilfe einer geeigneten Lewis-Base konnte über eine S_N2-artige Reaktion eine Disproportionierung zu (Cp*Al)₄

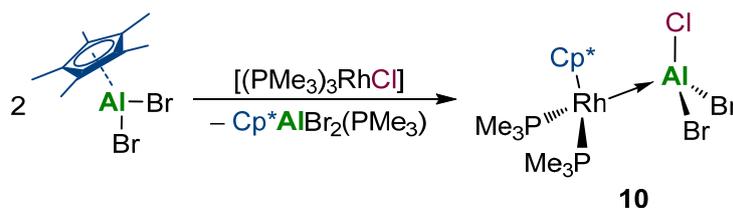
3. ZUSAMMENFASSUNG

und $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ beobachtet werden (Schema 70). Einige Verbindungen des Typs $\text{LB} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ konnten auf einem unabhängigen Weg dargestellt werden, indem Cp^*AlBr_2 mit den Lewis-Basen Pyridin (**6**), CAAC^{Me} (**7**), IPr (**8**), und PMe_3 (**9**) umgesetzt wurde.



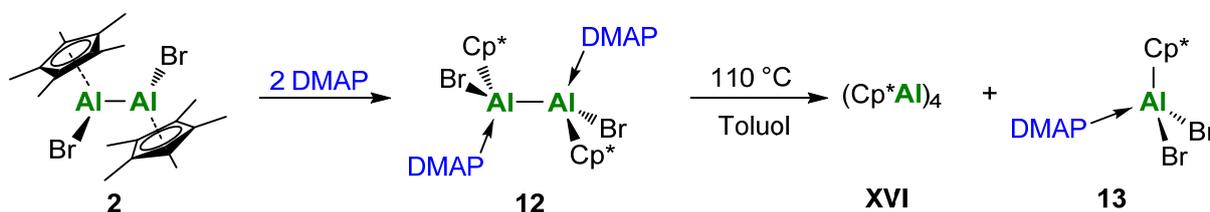
Schema 70 Lewis-Basen-induzierte Disproportionierung des Dialans **2**.

Übergangsmetallzentrierte Lewis-Basen induzierten ebenfalls eine Disproportionierung des Dialans **2** und führten über eine Ligandenaustauschreaktion zur Bildung eines „MOLPs“ (**10**, Schema 71).



Schema 71 Darstellung eines „MOLPs“.

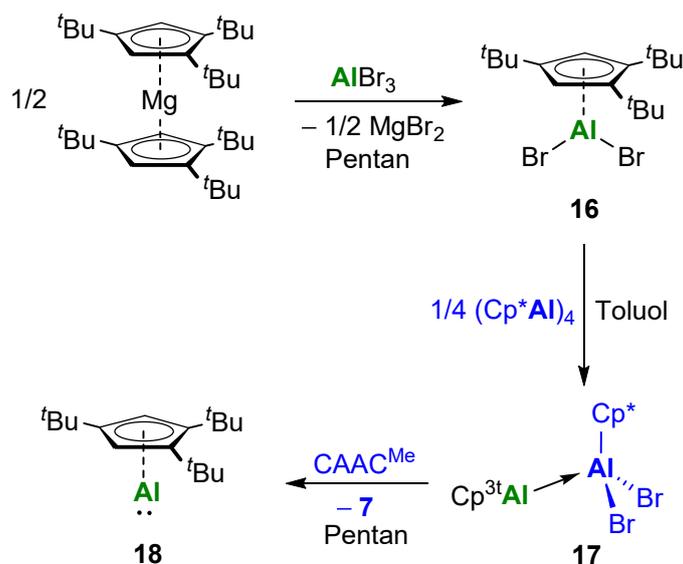
Einzig mit der Lewis-Base DMAP konnte hingegen **2** zu einem Dialan-Bisaddukt (**12**) umgesetzt werden. Dieses Bisaddukt disproportioniert erst bei Temperaturen von $110\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 72).



Schema 72 Darstellung eines Dialan-Bisaddukts sowie die Disproportionierung bei hohen Temperaturen.

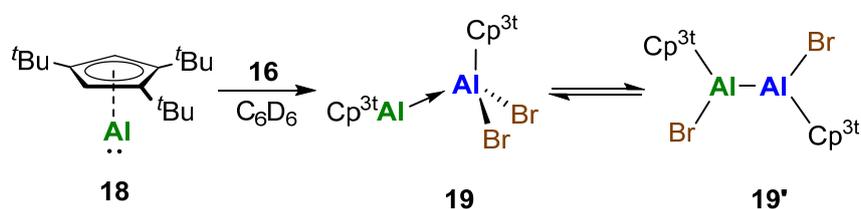
Um eine im Vergleich zu $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ reaktivere Al(I) -Verbindung darzustellen, wurde die Tetramerisierung der $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al(I)}$ -Verbindung durch die Substitution von Cp^* mit $\text{Cp}^{3\text{t}}$ verhindert und eine bei Raumtemperatur monomere Al(I) -Spezies konnte isoliert werden. Die literaturbekannten Darstellungen von $\text{Cp}^*\text{Al(I)}$ (Reduktion von Cp^*AlBr_2 , reduktive

Eliminierung von Cp*H) konnten nicht auf die Darstellung von Cp^{3t}Al(I) übertragen werden. Jedoch konnte nach Reaktion von Cp*Al(I) mit Cp^{3t}AlBr₂ (**16**) ein unsymmetrisches Al(I)→Al(III)-Addukt dargestellt werden (**17**, Schema 73). Nach Umsetzung von **17** mit CAAC^{Me} konnte, ähnlich wie bei der Lewis-Basen-induzierten Disproportionierung des Dialans **2**, die Bildung von Verbindung **7** sowie Cp^{3t}Al(I) (**18**) beobachtet werden (Schema 73).



Schema 73 Darstellung einer monomeren Al(I)-Spezies.

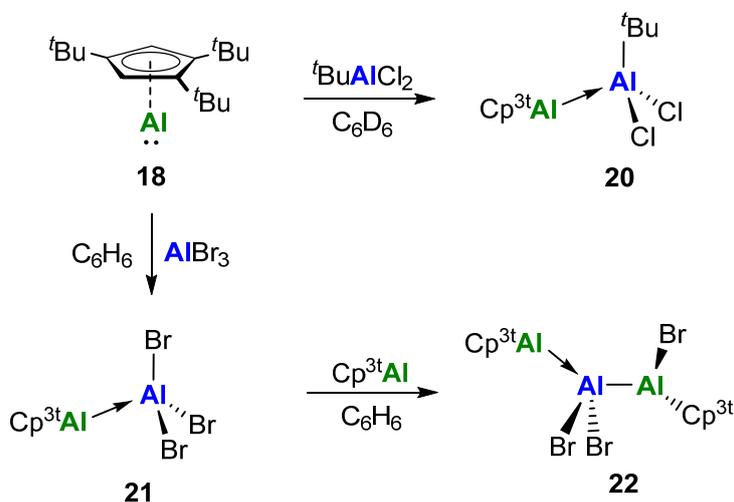
Eine Komproportionierung von Cp^{3t}Al(I) mit Cp^{3t}AlBr₂ erlaubte nähere Einblicke in das Konzept der Valenzisomerisierung zwischen Dialanen und den korrespondierenden Al(I)→Al(III)-Addukten (Schema 74). Erstmals ist es gelungen, beide Spezies derselben Verbindung (**19**, **19'**) experimentell mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse nachzuweisen.



Schema 74 Darstellung eines Al(I)→Al(III)-Adduktes sowie das Gleichgewicht zum Dialan.

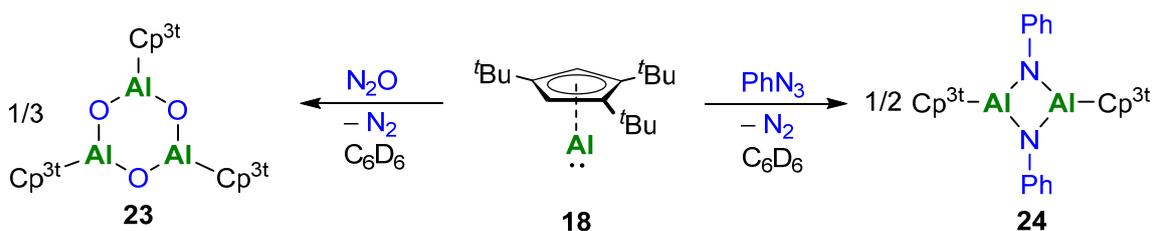
3. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Verbindung **18** mit weiteren Dihalogenalanen wurden keine Redoxreaktionen beobachtet, stattdessen konnten die Al(I)→Al(III)-Addukte **20** und **21** isoliert werden (Schema 75). Nachdem einer Lösung von **21** ein weiteres Äquivalent **18** zugegeben worden war, konnte ein Trialan (**22**) erhalten werden (Schema 75).



Schema 75 Darstellung der Al(I)→Al(III)-Addukte **20** und **21** sowie der Trialuminiumverbindung **22**.

Um das Reaktionsverhalten von Cp*₃Al(I) mit anderen Al(I)-Verbindungen zu vergleichen, wurde **18** mit N₂O und Phenylazid umgesetzt (**23**, **24**). Dabei wurden ähnliche Strukturmuster wie bei den anderen Al(I)-Systemen beobachtet (Schema 76). Hierbei zeichnete sich Cp*₃Al(I), im Gegensatz zu (Cp*Al)₄, durch eine erhöhte Reaktivität aus, was sich vor allem anhand der geringen Reaktionszeiten bemerkbar machte.



Schema 76 Darstellung eines Al₃O₃-Heterocyclus (**23**) sowie eines Al₂N₂-Heterocyclus (**24**).

Reaktionen mit Cp*₃Al(I) zeigten sowohl Adduktbildungen, als auch Redoxreaktionen, weshalb die Umsetzung von Cp*₃Al(I) mit Arylbordihalogenverbindungen untersucht wurde. Hierbei konnte gezeigt werden, dass durch Variation der sterischen bzw. elektronischen Eigenschaften der Borane die Art der B–Al-Bindung determiniert werden kann. So wurde nach Umsetzung von Verbindung **18** mit einem Triarylboran (BCF) ein

Al(I)→B(III)-Addukt dargestellt (**25**, Abb. 57). Die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen Dihalogenboran ((Tp^{*i*Pr})BCl₂) führt zur Ausbildung einer kovalenten Al–B-Bindung (**27**, Abb. 57). Wird der sterische Anspruch am Borzentrum verringert (DurBCl₂), so erfolgt eine Reduktion des Borans zu einem intermediären Borylen, welches in eine C–C-Bindung des Cp^{3t}-Liganden insertiert (**26**, Abb. 57). Weiterhin konnte mit Hilfe von elektronenschiebenden Resten an einem Dihalogenboran ([IMes-BBr₂NMe₂]) das erste B(I)→Al(III)-Addukt dargestellt werden (**29**, Abb. 57). Ohne Abschirmung von Arylsubstituenten am B-Zentrum (BI₃) wird eine Ligandenaustauschreaktion beobachtet, was die Isolierung eines weiteren B(I)→Al(III)-Addukt erlaubte (**30**, Abb. 57). Zudem ist die Reduktion eines Borols sowie dessen η⁵-Koordination an das Al-Zentrum möglich (**31**, Abb. 57).

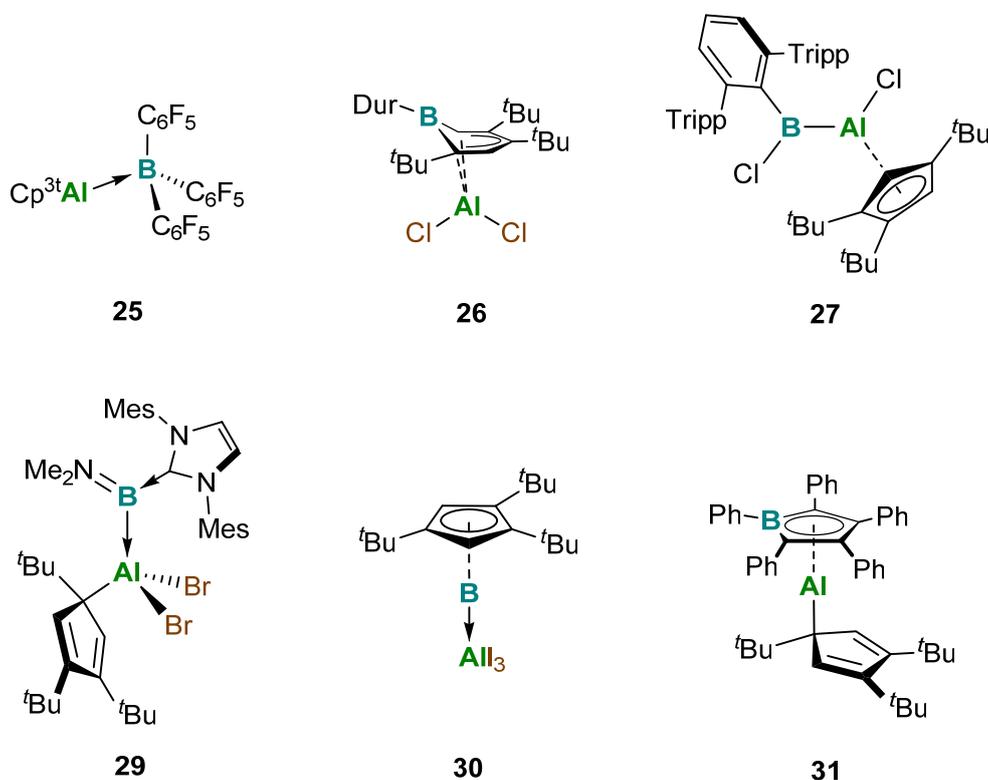
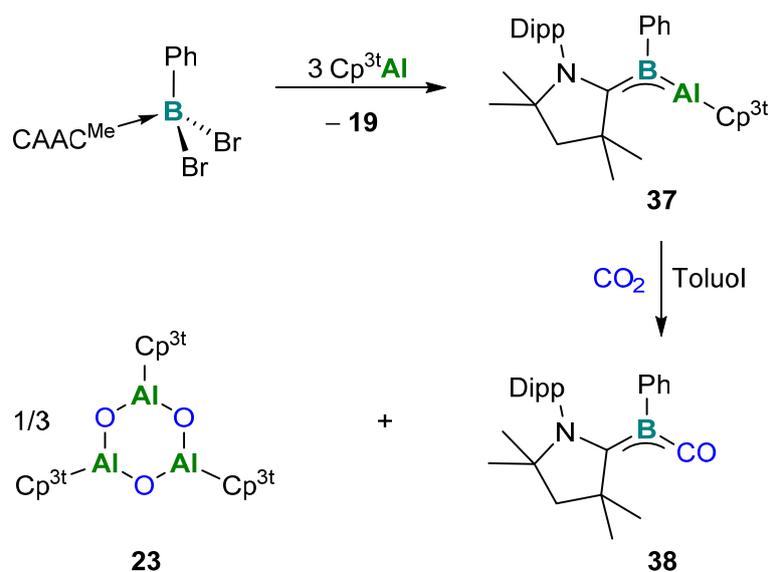


Abb. 57 Verschiedene, durch Umsetzung von Cp^{3t}Al(I) mit B(III)-Verbindungen erhaltene B–Al-Spezies.

Die Flexibilität von Cp^{3t}Al-Verbindungen bezüglich der Oxidationsstufen ermöglichte die Darstellung der ersten B=Al-Mehrfachbindung (**37**). Der Schlüsselschritt hierbei war die Umsetzung von drei Äquivalenten Cp^{3t}Al(I) mit (CAAC^{Me})PhBX₂ (X = Cl, Br), wobei Cp^{3t}Al(I) als Reduktionsmittel fungiert und an das dabei entstehende Borylen sowie an

3. ZUSAMMENFASSUNG

$\text{Cp}^{3t}\text{AlX}_2$ koordiniert (Schema 77). Eine erste Reaktivität gegenüber CO_2 konnte vollständig untersucht werden und führte zu Verbindung **38** sowie Verbindung **23** (Schema 77). DFT-Rechnungen postulieren, dass der Reaktionsmechanismus über eine [2+2]-Cycloaddition stattfindet. Weitere Reaktivitätsstudien gegenüber kleinen Molekülen sind Teil künftiger Forschungsarbeiten. Zudem soll der Phenylrest durch andere Arylreste, bzw. CAAC^{Me} durch andere Lewis-Basen substituiert werden.



Schema 77 Darstellung einer Verbindung mit $\text{Al}=\text{B}$ -Mehrfachbindung (**37**) sowie dessen Reaktivität gegenüber CO_2 .

Hinweise für aluminylsubstituierte Silylene konnten mit der Isolierung von Verbindung **32** aus der Reaktion von **18** mit einem Amidinosilylen gezeigt werden (Abb. 58). Verbindung **33** deutet auf eine mögliche $\text{Al}=\text{Si}$ -Mehrfachbindung als Zwischenstufe hin (Abb. 58). Umsetzungen von Verbindung **18** mit anderen Silylenvarianten könnten hierbei zur Isolierung einer stabilen $\text{Si}=\text{Al}$ -Spezies führen, was ebenfalls in künftigen Forschungsarbeiten näher untersucht werden soll.

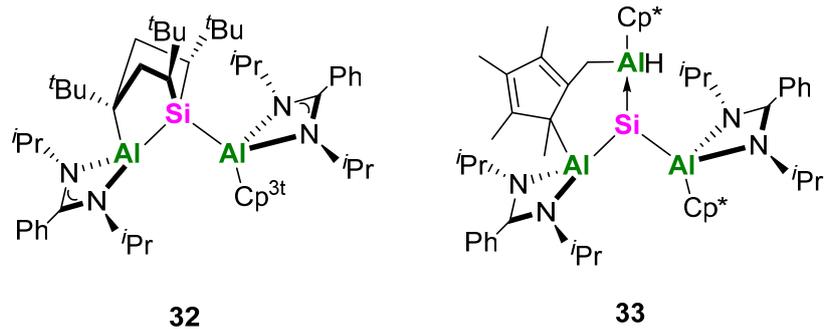
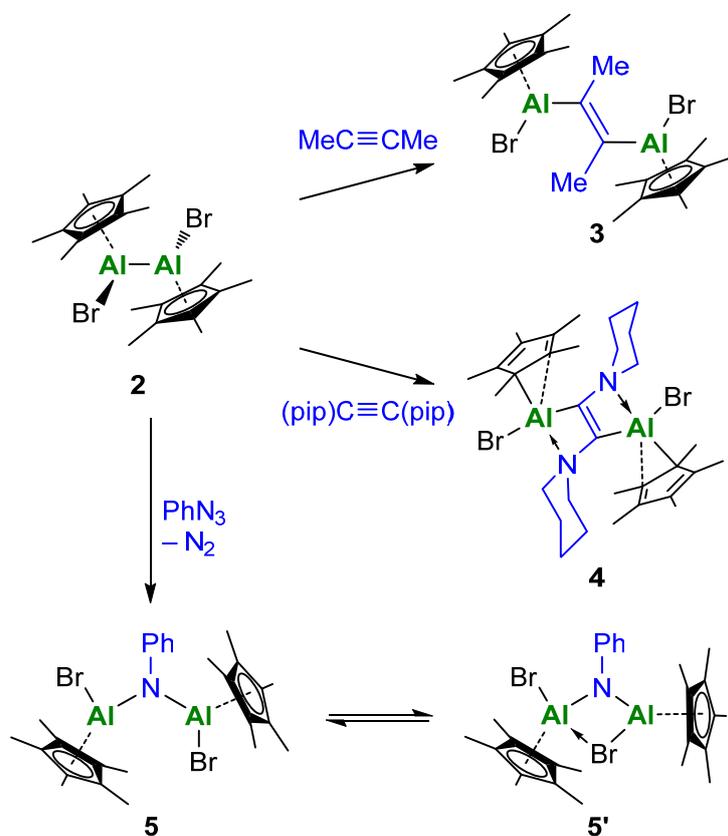


Abb. 58 Verbindungen, die auf ein aluminylsubstituiertes Silylen (**32**) sowie auf eine Al=Si Mehrfachbindung (**33**) hinweisen.

4. Summary

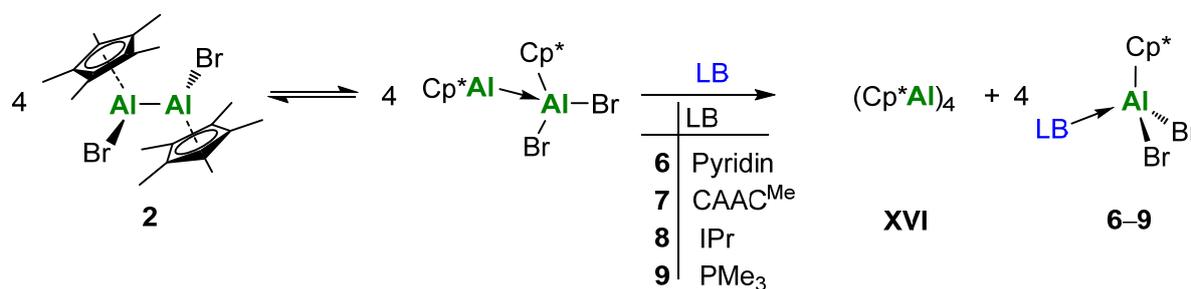
Within this work, the synthesis and reactivity of cyclopentadienyl substituted, low valent aluminium complexes was investigated. Initial experiments demonstrated that alkyl and aryl groups tend to be unsuitable for stabilization of low valent aluminium compounds, even if the Al-center is further stabilized by coordination of a Lewis base. However, introduction of a Cp*-group allowed the synthesis of a new dibromodialane **2**. The reactivity of compound **2** includes 1,2-dialumination of alkynes, nitrene insertion into the Al–Al-Bond (scheme 1), and Lewis base induced disproportionation of dialane **2** (scheme 1). This latter reactivity was crucial for the further course of this work.



Scheme 1 Reactivity of Dialane **2**.

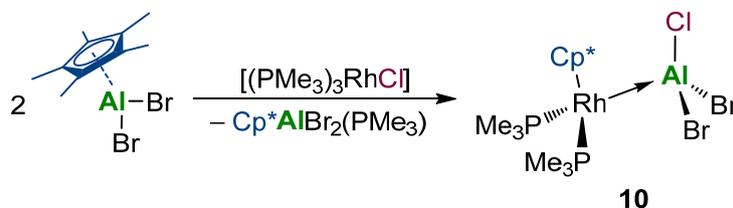
DFT calculations revealed an equilibrium between dialane **2** and the corresponding Al(I)→Al(III) valence isomer. Addition of a suitable Lewis base (LB) to a solution of **2** led to a S_N2 displacement via the donor-acceptor isomer (scheme 2). After that, disproportionation of **2** into (Cp*Al)₄ and LB→Cp*AlBr₂ was observed. Some of the LB→Cp*AlBr₂

compounds were also synthesized independently by reaction of the Lewis bases pyridine (**6**), CAAC^{Me} (**7**), IPr (**8**), und PMe₃ (**9**) with Cp*AlBr₂.



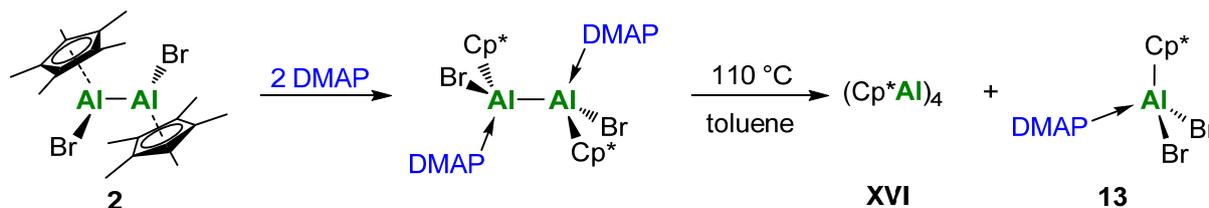
Scheme 2 Lewis base induced disproportionation of dialane **2**.

In a similar vein, transition metal centered Lewis bases induced a disproportionation of dialane **2** with a concurrent ligand exchange reaction, yielding a “MOLP” (**10**, scheme 3).



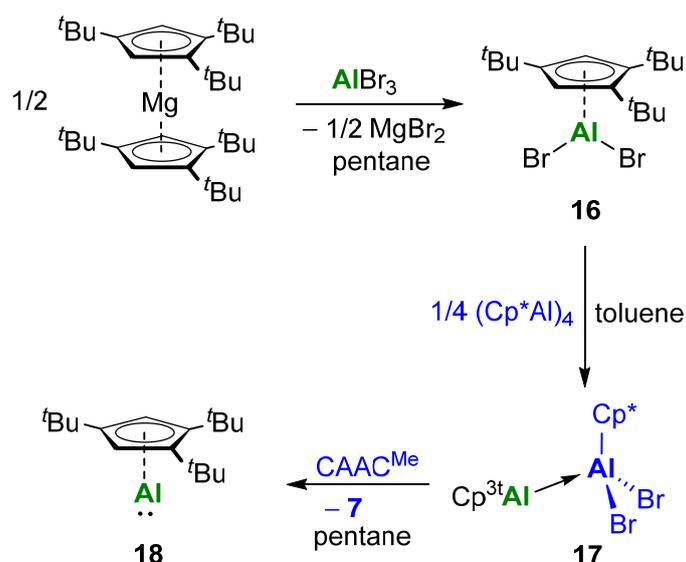
Scheme 3 Synthesis of a “MOLP”.

Only the Lewis base DMAP allowed the isolation of a double adduct of the dialane **2**, which does not disproportionate at temperatures below 110 °C (scheme 4).



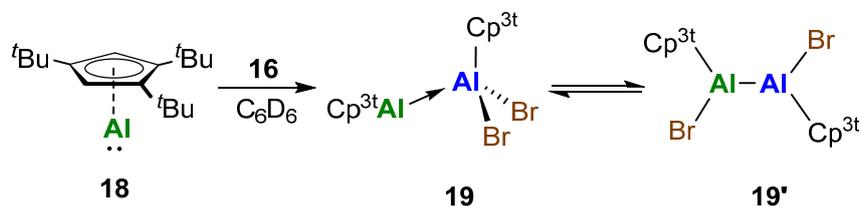
Scheme 4 Synthesis of a dialane bisadduct and its disproportionation at 110 °C.

In order to synthesize a more reactive Al(I)-compound than (Cp*Al)₄, tetramerization was prevented by substitution of Cp* with the more sterically encumbered Cp^{3t}. However, the literature known synthetic methods for preparation of Cp*Al(I) (reduction of Cp*AlBr₂, reductive elimination of Cp*H) could not be applied to the synthesis of Cp^{3t}Al(I). Nevertheless, comproportionation of Cp*Al(I) and Cp^{3t}AlBr₂ (**16**) led to the formation of an asymmetric Al(I)→Al(III) adduct **17**, which upon subsequent reaction with CAAC^{Me} led to the formation of **7** and monomeric Cp^{3t}Al(I) (**18**) (scheme 5).



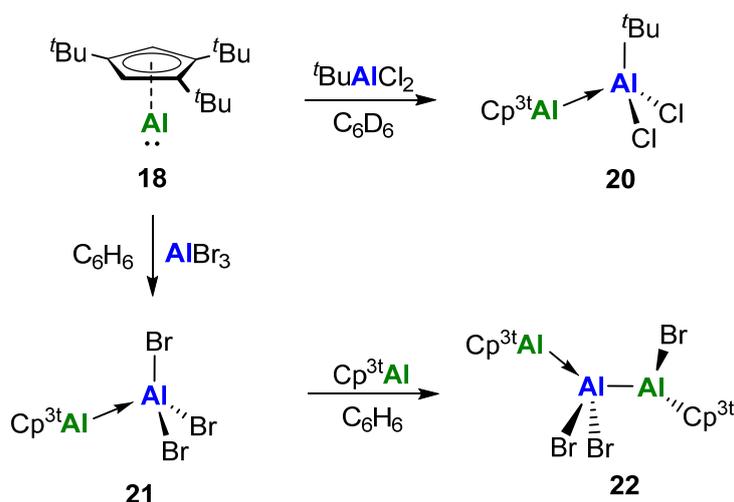
Scheme 5 Synthesis of a monomeric Al(I)-Species.

Comproportionation of $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ and $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ allowed further insights into the concept of valence isomerism (scheme 6). For the first time, a dialane as well as the corresponding Al(I)→Al(III) adduct of the same system could be isolated and structurally characterized (**19**, **19'**).



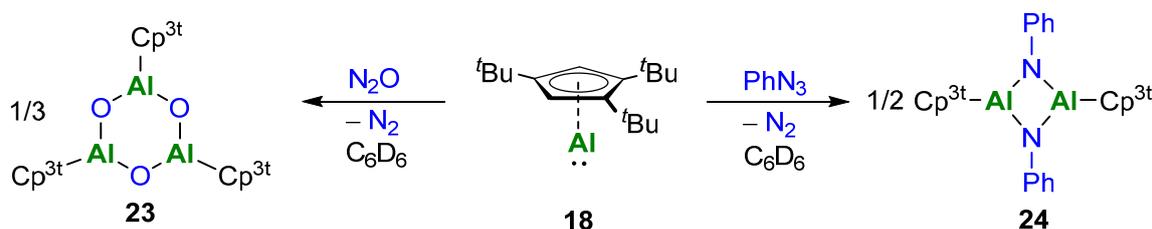
Scheme 6 Synthesis of an Al(I)/Al(III) adduct and the equilibrium to a dialane.

Reaction of compound **18** with other dihaloalanes did not give rise to redox reactions, but formation of Al(I)→Al(III) adducts **20** and **21** (scheme 7). Further addition of another equivalent **18** to a solution of **21** resulted in the trialane **22** (scheme 7).



Scheme 7 Synthesis of the Al(I)/Al(III) adducts **20** and **21**, as well as the trialane **22**.

For comparison of the reactivity of $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ with other Al(I)-compounds, **18** was reacted with N_2O and phenylazide, obtaining structures (**23**, **24**) that are similar to those obtained in analogous reactions with other Al(I)-systems (scheme 8). In contrast to $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$, $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ is distinguished by its higher reactivity.



Scheme 8 Synthesis of a Al_3O_3 -heterocycle (**23**) and a Al_2N_2 -heterocycle (**24**).

$\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ demonstrated reactivity with main-group compounds both via the formation of adducts and as a reducing reagent, hence, the reaction of **18** with aryldihaloboranes was investigated. Varying the steric and electronic nature of the borane allowed isolation of B-Al species in a number of different oxidation states and molecular arrangements. Reaction of **18** with a triarylborane (BCF) a simple Al(I)→B(III) adduct **25** was obtained (fig. 1). When reacted with a bulky aryldihaloborane ($(\text{Tp}^{i\text{Pr}})\text{BCl}_2$), oxidative addition of the B-Cl-bond led to compound **27**, featuring a covalent Al-B-bond (fig. 1). Upon reduction of the steric bulk (DurBCl_2), reduction of the borane with $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ to an intermediate borylene was observed, which inserts into a C-C-bond of the Cp^{3t} -ligand (**26**, fig. 1). With the more electron-rich NHC-dihaloaminoborane ($[\text{IMes-BBr}_2\text{NMe}_2]$), the first example of an

4. SUMMARY

B(I)→Al(III) adduct was isolated (**29**, fig. 1). Without any steric shielding at the boron center (BI₃), a ligand exchange reaction was observed (**30**, fig. 1) resulting in another example of a B(I)→Al(III) complex. Moreover, reduction of a borole and consequent η^5 -coordination at the Al-center is also possible (**31**, fig. 1).

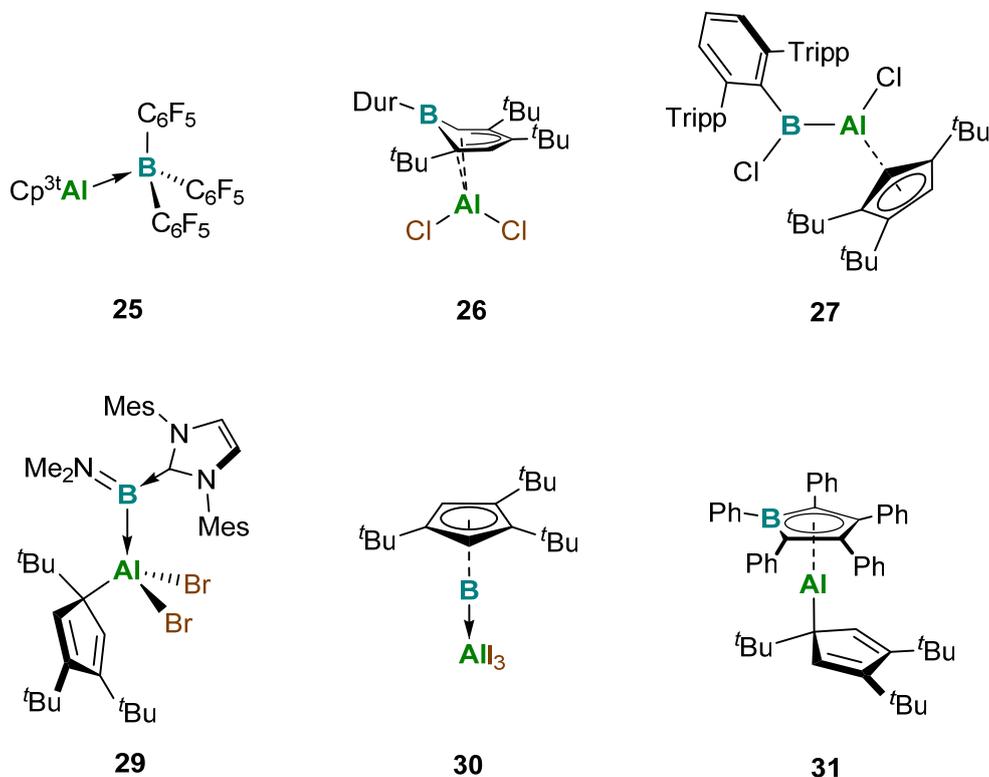
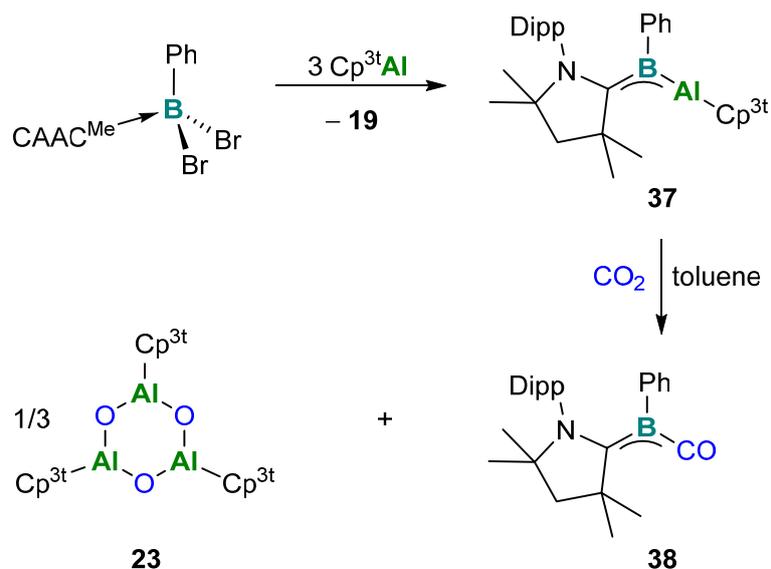


Fig. 1 Different types of B–Al-complexes, obtained by addition of Cp^{3t}Al(I) and B(III)-compounds.

Finally, the oxidative flexibility of Cp^{3t}Al-complexes has enabled the synthesis of the first example of a B–Al multiple bond (**37**). The key step in the preparation of **37** is the reaction of three equivalents of **18** with (CAAC^{Me})PhBX₂ (X = Cl, Br), where Cp^{3t}Al(I) acts as a reducing agent and coordinates both to the resulting borylene and the Cp^{3t}AlX₂ byproduct (scheme 9). Reacting **37** with CO₂ results in compounds **38** and **23** (scheme 9), which is postulated and computationally supported to proceed through a [2+2] reaction mechanism. Further reactivity, especially toward the activation of small molecules, are part of future work. Moreover, the phenyl group should be substituted by other aryl groups, as well as the CAAC^{Me} by other Lewis bases.



Scheme 9 Synthesis of a compound with a Al=B multiple bond (**37**) and the reactivity with CO₂.

Hints for the *in situ* generation of an aluminyl substituted silylene were obtained in the isolation of compound **32** (fig. 2) from a reaction of **18** and an amidinato silylene. Compound **33** suggests a compound with an Al=Si multiple bond as an intermediate (fig. 2). Reactions of **18** with other silylene variations could lead to the isolation of a stable Al=Si species, which will be investigated in future.

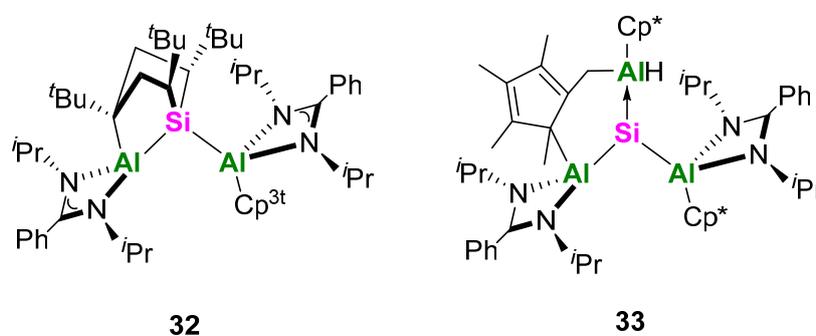


Fig. 2 Compounds that indicate an aluminyl substituted silylene (**32**) as well as a Al=Si multiple bond (**33**).

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten, wenn nicht anders angegeben, unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) und Verwendung der gängigen Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre getrocknet (Benzol und Toluol über Natrium, Hexan und Pentan über eine NaK_{2.8}-Legierung, Dichlormethan über P₂O₅, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon), anschließend destilliert und über Molekularsieb unter Argon gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast, über Molekularsieb getrocknet und unter Argon gelagert.

5.2 Analytische Methoden

Alle NMR-spektroskopischen Messungen wurden entweder auf einem Bruker Avance 400-Spektrometer (¹H: 400.1 MHz, ¹¹B: 128.4 MHz, ¹³C{¹H}: 100.6 MHz, ¹⁹F{¹H}: 376.5 MHz, ²⁷Al: 104.3 MHz, ³¹P{¹H}: 162.0 MHz) oder Avance I 500 Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹¹B: 160.5 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz) durchgeführt. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren wurden bezüglich externem Trimethylsilan *via* Restprotonen im Solvens (¹H) oder dem Solvens selbst (¹³C{¹H}) kalibriert. Die ¹¹B-, ¹⁹F{¹H} und ²⁷Al-NMR-Spektren wurden durch externes BF₃·OEt₂, Cl₃CF, Al(NO₃)₃, bzw. 85% H₃PO₄ kalibriert.

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

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

UV/Vis-Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Glovebox in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer aufgenommen.

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

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst,^[103] mit dem *ShelXLSoftware-Paket* verfeinert^[104] und durch Fouriertechniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kap. 6.2 entnommen werden.

5.3 Ausgangsverbindungen

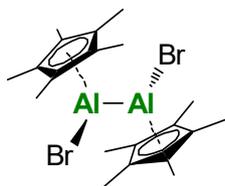
AlBr₃ wurde käuflich erworben und durch Sublimation bei vermindertem Druck gereinigt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt: Cp*AlBr₂,^[88] CAAC^{Me},^[105] IPr,^[106] (Cp*Al)₄,^[17b] *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaborolyllithium (**LXXXI**),^[34] Cp^{3tH},^[86] Cp^{3t2Mg},^[87] *t*BuAlCl₂,^[107] Cp*AlI₂,^[88] **32**.^[100]

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt und von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt: KC₈, 1,2-Bis(piperidyl)acetylen, [RhPMe₃Cl], Dilithium-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamid, (C₆F₅)₃B, DurBCl₂, PhBCl₂, Tp^{iPr}BCl₂, [(IMes)BBr₂(NMe₂)], Ph₅C₄B, Bis(Amidinato)silylen.

Alle hier nicht aufgeführten Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gegebenen Qualität eingesetzt.

5.4 Synthesen und Charakterisierungen

5.4.1 Cp*Al-Verbindungen

Darstellung von $[\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)]_2$ (**2**)

Cp^*AlBr_2 (2.00 g, 6.21 mmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und KC_8 (0.840 g, 6.21 mmol) wurde dazugegeben. Die Suspension wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine Filterkanüle filtriert. Der Rückstand wurde mit Benzol (2 x 3 mL) nachge-

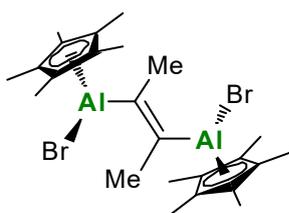
waschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde bei vermindertem Druck entfernt, wobei ein beiger Feststoff erhalten wurde (**2**, 960 mg, 1.98 mmol, 64 %). Aus einer konzentrierten Toluollösung können in der Kälte Kristalle gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.85$ (s, 15 H, C_5Me_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 116.5$ (C_5Me_5), 11.0 (C_5Me_5) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -11$ (br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{Br}_2$: C 49.61; H, 6.24; gefunden (%): C 49.77, H 6.36.

Darstellung von $E\text{-}[\text{C}_2\text{Me}_2\{\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}_2]$ (**3**)

Das Dialan **2** (250 mg, 0.520 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst und 2-Butin (0.2 mL) im Überschuss zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Tage gerührt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges 2-Butin bei vermindertem Druck entfernt, wo-

bei ein farbloser Feststoff erhalten wurde (150 mg, 0.280 mmol, 54 %). Farblose Kristalle konnten durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **3** erhalten werden.

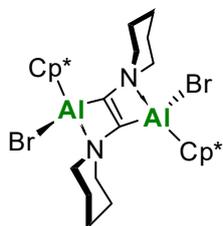
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.83$ (s, 15 H, C_5Me_5), 1.76 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): 152 ($\text{C}=\text{C}$), 116 (C_5Me_5), 30.4 (CH_3CCCH_3), 10.6 (C_5Me_5) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -18$ (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{24}H_{36}Al_2Br_2$: C 53.55, H 6.74; Anal. gefunden: C 52.69, H 6.61;

Darstellung von $E-[C_2pip_2\{AlBr(\eta^2-Cp^*)\}_2]$ (**4**)



Das Dialan **2** (30 mg, 0.062 mmol) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und 1,2-Bis(piperidyl)acetylen (12 mg, 0.062 mmol) zugegeben. Die Lösung färbte sich tief gelb. Innerhalb von 12 Stunden fielen farblose Kristalle aus der Reaktionslösung aus. Diese wurden mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei kristallines **4** erhalten werden konnte (32 mg, 0.047 mmol, 76 %).

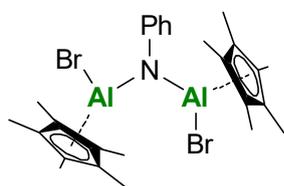
1H -NMR (500.1 MHz C_6D_6): δ = 2.94-2.78 (m, 2H, axial 2,6- NC_5H_{10}), 2.53-2.32 (m, 2H, equatorial 2,6- NC_5H_{10}), 1.95 (s, 9H, C_5Me_5), 1.94 (s, 6H, C_5Me_5) 1.56-1.31 (m, 4H, 3,5- NC_5H_{10}), 1.22-1.15 (m, 2H, 4- NC_5H_{10}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 153.0 (C_q), 119.1 (C_5Me_5), 118.8 (C_5Me_5), 57.0 (2,6- NC_5H_{10}), 56.9 (2,6- NC_5H_{10}) 57.0 (2,6- NC_5H_{10}) 25.3 (3,5- NC_5H_{10}), 25.0 (3,5- NC_5H_{10}), 23.2 (4- NC_5H_{10}), 12.5 (C_5Me_5), 12.4 (C_5Me_5) ppm.

^{27}Al -NMR (104.3 MHz, C_6D_6): 121 ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[C_{32}H_{50}Al_2Br_2N_2] = 676.1946$; gefunden: 676.1946; berechnet für $[C_{22}H_{35}Al_2Br_2N_2 (C_{32}H_{50}Al_2Br_2N_2 - Cp^*)] = 541.0774$; gefunden: 541.0772; berechnet für $[C_{22}H_{36}AlBrN_2 (C_{32}H_{50}Al_2Br_2N_2 - Cp^*AlBr)] = 434.1874$; gefunden: 434.1872.

Darstellung von $[PhN\{AlBr(\eta^5-Cp^*)\}_2]$ (**5**)



Das Dialan **2** (0.25 g, 0.51 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst und Phenylazid (61 mg, 0.51 mmol) bei $-78^\circ C$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam aufgetaut, wobei eine Orangefärbung und eine starke Gasentwicklung, bedingt durch die Bildung von N_2 , beobachtet wurde. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, wodurch ein beiger Feststoff isoliert werden konnte (0.18 g, 0.30 mmol, 61 %). Farblose Kristalle konnten durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **5** erhalten werden.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

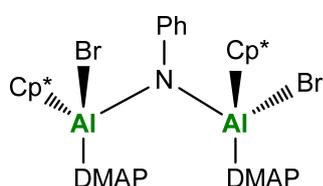
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.09\text{-}7.05$ (m, 2 H, C_6H_5), 6.99-6.97 (m, 2 H, C_6H_5), 6.90-6.86 (m, 1 H, C_6H_5), 1.74 (s, 30 H, C_5Me_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 153$ (CN), 128.9 (C_6H_5), 128.5 (C_6H_5), 121 (C_6H_5), 116 (C_5Me_5), 11 (C_5Me_5) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -21$ ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{Al}_2\text{N}_1\text{Br}_2] = 575.0741$; gefunden: 575.0742.

Umsetzung von $[\text{PhN}\{\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}_2]$ mit DMAP (**5-DMAP**)

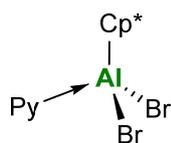


Einer gesättigten Lösung von **5** (15 mg, 0.030 mmol) in Toluol wurde eine Lösung aus DMAP (7.3 mg, 0.060 mmol) in Toluol zugegeben. Am nächsten Tag konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**5-DMAP**, 15 mg, 0.020 mmol, 67 %). Aufgrund der geringen Löslichkeit in Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel sowie Zersetzung in halogeniertem Lösungsmittel oder THF konnten keine NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt werden.

Allgemeine Umsetzung von $[\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)]_2$ mit Lewisbasen (LB) zu $\text{LB}\rightarrow\text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ (LB = Pyridin (**6**), CAAC^{Me} (**7**), IPr (**8**), PMe_3 (**9**))

Das Dialan **2** (30 mg, 0.062 mmol) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und eine entsprechende LB (0.12 mmol) wurden zugegeben. Mittels $^1\text{H-NMR}$ und $^{27}\text{Al-NMR}$ Spektroskopie konnte die Bildung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ sowie $\text{LB}\rightarrow\text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ beobachtet werden.

Alternative Darstellung von **6**



Cp^*AlBr_2 (0.20 g, 0.62 mmol) wurde in Toluol (5 mL) gelöst und ein Überschuss an Pyridin zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich gelb und ein gelber Feststoff fiel aus. Die Suspension rührte eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Pyridin bei vermindertem Druck entfernt. Im Rückstand befand sich ein gelber Feststoff. Nach

Waschen mit Pentan (2 x 2 mL) wurde **6** erhalten (0.21 g, 0.53 mmol, 85 %). Aus einer gesättigten Toluollösung von **6** können gelbe Kristalle gewonnen werden.

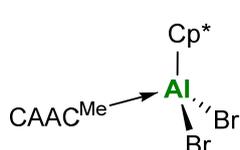
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.85$ (br s, 1 H, py), 8.21 (br s, 2 H, py), 6.18 (br s, 2 H, py), 1.78 (s, 15 H, C_5Me_5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 147$ (py), 141 (py), 124 (py), 119 (C_5Me_5), 11.9 (C_5Me_5) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 77$ (s) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Al}_1\text{Br}_2\text{N}_1] = 400.9752$; gefunden: 400.9743.

Alternative Darstellung von **7**



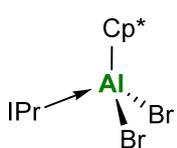
Cp^*AlBr_2 (0.10 g, 0.31 mmol) wurde in Toluol (3 mL) gelöst und eine Lösung von CAAC^{Me} (0.087 g, 0.31 mmol) in Toluol (2 mL) wurde zugegeben. Die Lösung färbte sich dabei sofort gelb. Nach zwölf Stunden fielen gelbe Kristalle aus der Reaktionsmischung aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle mit Pentan (2 x 1 mL) gewaschen, wodurch **7** erhalten werden konnte (0.14 g, 0.23 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04$ (s, 1 H, C_6H_3), 7.02 (s, 2 H, C_6H_3), 2.64 (br s, 2 H, CHMe_2), 2.08 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.49 (s, 6 H, NCMe_2), 1.27 (s, 2 H, CCH_2C), 1.18 (s, 6 H, CCMe_2C), 1.04 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 6 H, CHMe_2), 0.82 (s, 6 H, CHMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.4$ (Ar), 134.6 (Ar), 130.5 (Ar), 125.9 (Ar), 121.8 (C_5Me_5), 83.9 (NCMe_2), 56.2 (CCMe_2C), 51.0 (CCH_2C), 29.2 ($\text{C}(\text{Me})_2$), 27.9 (CHMe_2), 27.0 ($\text{C}(\text{Me})_2$), 13.7 (C_5Me_5) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im $^{27}\text{Al-NMR}$ detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{AlBr}_2\text{N}$: C 59.31, H 7.63, N 2.31; gefunden (%): C 59.21, H 7.66, N 2.30.

Alternative Darstellung von **8**

Cp*AlBr₂ (0.20 g, 0.62 mmol) wurde in Toluol (5 mL) gelöst und eine Lösung von IPr (0.095 g, 0.62 mmol) in Toluol (2 mL) wurde tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich rot, wurde für zehn Minuten

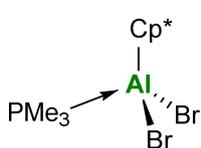
gerührt und anschließend über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dabei fielen farblose Kristalle aus. Durch Abdekantieren des Lösungsmittels wurden die Kristalle isoliert und mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen, wodurch **8** erhalten werden konnte (0.18 g, 0.37 mmol, 60 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 6.09$ (s, 2 H, NC₂H₂N), 5.23 (sept, ²J_{H,H} = 6.6 Hz, 2 H, CHMe₂), 2.02 (s, 15 H, C₅Me₅), 1.02 (d, ²J_{H,H} = 6.6 Hz, 12 H, CHMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 119.6$ (NC₂H₂N), 118.0 (C₅Me₅), 52.2 (CHMe₂), 23.9 (CHMe₂), 12.9 (C₅Me₅) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 106$ (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₉H₃₁AlBr₂N₂: C 48.12, H 6.59, N 5.91; gefunden (%): C 47.87, H 6.61, N 5.84.

Alternative Darstellung von **9**

Cp*AlBr₂ (0.20 g, 0.62 mmol) wurde in Hexan (5 mL) suspendiert und ein Überschuss einer von PMe₃-Lösung (4.0 mL, 0.32 M in Hexan, 1.3 mmol) wurde tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine

Stunde gerührt und anschließend wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges PMe₃ bei vermindertem Druck entfernt, wodurch **9** als farbloser Feststoff isoliert werden konnte (0.21 g, 0.53 mmol, 85 %). Das Produkt kann aus heißem Hexan umkristallisiert werden, um farblose Kristalle zu erhalten.

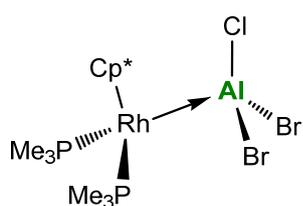
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.94$ (s, 15 H, C₅Me₅), 0.63 (br s, 9 H, PMe₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 118.7$ (C₅Me₅), 12.3 (C₅Me₅), 9.4 (br m, PMe₃) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 48$ (br s) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -41$ (br m) ppm.

LIFDI-MS (*m/z*) berechnet für [C₁₃H₂₄AlBr₂P₁] = 397.9772; gefunden: 397.9772.

Umsetzung von **2** mit $[\text{PMe}_3\text{RhCl}]$ (**10**)

2 (0.030 g, 0.062 mmol) wurde in Toluol (1 mL) gelöst und $[(\text{PMe}_3)_3\text{RhCl}]$ (0.046 g, 0.12 mmol) wurde zugegeben. Mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum konnte die Bildung von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ beobachtet werden. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse fielen aus der Reaktionslösung und die Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{AlBr}_2\text{Cl})]$ (**11**) konnte gezeigt werden.

Alternative Darstellung von **10**

Cp^*AlBr_2 (0.10 g, 0.31 mmol) wurde in Toluol (3 mL) gelöst und mit einer Lösung von $[(\text{PMe}_3)_3\text{RhCl}]$ (0.057 g, 0.16 mmol) in Toluol (2 mL) überschichtet. Über Nacht änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von orange zu gelb und ein gelber, mikrokristalliner Feststoff fiel aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle mit Pentan (2 x 1 mL) gewaschen, wodurch **10** (0.071 g, 0.12 mmol, 75 %) erhalten werden konnte. Aufgrund der geringen Löslichkeit in Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel oder THF konnte die NMR-spektroskopische Charakterisierung lediglich in CD_2Cl_2 durchgeführt werden, was zu Halogenaustauschreaktionen führte.

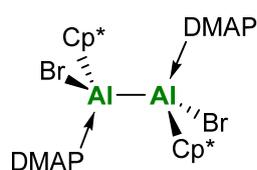
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.87$ (s, 15 H, C_5Me_5), 1.63-1.57 (m, 18 H, PMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 104.2$ (C_5Me_5), 21.1 (PMe_3), 11.8 (C_5Me_5) ppm. Hinweis: Aufgrund des Halogenaustausches sowie Rh-P-Kopplungen erscheinen die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verbreitert.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 118$ (s, br) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -8.5$ ($d, ^1J_{\text{Rh-P}} = 153$ Hz), 9.2 ($d, ^1J_{\text{Rh-P}} = 146$ Hz), 10.2 ($d, ^1J_{\text{Rh-P}} = 149$ Hz) ppm. Hinweis: Aufgrund dreier Dublettsignale im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum werden drei AlX_3 Spezies angenommen: AlCl_3 , AlCl_2Br und AlClBr_2 .

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Al}_1\text{Br}_2\text{P}_2\text{Rh}_1\text{Cl}_1) - \text{Cl}_1] = 576.9269$; gefunden: 576.9267.

Darstellung von $[\text{AlBr}(\eta^1\text{-Cp}^*)\cdot\text{DMAP}]_2$ (**12**)

$[\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)]_2$ (0.20 g, 0.41 mmol) wurde in Toluol (3 mL) gelöst und eine Lösung von DMAP (0.10 g, 0.83 mmol) in Toluol (2 mL) zugegeben, wobei sofort ein farbloser Niederschlag zu beobachten war.

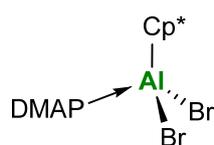
Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Toluol (3 x 2 mL) gewaschen, wodurch **12** erhalten werden konnte (0.25 mg, 0.34 mmol, 84 %). Aufgrund der geringen Löslichkeit von **12** in Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel sowie Zersetzung in halogenierten Lösungsmittel oder THF konnten lediglich Festkörper NMR Messungen durchgeführt werden.

$^{13}\text{C}\{\text{1H}\}$ -VACP/MAS-NMR (100.6 MHz, ν rot = 12 kHz): δ = 155.3 (DMAP-Ar), 148.6 (DMAP-Ar), 144.7 (DMAP-Ar), 117.7 (C_5Me_5), 107.1 (DMAP-Ar), 106.2 (DMAP-Ar), 38.8 (NMe_2), 13.5 (C_5Me_5) ppm.

$^{15}\text{N}\{\text{1H}\}$ VACP/MAS (40.6 MHz, ν rot = 8 kHz): δ = 169.1 (NMe_2), 298.5 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) ppm.

$^{27}\text{Al}\{\text{1H}\}$ HPDec/MAS (104.3 MHz, ν rot = 15 kHz): δ = -85 ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{AlBr}_2\text{N}_2$: C 56.05, H 6.92, N 7.69; gefunden (%): C 56.70, H 7.01, N 7.80.

Darstellung von $\text{Cp}^*\text{AlBr}_2\cdot\text{DMAP}$ (**13**)

Cp^*AlBr_2 (0.10 g, 0.31 mmol) wurde in Benzol (3 mL) gelöst und eine Lösung von DMAP (0.038 g, 0.31 mmol) in Benzol (2 mL) wurde zugegeben. Über Nacht fielen farblose Kristalle aus. Das Lösungsmittel

wurde abdekantiert und die Kristalle mit Pentan (2 x 1 mL) gewaschen, wobei **10** erhalten werden konnte (0.098 g, 0.22 mmol, 71 %).

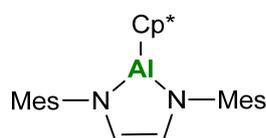
^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.87 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2 H, Ar), 5.35 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, Ar), 2.01 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.86 (s, 6 H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{1H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 155.3 (DMAP), 146.1 (DMAP), 118.9 (C_5Me_5), 104.8 (DMAP), 38.3 (NMe_2), 12.3 (C_5Me_5) ppm.

^{27}Al -NMR (104.3 MHz, C_6D_6): δ = 90 (br s) ppm; Hinweis: Bei dem Signal bei 101 ppm handelt es sich um eine kleine Verunreinigung.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{17}H_{25}AlBr_2N_2$: C 45.97, H 5.67, N 6.31; gefunden (%): C 46.34, H 5.78, N 6.62.

Umsetzung von **2** mit Dilithium-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamid (**14**)



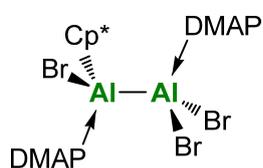
Das Dialan **2** (30 mg, 0.062 mmol) wurde in C_6D_6 gelöst und Dilithium-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamid (18 mg, 0.062 mmol) zugegeben, woraufhin sich die Lösung orange färbte. Mittels 1H -NMR- und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie konnte die Bildung von $(Cp^*Al)_4$ sowie der literaturbekannten Verbindung **14** beobachtet werden.^[85]

Alternative Darstellung von **14**

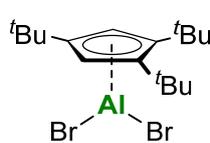
Cp^*AlBr_2 (0.10 g, 0.31 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst und Dilithium-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiamid (0.095 g, 0.31 mmol) wurde zugegeben. Die Suspension rührte für zwölf Stunden, wurde filtriert, der Rückstand mit Benzol (2 x 2 mL) gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate entfernt, wodurch **14** (0.13 g, 0.29 mmol, 94 %) als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **14** stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[85]

Darstellung von $[(DMAP)AlBr(\eta^1-Cp^*)Al(DMAP)Br_2]$ (**15**)



$DMAP \rightarrow AlBr_3$ (50 mg, 0.13 mmol) wird in Toluol gelöst und $(Cp^*Al)_4$ (21 mg, 0.13 mmol) zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird für vier Stunden in ein Ultraschallbad gestellt, bis kein Signal für $(Cp^*Al)_4$ im ^{27}Al -NMR-Spektrum zu beobachten war. Die Lösung entfärbte sich dabei und ein mikrokristalliner Feststoff wurde erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **11** in Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel sowie Zersetzung in halogenierten Lösungsmittel oder THF konnten keine NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt werden.

5.4.2 Cp^{3t}Al-VerbindungenDarstellung von Cp^{3t}AlBr₂ (16)

(Cp^{3t})₂Mg (5.00 g, 10.2 mmol) wurde in Benzol (50 mL) gelöst und AlBr₃ (5.43 g, 20.3 mmol) wurden zugegeben. Die zunächst farblose Lösung färbte sich leicht gelblich und ein farbloser Niederschlag bildete sich sofort.

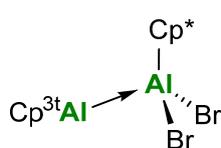
Nachdem die Reaktionsmischung 30 Minuten rührte, wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mit Benzol nachgewaschen (2 x 5 mL). Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde bei vermindertem Druck entfernt und dem farblosen Rückstand wurde Pentan (50 mL) zugegeben. Sofern der Rückstand nicht vollständig in Lösung ging, wurde erneut filtriert, und der Rückstand mit Pentan (2 x 5 mL) nachgewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und eingeengt, bis am Kolbenrand ein Feststoff ausfiel. Die gesättigte Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert, wodurch farblose Kristalle erhalten wurden. Mittels Transferkanüle wurde das Lösungsmittel abdekantiert und die Kristalle bei vermindertem Druck getrocknet, wodurch **16** erhalten werden konnte (4.92 g, 11.7 mmol, 58 %). Durch einengen des Filtrates kann nach Lagerung bei -30 °C eine weitere kristalline Fraktion erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.64 (s, 2 H, C₅H₂(^tBu)₃), 1.41 (s, 18 H, ^tBu), 1.24 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 130.2 (Ar), 126.4 (Ar), 115.2 (Ar), 34.4 (C(CH₃)₃), 32.7 (C(CH₃)₃), 32.3 (C(CH₃)₃), 31.1 (C(CH₃)₃) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): δ = -42 (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₇H₂₅AlBr₂N₂: C 48.59, H 6.96; gefunden (%): C 47.55, H 6.93.

Darstellung von Cp^{3t}Al → Cp*AlBr₂ (17)

Cp^{3t}AlBr₂ (2.59 g, 6.16 mmol) wurde in Toluol gelöst (20 mL) und (Cp*Al)₄ (1.00 g, 6.16 mmol) zugegeben. Die gelbe Suspension wurde für zwei Stunden in ein Ultraschallbad gestellt bis alles (Cp*Al)₄ aufgebraucht war und die Reaktionsmischung sich entfärbte. Anschließend wurde die Reakti-

onsmischung filtriert und der Rückstand mit Toluol nachgewaschen (2 x 5 mL). Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde bei vermindertem Druck entfernt, wobei ein farbloser Feststoff zurückbleiben sollte. In manchen Fällen ölte der Rückstand, hierbei konnte durch mehrfaches versetzen mit Pentan und anschließendem Entfernen des Pentans bei vermindertem Druck ein analytisch reiner Feststoff erhalten werden (**17**, 2.73 g, 4.64 mmol, 75 %). Aus einer gesättigten Pentanlösung können über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle gewonnen werden.

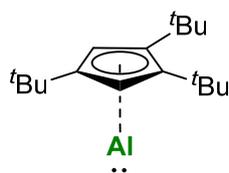
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.25$ (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 1.90 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.38 (s, 18 H, tBu), 1.24 (s, 9 H, tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 131.7$ (Ar), 130.4 (Ar), 117.1 (Ar), 108.3 (Ar), 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 11.5 (C_5Me_5) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im $^{27}\text{Al-NMR}$ detektiert werden.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{Br}_1 (\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{Al}_2\text{Br}_2 - \text{Br})] = 501.2252$; gefunden: 501.2236.

Darstellung von $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}(\text{I})$ (**18**)



$\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ (1.00 g, 1.72 mmol) wurden in Pentan (20 mL) gelöst und MeCAAC (0.490 g, 1.72 mmol) wurde portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelb und es bildete sich ein blassgelber Niederschlag. Die Suspension rührte sechs Stunden und wurde

anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde bei vermindertem Druck entfernt, wobei ein analytisch reines, gelbes Öl zurückblieb (**18**, 0.348 g, 1.33 mmol, 78 %).

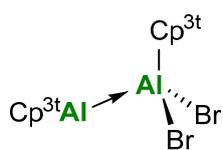
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.94$ (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 1.37 (s, 18 H, tBu), 1.20 (s, 9 H, tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 131.4$ (Ar), 130.2 (Ar), 103.8 (Ar), 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -161$ (s) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Al}_1] = 260.2079$; gefunden: 260.2071.

Darstellung von Cp^{3t}Al→Cp^{3t}AlBr₂ (19)



Einer Cp^{3t}Al-Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C₆D₆) wurde Cp^{3t}AlBr₂ (48 mg, 0.12 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan (1 mL) aufgenommen, filtriert und bei –30 °C gelagert. Über Nacht fielen farblose Kristalle aus, welche isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet wurden, wobei **19** erhalten wurde (30 mg, 0.044 mmol, 36 %).

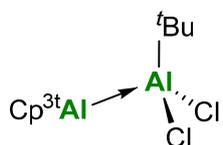
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.39 (s, 2 H, C₅H₂(^tBu)₃), 1.43 (s, 18 H, ^tBu), 1.29 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 130.9 (Ar), 129.1 (Ar), 111.8 (Ar), 34.1 (C(CH₃)₃), 33.6 (C(CH₃)₃), 32.1 (C(CH₃)₃), 31.8 (C(CH₃)₃) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): δ = –64 (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₄H₅₈Al₂Br₂: C 60.00, H 8.59; gefunden (%): C 61.53, H 8.65.

Darstellung von Cp^{3t}Al→^tBuAlCl₂ (20)



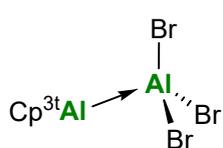
Einer Cp^{3t}Al-Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C₆D₆) wurde ^tBuAlCl₂ (18 mg, 0.12 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan (1 mL) aufgenommen, filtriert und bei –30 °C gelagert. Über Nacht fielen farblose Kristalle aus, welche isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet wurden, wobei **20** erhalten wurde (20 mg, 0.048 mmol, 40 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.13 (s, 2 H, C₅H₂(^tBu)₃), 1.30 (s, 9 H, ^tBu), 1.22 (s, 18 H, ^tBu), 1.09 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 133.5 (Ar), 104.4. (Ar), 33.7 (C(CH₃)₃), 33.6 (C(CH₃)₃), 31.6 (C(CH₃)₃), 28.5 (C(CH₃)₃) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): δ = 146 (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₁H₃₈Al₂Cl₂: C 60.72, H 9.22; gefunden (%): C 61.08, H 8.73.

Darstellung von Cp^{3t}Al→AlBr₃ (21)

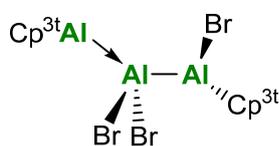
AlBr₃ (32 mg, 0.12 mmol) wurde in Benzol gelöst und eine Cp^{3t}Al-Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C₆D₆) wurde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde mit Pentan überschichtet und über Nacht fielen farblose Kristalle aus. Diese wurden isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **21** erhalten wurde (41 mg, 0.078 mmol, 65 %).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.10 (s, 2 H, C₅H₂(^tBu)₃), 1.13 (s, 18 H, ^tBu), 0.99 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 135.0 (Ar), 134.3 (Ar), 104.5. (Ar), 33.8 (C(CH₃)₃), 33.6 (C(CH₃)₃), 31.8 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): δ = 95 (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₇H₂₉Al₂Br₃: C 38.74, H 5.55; gefunden (%): C 39.59, H 5.34.

Darstellung von Cp^{3t}Al→AlBr₂AlCp^{3t}Br (22)

AlBr₃ (16 mg, 0.060 mmol) wurde in Benzol gelöst und eine Cp^{3t}Al-Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C₆D₆) wurde zuge-
tropft. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt.

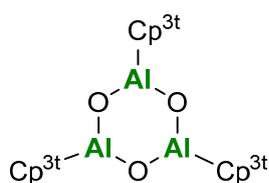
Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **22** als farbloser Feststoff erhalten wurde (28 mg, 0.040 mmol, 67 %). Farblose Kristalle fielen über Nacht bei Raumtemperatur durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung aus.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.37 (s, 2 H, C₅H₂(^tBu)₃), 1.42 (s, 18 H, ^tBu), 1.27 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 130.9 (Ar), 112.4.8 (Ar), 111.4. (Ar), 34.0 (C(CH₃)₃), 33.6 (C(CH₃)₃), 32.0 (C(CH₃)₃), 31.8 (C(CH₃)₃) ppm.

²⁷Al-NMR (104.3 MHz, C₆D₆): δ = -71 (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₄H₅₈Al₂Br₃: C 51.86, H 7.42; gefunden (%): C 51.59, H 7.40.

Darstellung von $(\text{Cp}^{3t}\text{AlO})_3$ (**23**)

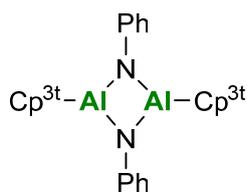
Eine Cp^{3t}Al -Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde mit einer N_2O Atmosphäre versetzt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und in wenig Pentan (0.3 mL) gelöst. Farblose Kristalle konnten durch langsames Abdampfen der Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Kristalle wurden isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **23** erhalten wurde (19 mg, 0.069 mmol, 57 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.49$ (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{}^t\text{Bu})_3$), 1.61 (s, 18 H, $\text{}^t\text{Bu}$), 1.39 (s, 9 H, $\text{}^t\text{Bu}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 127.9$ (Ar), 125.9 (Ar), 108.4 (Ar), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im $^{27}\text{Al-NMR}$ detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{Al}_3\text{O}_3$: C 73.87, H 10.58; gefunden (%): C 73.96, H 10.54.

Darstellung von $(\text{Cp}^{3t}\text{AlNPh})_2$ (**24**)

Einer Cp^{3t}Al -Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde ein Überschuss PhN_3 (40 mg, 0.34 mmol) zugegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war und sich die Reaktionslösung rot färbte. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges PhN_3 wurden bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **24** als farbloser Feststoff erhalten wurde (28 mg, 0.16 mmol, 66 %). Farblose Kristalle fielen über Nacht bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Benzollösung aus.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.35$ (t, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.11 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 6.97 (t, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 6.78 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{}^t\text{Bu})_3$), 1.57 (s, 9 H, $\text{}^t\text{Bu}$), 1.18 (s, 18 H, $\text{}^t\text{Bu}$) ppm.

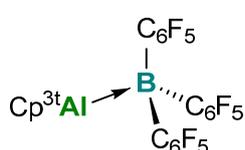
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 153.3$ (Ar), 129.4 (Ar), 129.2 (Ar), 129.0 (Ar), 123.8 (Ar), 119.1 (Ar), 107.2. (Ar), 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im ^{27}Al -NMR detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{N}_2$: C 78.59, H 9.75, N 3.98; gefunden (%): C 80.21, H 9.93, N 4.32.

5.4.3 Cp^{3t}Al -B-Bindungen

Darstellung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**25**)



Einer Cp^{3t}Al -Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ (59 mg, 0.12 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen, wodurch **25** erhalten wurde (70 mg, 0.091 mmol, 76 %). Farblose Kristalle konnten durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.18$ (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 1.11 (s, 18 H, tBu), 0.68 (s, 9 H, tBu) ppm.

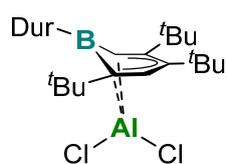
^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -25.4$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.2$ (Ar-BCF), 146.5 (Ar-BCF), 141.0 (Ar-BCF), 138.9 (Ar-BCF), 136.3 (Ar-BCF), 134.4 (Ar- Cp^{3t}), 133.8 (Ar- Cp^{3t}), 106.2 (Ar- Cp^{3t}), 34.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -128.2$ (d, $^3J_{\text{F-F}} = 22.6$ Hz), -158.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21.0$ Hz), -163.4 - 163.5 (m) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im ^{27}Al -NMR detektiert werden.

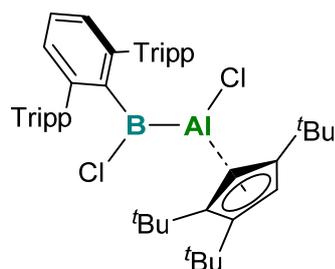
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{AlBF}_{15}$: C 54.43, H 3.78; gefunden (%): C 54.43, H 3.94.

Darstellung von $\text{DurBC}_5\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AlCl}_2$ (**26**)

Einer Cp^3tAl -Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde DurBCl_2 (25.8 mg, 0.12 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 0.5 mL) extrahiert. Farblose Kristalle von **26** konnten durch langsames Abdampfen der Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die erneute Isolierung einer spektroskopisch reinen Substanz ist bislang nicht gelungen.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.3$ ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -24$ ppm.

Darstellung von $\text{Cp}^3\text{tAlClTp}^i\text{PrBCl}$ (**27**)

Einer Cp^3tAl -Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde $\text{Tp}^i\text{PrBCl}_2$ (67 mg, 0.12 mmol) portionsweise hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und mit Pentan (1 mL) extrahiert. Farblose Kristalle konnten durch langsames Abdampfen der Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Kristalle wurden isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **27** erhalten wurde (45 mg, 0.054 mmol, 46 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.19$ (br, 3H, Ar), 7.09 (s, 3H, Ar), 6.51 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 3.29 (br, 4H, CHMe_2), 2.86 (sept, $^2J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2 H, CHMe_2), 1.53 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 12 H, CHMe_2), 1.33 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 12 H, CHMe_2), 1.31 (s, 18 H, tBu), 1.09 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 12 H, CHMe_2), 0.90 (s, 9 H, tBu) ppm.

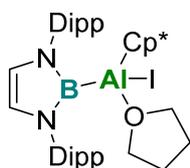
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 110.5$ (br) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 149.6$ (Ar- TripTp (q)), 148.9 (Ar- TripTp (q)), 138.6 (Ar- TripTp (q)), 137.0 (Ar- TripTp (q)), 133.0 (Ar- Cp^3t), 131.1 (Ar- Cp^3t), 126.1 (Ar- TripTp), 121.3 (Ar- TripTp), 121.0 (Ar- TripTp), 108.6 (Ar- Cp^3t), 34.7 (CHMe_2), 34.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im $^{27}\text{Al-NMR}$ detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{53}H_{78}AlBCl_2$: C 77.26; H 9.54; gefunden (%): C 77.28; H 9.78.

Darstellung von $[Cp^*Al(THF)\{B(NDippCH)_2\}]$ (**28**)



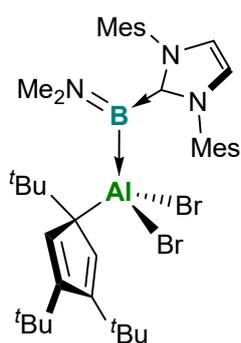
Cp^*AlI_2 (0.19 g, 0.46 mmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst und anschließend (**LXXXI**) (0.25 g, 0.46 mmol) hinzugegeben. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Lösung wurde nach zwölf Stunden Rühren filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat durch langsames abdampfen entfernt. Dabei konnte ein farbloser kristalliner Feststoff, isoliert werden (**28**, 0.20 g, 0.27 mmol, 58 %).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.2 (m, 6 H, 2,6-*i*Pr- C_6H_3), 6.27 (s, 2 H, NC_2H_2N), 3.74 (s, br, 2 H, THF), 3.51 (Sept., 4 H, $CHMe_2$), 1.56 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.47 (d, J_{H-H} = 6.8 Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.16 (d, J_{H-H} = 6.8 Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 31.3 ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im ^{27}Al -NMR detektiert werden.

Darstellung von $[Cp^{3t}AlBr_2IMesBNMe_2]$ (**29**)



$[(IMes)BBr_2(NMe_2)]$ (0.20 g, 0.39 mmol) wurde mit $Cp^{3t}Al(I)$ (0.10 g, 0.39 mmol) in Toluol (3 mL) gelöst. Nach einer Stunde Rühren wurde die Lösung eingengt und bei -30 °C über Nacht gelagert. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Filtration wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen, wodurch **29** erhalten wurde (67 mg, 0.086 mmol 22 %). Aus einer gesättigten Benzol-/Pentanlösung von **29** konnten Einkristalle gewonnen werden.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.16 (s (überlappt mit C_6D_6), Mes), 6.82 (s, 2H, NCH), 6.64 (s, 2H, Mes), 6.14 (s, 2H, $C_5H_2(tBu)_3$), 3.01 (s, 3H, NCH₃), 2.52 (br s, 6H, MesCH₃), 2.23 (s, 3H, NCH₃), 2.06 (br s, 6H, MesCH₃), 1.78 (br s, 6H, MesCH₃), 1.71 (s, 18H, tBu), 0.95 (s, 9H, tBu) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 51.0 (br) ppm.

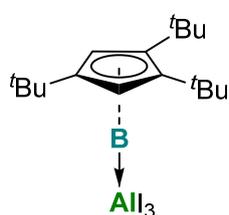
5. EXPERIMENTELLER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 150.1, 140.5, 132.8, 131.3$ (NCH), 129.4 (MesCH₃), 128.4 (MesCH₃), 123.8 (Cp^{3t}C-H), 71.0, 47.6, 46.6, 34.7, 34.2 (C(CH₃)₃), 30.4 (C(CH₃)₃), 21.9 (MesCH₃), 20.9 (MesCH₃), 18.8 (MesCH₃) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im ^{27}Al -NMR detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{AlBBr}_2\text{N}_3$: C 61.63; H 7.63; N 5.39; gefunden (%): C 61.79; H 7.72; N 5.35.

Darstellung von Cp^{3t}B→AlI₃ (30)



BI_3 (47 mg, 0.12 mmol) wurde in Benzol (0.5 mL) gelöst und eine Cp^{3t}Al-Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.60 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde zugegeben. Innerhalb einer Stunde fielen farblose Kristalle aus der Reaktionslösung. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle mit Pentan (3 x 0.5 mL) gewaschen, wodurch **30** (35 mg, 0.054 mmol, 45%) erhalten werden konnte.

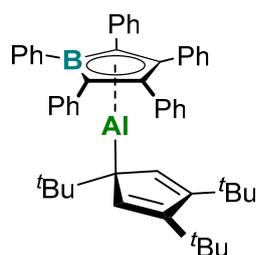
^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.23$ (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 1.63 (s, 18 H, tBu), 1.52 (s, 9 H, tBu) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -59.1$ (br) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.7$ (Ar-Cp^{3t}), 128.8 (Ar-Cp^{3t}), 100.4. (Ar-Cp^{3t}), 34.6 (C(CH₃)₃), 32.7 (C(CH₃)₃), 32.6 (C(CH₃)₃), 30.5 (C(CH₃)₃) ppm.

^{27}Al -NMR (104.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -26$ ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{53}\text{H}_{78}\text{AlBCl}_2$: C 31.32; H 4.48; gefunden (%): C 32.08; H 4.61.

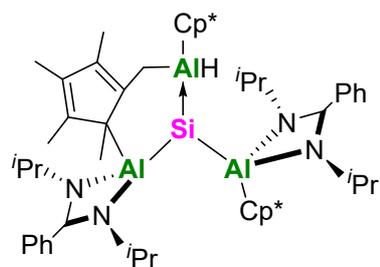
Darstellung von $(\text{BC}_4\text{Ph}_5)\text{AlCp}^{3t}$ (31**)**

Einer Cp^{3t}Al -Lösung (30 mg, 0.12 mmol, 0.6 mL, 0.19 M in C_6D_6) wurde $\text{Ph}_5\text{C}_4\text{B}$ (53 mg, 0.12 mmol) portionsweise hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und mit Pentan (1 mL) extrahiert. Farblose Kristalle konnten durch langsames Abdampfen der Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Kristalle wurden isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **31** erhalten wurde (45 mg, 0.063 mmol, 53 %).

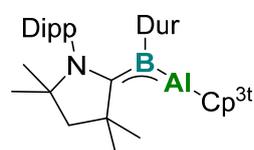
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.53\text{--}7.50$ (m, 2 H, Ph), $7.29\text{--}7.27$ (m, 4 H, Ph), $7.14\text{--}7.00$ (m, 14H, Ph), $6.93\text{--}6.90$ (m, 5 H, Ph), 6.66 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 1.29 (s, 18 H, ^tBu), 0.99 (s, 9 H, ^tBu) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.0$ (br) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im $^{27}\text{Al-NMR}$ detektiert werden.

5.4.4 Cp^{3t}Al -Mehrfachbindungen**Darstellung von **33****

Zu einer Lösung von Bis(Amidinato)silylen (10 mg, 0.023 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wurde $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (11 mg, 0.069 mmol) gegeben, wobei ein Farbumschlag nach rotbraun auftrat. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff in Pentan gelöst. Durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die auf das C–H-Bindungsaktiviert Produkt **33** hinweisen. Eine weitere spektroskopische Charakterisierung ist bislang nicht gelungen.

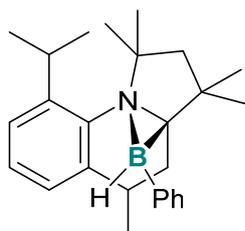
Darstellung von $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{PhBAICp}^*$ (34**)**

$(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (20 mg, 0.125 mmol) wurde in heißem Toluol gelöst. Innerhalb weniger Minuten wurde ein Überschuss $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{DurB}(\text{CO})$ (20 mg, 0.044 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung mit UV-

5. EXPERIMENTELLER TEIL

Licht bestrahlt. Nach wenigen Stunden färbte sich die Reaktionslösung leicht rot. Nach mehrmaliger, fraktionierter Kristallisation konnten rote Einkristalle erhalten werden. Aufgrund der geringen Ausbeute (>1 %), konnte bislang keine weitere spektroskopische Charakterisierung unternommen werden.

Darstellung von 35



CAAC^{Me}PhB(CO) (15 mg, 0.037 mmol) wurde in C₆D₆ gelöst und für acht Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Pentan (0.5 mL) extrahiert. Bei –30 °C konnte farblose Einkristalle von **35** erhalten werden. (10 mg, 0.027 mmol, 73%). Verbindung **35** kann bei der Zersetzung von **37**

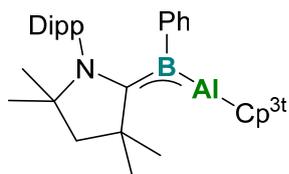
ebenfalls NMR-spektroskopisch beobachtet werden, allerdings gelang die Isolierung von **35** unter diesen Bedingungen nicht.

¹H-NMR (tol-d₈): δ = 7.11–6.96 (m, 8 H, Ar), 3.25 (sept, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 1 H, CHMe₂), 2.90 (m, 1 H), 2.34 (d, ³J_{H-H} = 13.5 Hz, 3 H), 1.94 (t, ³J_{H-H} = 13.5 Hz, 1 H), 1.85 (dd, ³J_{H-H} = 13.5 Hz, ³J_{H-H} = 4.0 Hz 1 H), 1.49 (s, 3 H), 1.36 (d, ³J_{H-H} = 13.5 Hz, 3 H), 1.28 (s, 3H), 1.21 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 3 H), 1.19 (s, 3 H), 1.12 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 3 H), 0.80 (s, 3 H, CHMe₂) 0.28 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz 3 H) ppm.

¹¹B-NMR (tol-d₈): δ = –7.2 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (tol-d₈): δ = 146.9 (Ar, dipp), 142.1 (Ar, dipp), 136.9 (Ar, dipp), 136.7 (Ar, dipp), 127.1 (Ar, Ph), (Ar, Ph), 126.9 (Ar, dipp), 126.5 (Ar, Ph), 123.0 (Ar, Ph), 71.0 (dippN-CMe₂), 55.0 (dippN-CCH₂), 40.8 (BCCMe₂), 32.5 (BCCH₂), 31.1 (CH₂CHMe), 29.9 (CMe₂), 28.6 (CMe₂), 27.8 (CHMe₂), 26.8 (CHMe₂), 26.6 (CMe₂), 26.3(CMe₂), 24.6 (CHMe₂), 19.4 (CH₂CHMe) ppm.

ASAP-MS (*m/z*) berechnet für [C₂₆H₃₆B₁N₁] = 374.3014; gefunden: 374.3010.

Darstellung von $\text{Cp}^{3t}\text{AlBPhCAAC}^{\text{Me}}$ (**37**)

$\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{PhBCl}_2$ (54 mg, 0.12 mmol) wurde in Hexan (1 mL) suspendiert. Cp^{3t}Al (95 mg, 36 mmol) wurde als Hexanlösung (1 mL) dazugegeben. Die Reaktionsmischung rührte kräftig für eine Minute, sodass nahezu alle Feststoffe gelöst waren. Dabei färbte sich die

Lösung tiefrot. Die Reaktionsmischung wurde zügig filtriert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Über Nacht fielen dunkelrote Einkristalle aus der Lösung. Diese wurden isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet, wodurch **37** erhalten wurde (40 mg, 0.063 mmol, 53 %). Hinweis: Während **37** als Feststoff einigermaßen stabil ist unter inerten Bedingungen, zersetzt es sich in Lösung bei Temperaturen über $-30\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb weniger Minuten.

$^1\text{H-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = 7.18$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar), 7.01 (s, 1 H, Ar), 6.99 (s, 1 H, Ar), 6.85 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2 H, Ar), 6.76 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1 H, Ar), 6.68 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2 H, Ar), 6.13 (s, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$), 3.40 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2 H, CHMe_2), 1.97 (s, 2 H, CCH_2C), 1.61 (s, 6 H, NCMe_2), 1.35 (s, 6 H), 1.26 (d, 6H), 1.25 (s, 6 H), 1.22 (s, 9 H, ^tBu), 1.17 (s, 18 H, ^tBu), 1.03 (d, 6 H, CHMe_2) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (tol- d_8): $\delta = -3.2$ ppm.

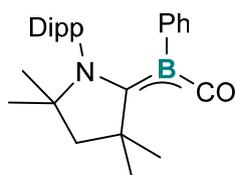
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (tol- d_8): $\delta = 149.9$ (Ar, dipp), 145.5 (Ar, dipp), 136.0 (Ar, dipp), 133.2 (Ar, Cp^{3t}), 131.8 (Ar, Cp^{3t}), 126.4 (Ar, Ph), 126.1 (Ar, dipp), 124.5 (Ar, Ph), 124.3 (Ar, Ph), 122.4 (Ar, Ph), 104.8 (Ar, Cp^{3t}), 61.2 (dippN- CMe_2), 57.4 (dippN- CCH_2), 43.5, 40.1, 33.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6, 28.1, 26.0, 24.0 (CHMe_2), 23.2 (CHMe_2) ppm.

Hinweis: Vermutlich aufgrund der Breite konnte kein Signal im ^{27}Al -NMR detektiert werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{43}\text{H}_{65}\text{AlBN}$: C 81.49, H 10.34, N 2.21; gefunden (%): C 79.64, H 10.31, N 2.14.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{43}\text{H}_{65}\text{AlBN}] = 633.5009$; gefunden: 633.5020.

Darstellung von CAAC^{Me}PhB(CO) (**38**)



Kaltes Toluol (−30 °C, 0.5 mL) wurde zu **37** (40 mg, 0.063 mmol) zugegeben. Bei −30 °C wurde die Argonatmosphäre durch CO₂ ausgetauscht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die rote Lösung orange färbte. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Pentan (0.3 mL) extrahiert. Über Nacht fielen bei −30 °C orangene Kristalle aus. Diese wurden isoliert und bei vermindertem Druck getrocknet, wobei **38** erhalten wurde (15 mg, 0.037 mmol, 59 %).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 7.71 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, Ar, dipp) 7.25 (m, 3 H), 3.07 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂) 1.69 (s, 2 H, dippNCCH₂), 1.54 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂(dipp))₂, 1.32 (s, 6 H), 1.21 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 6 H), 1.07 (s, 6 H, dippNC(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (C₆D₆): δ −10.9 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 149.6 (Ar, dipp), 138.5 (Ar), 135.1 (Ar, dipp), 130.6 (Ar, dipp), 126.5 (Ar), 126.2 (Ar), 68.6 (dippN-CMe₂), 55.4 (dippN-CCH₂), 48.6 (BCCMe₂), 31.4 (dippN-CMe₂), 29.7 (BCCMe₂), 28.9 (CHMe₂), 26.6 (CHMe₂), 24.9 (CHMe₂) ppm.

Elementaranalyse berechnet für [C₂₇H₃₆BNO] C 80.79, H 9.04, N 3.49; gefunden (%): C 81.09, H 9.43, N 3.70.

6. Anhang

6.1 Strukturverzeichnis

- | | | | |
|----|---|----|--|
| 1 | $\text{IPr} \rightarrow \text{Dur}_3\text{Al}$ | 20 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow {}^t\text{BuAlCl}_2$ |
| 2 | $(\text{Cp}^*\text{AlBr})_2$ | 21 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{AlBr}_3$ |
| 3 | $E\text{-}[\text{C}_2\text{Me}_2\{\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}_2]$ | 22 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{AlBr}_2\text{AlCp}^{3t}\text{Br}$ |
| 4 | $E\text{-}[\text{C}_2\text{pip}_2\{\text{AlBr}(\eta^2\text{-Cp}^*)\}_2]$ | 23 | $(\text{Cp}^{3t}\text{AlO})_2$ |
| 5 | $[\text{PhN}\{\text{AlBr}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}_2]$ | 24 | $(\text{Cp}^{3t}\text{AlNPh})_2$ |
| 6 | $\text{Pyridin} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ | 25 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ |
| 7 | $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ | 26 | $\text{DurBC}_5\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AlCl}_2$ |
| 8 | $\text{IPr} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ | 27 | $\text{Cp}^{3t}\text{AlClTp}^{i\text{Pr}}\text{BCl}$ |
| 9 | $\text{PMe}_3 \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ | 28 | $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{THF})\{\text{B}(\text{NDippCH})_2\}]$ |
| 10 | $[(\text{PMe}_3)_2\text{RhCp}^*(\text{AlBr}_2\text{Cl})]$ | 29 | $[\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2\text{IMesBNMe}_2]$ |
| 11 | $[(\text{DMAP}_4)\text{AlBr}_2]\text{AlBr}_4$ | 30 | $\text{Cp}^{3t}\text{B} \rightarrow \text{AlI}_3$ |
| 12 | $[\text{AlBr}(\eta^1\text{-Cp}^*) \cdot \text{DMAP}]_2$ | 31 | $(\text{BC}_4\text{Ph}_5)\text{AlCp}^{3t}$ |
| 13 | $\text{DMAP} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ | 32 | $\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{Al}_2\text{N}_4\text{Si}$ |
| 14 | $(\text{MesNCH})_2\text{AlCp}^*$ | 33 | $\text{C}_{56}\text{H}_{85}\text{Al}_2\text{N}_4\text{Si}$ |
| 15 | $[(\text{DMAP})\text{AlBr}(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Al}(\text{DMAP})\text{Br}_2]$ | 34 | $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{PhBAlCp}^*$ |
| 16 | $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ | 35 | $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BN}$ |
| 17 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ | 36 | $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{B}(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{Cp}^{3t}\text{Al})_2\text{S}$ |
| 18 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ | 37 | $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{PhBAlCp}^{3t}$ |
| 19 | $\text{Cp}^{3t}\text{Al} \rightarrow \text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ | 38 | $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{PhB}(\text{CO})$ |

6.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülstrukturbestimmung

Tabelle 5 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 1, 2 und 3.

Verbindung	1	2	3
CCDC-Nummer	-	1588296	1588297
Empirische Formel	C ₄₂ H ₅₈ AlN ₂	C ₂₀ H ₃₀ Al ₂ Br ₂	C ₂₄ H ₃₆ Al ₂ Br ₂
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	617.88	484.22	538.31
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	12.490(4)	10.394(3)	9.136(4)
<i>b</i> (Å)	19.975(7)	14.012(5)	8.291(3)
<i>c</i> (Å)	14.863(5)	15.316(5)	16.801(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	93.318(11)	97.53(2)	101.961(15)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3702(2)	2211.4(12)	1245.0(9)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.109	1.454	1.436
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.085	3.745	3.334
<i>F</i> (000)	1348	984	552
Beugungsbereich	1.710–26.425°	1.978–26.020°	2.357–26.022°
Gesammelte Reflexe	58201	18537	19974
Unabhängige Reflexe	7584	4352	2452
Min./max. Transmission	0.4868/0.7454	0.0628/0.1712	0.3339/0.5627
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	7584 / 422 / 0	4352 / 227 / 0	2452 / 266 / 337
GOF von <i>F</i> ²	1.021	1.006	1.257
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.1012	R ₁ = 0.0443, wR ² = 0.1034	R ₁ = 0.0388, wR ² = 0.0881
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0623, wR ² = 0.1110	R ₁ = 0.0617, wR ² = 0.1114	R ₁ = 0.0440, wR ² = 0.0896
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.334 / -0.252	0.825 / -0.987	0.704 / -0.398

Tabelle 6 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 4, 5 und 6.

Verbindung	4	5	6
CCDC-Nummer	1588298	1588299	1836961
Empirische Formel	C ₃₂ H ₅₀ Al ₂ Br ₂ N ₂	C ₂₆ H ₃₅ Al ₂ Br ₂ N	C ₆₀ H ₈₀ Al ₄ Br ₈ N ₄
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	676.52	575.33	1604.48
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	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P2_1$
a (Å)	8.6234(20)	8.880(6)	13.842(3)
b (Å)	11.477(5)	14.563(9)	13.502(3)
c (Å)	18.064(7)	10.658(10)	17.288(12)
α (°)	101.19(2)	90	90
β (°)	91.52(2)	110.01(4)	90.20(2)
γ (°)	110.23(2)	90	90
Volumen (Å ³)	1637.1(10)	1295.1(17)	3231(2)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.372	1.475	1.649
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.553	3.212	5.059
$F(000)$	704	588	1600
Beugungsbereich	2.311–26.022°	2.441–26.022°	2.107–26.020°
Gesammelte Reflexe	38040	8828	44861
Unabhängige Reflexe	6463	5026	12226
Min./max. Transmission	0.4890/0.6210	0.4171/0.5867	0.1147/0.2616
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	6463 / 353 / 270	5026 / 291 / 363	12226 / 707 / 1
GOF von F^2	1.034	1.008	1.093
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0424$, $wR^2 = 0.1095$	$R_1 = 0.0564$, $wR^2 = 0.1061$	$R_1 = 0.0454$, $wR^2 = 0.1047$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0613$, $wR^2 = 0.1213$	$R_1 = 0.0861$, $wR^2 = 0.1164$	$R_1 = 0.0521$, $wR^2 = 0.1073$
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.048 / -0.976	1.107 / -0.747	1.319 / -0.954

6. ANHANG

Tabelle 7 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 7, 8 und 9.

Verbindung	7	8	9
CCDC-Nummer	1836962	1836963	1836964
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₆ AlBr ₂ N	C ₄₇ H ₇₁ Al ₂ Br ₄ N ₄	C ₁₃ H ₂₄ AlBr ₂ P
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	607.48	1065.67	398.09
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	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	9.2005(14)	11.170(5)	14.6886(10)
b (Å)	10.8623(14)	32.419(16)	9.7352(7)
c (Å)	16.690(7)	14.293(8)	13.4238(9)
α (°)	98.712(7)	90	90
β (°)	104.349(7)	95.754(16)	115.170(4)
γ (°)	110.202(6)	90	90
Volumen (Å ³)	1464.0(7)	5150(4)	1737.3(2)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.378	1.374	1.522
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.817	3.194	4.790
$F(000)$	632	2188	800
Beugungsbereich	2.069–26.022°	1.256–26.022°	1.532–26.021°
Gesammelte Reflexe	12660	82585	23263
Unabhängige Reflexe	5770	10147	3428
Min./max. Transmission	0.3318/0.4302	0.1627/0.2661	0.2882/0.4305
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	5770 / 407 / 270	10147 / 532 / 0	3428 / 162 / 0
GOF von F^2	1.021	1.150	1.036
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0355,$ $wR^2 = 0.0838$	$R_1 = 0.0473,$ $wR^2 = 0.1027$	$R_1 = 0.0287,$ $wR^2 = 0.0597$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0475,$ $wR^2 = 0.0887$	$R_1 = 0.0619,$ $wR^2 = 0.1083$	$R_1 = 0.0564,$ $wR^2 = 0.0664$
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.656 / -0.505	1.355 / -0.754	0.557 / -0.404

Tabelle 8 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 10, 11 und 12.

Verbindung	10	11	12
CCDC-Nummer	1836965	-	-
Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₃ AlBr ₂ ClP ₂ Rh	C ₃₂ H ₄₀ Al ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₄	C ₄₈ H ₆₆ Al ₂ Br ₂ N ₄
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	612.52	836.27	912.82
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 4/ <i>ncc</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.8077(5)	14.622(4)	17.876(10)
<i>b</i> (Å)	15.1330(7)	14.622(4)	11.254(6)
<i>c</i> (Å)	9.5821(5)	19.960(6)	23.379(13)
α (°)	90	90	90
β (°)	115.618(2)	90	98.216(15)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1151.62(10)	4267(2)	4655(4)
<i>Z</i>	2	8	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.766	1.329	1.302
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.502	2.095	1.816
<i>F</i> (000)	608	1776	1912
Beugungsbereich	2.357–26.022°	1.970–26.018°	2.145–26.022°
Gesammelte Reflexe	43426	17779	44614
Unabhängige Reflexe	4540	2119	4581
Min./max. Transmission	0.4005/0.4849	0.4876/0.7456	0.2818/0.4915
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	4540 / 248 / 196	2119 / 50 / 0	4581 / 261 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.042	6.235	1.036
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0211, wR ² = 0.0486	R ₁ = 0.2636, wR ² = 0.6362	R ₁ = 0.0526, wR ² = 0.0998
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0241, wR ² = 0.0498	R ₁ = 0.2784, wR ² = 0.6490	R ₁ = 0.0977, wR ² = 0.1164
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.482 / -0.566	16.331 / -4.117	0.520 / -0.618

6. ANHANG

Tabelle 9 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **13**, **14** und **15**.

Verbindung	10	11	12
CCDC-Nummer	1836966	-	-
Empirische Formel	C ₁₀₈ H ₁₅₆ Al ₆ Br ₁₂ N ₁₂	C ₃₀ H ₃₉ AlN ₂	C ₃₀ H ₄₀ Al ₂ Br ₃ N ₄
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	2743.24	454.61	375.17
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Hexagonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>R</i> $\bar{1}$: <i>H</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	27.924(3)	10.749(4)	8.866(4)
<i>b</i> (Å)	27.924(3)	14.907(7)	10.402(4)
<i>c</i> (Å)	13.1772(15)	17.106(7)	18.959(8)
α (°)	90	90	105.914(9)
β (°)	90	105.47(2)	92.504(10)
γ (°)	120	90	94.929(9)
Volumen (Å ³)	8898(2)	2641.5(19)	1671.1(12)
<i>Z</i>	3	4	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.536	1.143	1.491
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.145	0.097	3.699
<i>F</i> (000)	4158	984	758
Beugungsbereich	2.286–26.009°	1.842–26.022°	1.120–26.019°
Gesammelte Reflexe	17372	99306	25484
Unabhängige Reflexe	3898	5201	6564
Min./max. Transmission	0.0941/0.1730	0.4435/0.7457	0.6144/0.7455
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	3898 / 215 / 0	5201 / 309 / 0	6564 / 360 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.037	1.079	0.954
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0354, wR ² = 0.0709	R ₁ = 0.0461, wR ² = 0.1186	R ₁ = 0.0708, wR ² = 0.1031
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0588, wR ² = 0.0781	R ₁ = 0.0574, wR ² = 0.1298	R ₁ = 0.1810, wR ² = 0.1330
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.687 / -0.411	0.441 / -0.332	0.747 / -1.005

Tabelle 10 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 16, 17 und 19.

Verbindung	16	17	19
CCDC-Nummer	1878105	1878107	1878106
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₉ AlBr ₂	C ₂₇ H ₄₄ Al ₂ Br ₂	C ₃₄ H ₅₈ Al ₂ Br ₂
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	420.20	582.40	680.58
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> (Å)	9.400(5)	8.824(3)	19.582(6)
<i>b</i> (Å)	14.876(9)	29.234(6)	8.479(2)
<i>c</i> (Å)	13.886(9)	12.125(3)	21.301(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	105.24(4)	108.80(2)	93.33(2)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1873(2)	2961.1(14)	3531(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.490	1.306	1.280
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4.365	2.809	2.366
<i>F</i> (000)	856	1208	1432
Beugungsbereich	2.046–26.021°	2.438–26.022°	2.242–26.021°
Gesammelte Reflexe	13901	37708	48578
Unabhängige Reflexe	3680	5818	6954
Min./max. Transmission	0.1271/0.2627	0.5774/0.7456	0.5801/0.6941
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	3680 / 190 / 0	5818 / 294 / 0	6954 / 362 / 2
GOF von <i>F</i> ²	0.999	1.014	1.186
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0408, wR ² = 0.0747	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0619	R ₁ = 0.0370, wR ² = 0.1147
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0725, wR ² = 0.0841	R ₁ = 0.0711, wR ² = 0.0700	R ₁ = 0.0428, wR ² = 0.1182
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.670 / -0.773	0.432 / -0.453	1.109 / -0.798

Tabelle 11 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **19'**, **20** und **21**.

Verbindung	19'	20	21
CCDC-Nummer	1878104	1878109	1878108
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₈ Al ₂ Br ₂	C ₂₁ H ₃₈ Al ₂ Cl ₂	C ₁₇ H ₂₉ Al ₂ Br ₃
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	680.58	415.37	527.09
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10.367(2)	9.8915(4)	10.6448(18)
<i>b</i> (Å)	12.452(3)	21.5331(9)	10.6844(20)
<i>c</i> (Å)	15.704(3)	11.5146(5)	11.1041(12)
α (°)	69.094(5)	90	63.541(5)
β (°)	88.918(6)	90.4570(10)	81.455(7)
γ (°)	67.783(5)	90	73.465(6)
Volumen (Å ³)	1737.3(6)	2452.47(18)	1083.5(3)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.301	1.125	1.616
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.404	0.339	5.662
<i>F</i> (000)	716	896	524
Beugungsbereich	1.893–26.021°	2.006–26.021°	1.996–26.020°
Gesammelte Reflexe	6846	26012	34966
Unabhängige Reflexe	6846	9603	4275
Min./max. Transmission	0.226679/0.332251	0.6903/0.7455	0.2187/0.2944
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	6846 / 362 / 0	9603 / 476 / 1	4275 / 208 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.140	1.012	1.085
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0800, wR ² = 0.2567	R ₁ = 0.0338, wR ² = 0.0741	R ₁ = 0.0145, wR ² = 0.0347
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0987, wR ² = 0.2664	R ₁ = 0.0437, wR ² = 0.0778	R ₁ = 0.0154, wR ² = 0.0350
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.785 / -1.506	0.221 / -0.288	0.360 / -0.350

Tabelle 12 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **22**, **23** und **24**.

Verbindung	22	23	24
CCDC-Nummer	1878123	1878111	1878110
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₈ Al ₃ Br ₃	C ₅₁ H ₈₇ Al ₃ O ₃	C ₄₆ H ₆₈ Al ₂ N ₂
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	787.47	829.14	702.98
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	10.1424(16)	14.173(9)	17.2467(17)
<i>b</i> (Å)	38.371(7)	19.091(14)	13.0572(9)
<i>c</i> (Å)	10.1825(19)	19.858(14)	18.6141(16)
α (°)	90	90	90
β (°)	105.719(13)	109.37(2)	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3814.6(12)	5069(6)	4191.8(6)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.371	1.086	1.114
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3.263	0.112	0.102
<i>F</i> (000)	1624	1824	1536
Beugungsbereich	2.086–26.020°	1.523–26.022°	2.188–26.019°
Gesammelte Reflexe	68671	53996	28094
Unabhängige Reflexe	7525	9985	4122
Min./max. Transmission	0.3824/0.4912	0.6085/0.7454	0.5548/0.7456
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	7525 / 379 / 0	9985 / 541 / 0	4122 / 235 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.068	0.996	1.006
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0256, wR ² = 0.0496	R ₁ = 0.0579, wR ² = 0.1072	R ₁ = 0.0519, wR ² = 0.0955
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0331, wR ² = 0.0517	R ₁ = 0.1473, wR ² = 0.1370	R ₁ = 0.1067, wR ² = 0.1138
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.451 / -0.475	0.447 / -0.330	0.279 / -0.323

6. ANHANG

Tabelle 13 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 25, 26 und 27.

Verbindung	25	26	27
CCDC-Nummer	1881612	-	-
Empirische Formel	C ₃₅ H ₂₉ AlBF ₁₅	C ₂₇ H ₄₂ AlBCl ₂	C ₁₁₁ H ₁₆₈ Al ₂ B ₂ Cl ₄
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	772.37	475.29	1719.82
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Cc</i>	<i>Pcc</i> 2
<i>a</i> (Å)	10.4152(11)	9.066(3)	24.735(4)
<i>b</i> (Å)	17.408(6)	40.182(17)	11.8708(16)
<i>c</i> (Å)	18.738(5)	8.225(2)	17.680(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	97.12(3)	116.113(9)	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3371.1(14)	2690.6(16)	5191.1(14)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.522	1.173	1.100
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.170	0.287	0.176
<i>F</i> (000)	1568	1024	1876
Beugungsbereich	2.191–26.020°	1.013–26.013°	2.224–26.017°
Gesammelte Reflexe	48081	23307	150380
Unabhängige Reflexe	6628	4424	10242
Min./max. Transmission	0.7141/0.7456	0.6560/0.7456	0.7082/0.7456
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	6628 / 478 / 0	4424 / 294 / 2	10242 / 583 / 46
GOF von <i>F</i> ²	1.074	1.069	1.061
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0335, wR ² = 0.0822	R ₁ = 0.0449, wR ² = 0.1076	R ₁ = 0.0622, wR ² = 0.1564
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.0877	R ₁ = 0.0605, wR ² = 0.1144	R ₁ = 0.0655, wR ² = 0.1614
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.260 / -0.351	0.370 / -0.319	1.663 / -0.439

Tabelle 14 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **28**, **29** und **30**.

Verbindung	28	29	30
CCDC-Nummer	-	1881613	1881611
Empirische Formel	C ₄₀ H ₅₉ AlBIN ₂ O	C ₅₂ H ₇₁ AlBBr ₂ N ₃	C ₁₇ H ₂₉ AlBI ₃
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	748.58	935.72	651.89
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	10.672(4)	15.7051(5)	34.480(15)
<i>b</i> (Å)	18.941(5)	16.2543(5)	8.868(4)
<i>c</i> (Å)	20.629(5)	40.4979(13)	15.930(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	104.43(3)	90	110.951(15)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	4038(2)	10338.1(6)	4549(4)
<i>Z</i>	4	8	8
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.231	1.202	1.904
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.845	1.620	4.157
<i>F</i> (000)	1568	3936	2464
Beugungsbereich	1.481–26.022°	1.006–27.624°	2.382–26.021°
Gesammelte Reflexe	50069	113041	21979
Unabhängige Reflexe	7961	11979	4473
Min./max. Transmission	0.6403/0.7459	0.6008/0.7456	0.4943/0.6468
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	7961 / 428 / 0	11979 / 501 / 6	4473 / 208 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.059	1.079	1.035
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0304, wR ² = 0.0721	R ₁ = 0.0596, wR ² = 0.1402	R ₁ = 0.0374, wR ² = 0.0765
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0370, wR ² = 0.0760	R ₁ = 0.0894, wR ² = 0.1565	R ₁ = 0.0601, wR ² = 0.0862
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.705 / -0.784	1.017 / -0.771	1.418 / -0.744

6. ANHANG

Tabelle 15 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **31**, **32** und **33**.

Verbindung	31	32	33
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₁ H ₅₄ AlB	C ₄₀ H ₅₈ AlBN	C ₂₆ H ₃₆ BN
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	704.73	591.66	373.37
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	20.6414(17)	11.1254(9)	14.8927(6)
<i>b</i> (Å)	10.2291(8)	19.2010(16)	16.8422(6)
<i>c</i> (Å)	20.6709(16)	17.743(3)	17.7001(6)
α (°)	90	104.167(2)	90
β (°)	90.400(3)	90.890(3)	90
γ (°)	90	103.924(2)	90
Volumen (Å ³)	4364.4(6)	3555.8(7)	4439.6(3)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.073	1.105	1.117
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.078	0.085	0.063
<i>F</i> (000)	1512	1296	1632
Beugungsbereich	2.198–26.022°	1.414–27.210°	2.158–26.020°
Gesammelte Reflexe	108421	58170	96716
Unabhängige Reflexe	8612	15809	4379
Min./max. Transmission	0.6738/0.7455	-	0.5450/0.7455
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	8612 / 488 / 0	15809 / 1231 / 1052	4379 / 264 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.025	1.019	1.024
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1130	R ₁ = 0.0609, wR ₂ = 0.1319	R ₁ = 0.0406, wR ₂ = 0.1010
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0671, wR ₂ = 0.1247	R ₁ = 0.1064, wR ₂ = 0.1503	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.1062
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.368 / -0.305	0.995 / -0.355	0.322 / -0.182

Tabelle 16 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **36**, **37** und **38**.

Verbindung	36	37	38
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₀ AlBNS	C ₄₃ H ₆₅ AlBN	C ₂₇ H ₃₆ BNO
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	354.30	633.75	401.38
Temperatur (K)	296(2)	100(2)	105(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	27.416(10)	11.5861(4)	10.2125(9)
<i>b</i> (Å)	18.115(5)	11.6567(4)	17.2467(13)
<i>c</i> (Å)	21.674(7)	16.1698(5)	13.5743(13)
α (°)	90	81.5010(10)	90
β (°)	90.283(10)	89.116(2)	93.446(3)
γ (°)	90	66.7370(10)	90
Volumen (Å ³)	10764(6)	1982.03(12)	2386.5(4)
<i>Z</i>	23	2	4
Berechnete Dichte (g·cm ⁻³)	1.257	1.062	1.117
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.221	0.080	0.066
<i>F</i> (000)	4393	696	872
Beugungsbereich	1.347–26.022°	2.138–25.680°	2.321–26.021°
Gesammelte Reflexe	29220	32505	46366
Unabhängige Reflexe	16284	7419	4704
Min./max. Transmission	0.4095/0.7454	0.6636/0.7454	0.6745/0.7460
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	16284 / 971 / 2226	7419 / 523 / 420	4704 / 279 / 0
GOF von <i>F</i> ²	2.759	1.043	1.064
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.2931, wR ² = 0.5929	R ₁ = 0.0525, wR ² = 0.1369	R ₁ = 0.0393, wR ² = 0.0950
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.4074, wR ² = 0.6513	R ₁ = 0.0672, wR ² = 0.1475	R ₁ = 0.0451, wR ² = 0.0993
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	4.270 / -1.504	0.502 / -0.306	0.256 / -0.217

7. Literaturverzeichnis

- [1] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262; b) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344; c) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589; d) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506-5507; e) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480-482; f) J. Timney, I. Butler, D. S. Wright, *Organometallic Chemistry, Vol. 32*, Royal Society of Chemistry, **2005**, 51 ff.
- [2] S. A. Wells, A. Sartbaeva, V. L. Kuznetsov, P. P. Edwards, A. Nowakowski, M. Karim, D. Petering, D. Rais, R. Vilar, J. A. Hollingsworth, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley Online Library, **2011**.
- [3] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757.
- [4] 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*, 638-642.
- [5] G. Herzberg, *New York: Van Nostrand Reinhold*, **1950**, 2nd ed.
- [6] L. B. Knight Jr, K. Kerr, P. Miller, C. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842-16848.
- [7] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [8] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689-5693.
- [9] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [10] a) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 13375-13379; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327-330; c) M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464-14468.
- [11] S. Aldridge, A. J. Downs, *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*, John Wiley & Sons, **2011**, 285 f.
- [12] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Springer-Verlag, **2013**, 122 ff.
- [13] C. Peppe, R. Pavão das Chagas, *Synlett* **2004**, 1187-1190.
- [14] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763-2765.
- [15] R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2446-2451.
- [16] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564-565.

- [17] a) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729-1731; b) C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2858-2860.
- [18] H.-J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107-1109.
- [19] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113-1118.
- [20] a) J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402-2408; b) A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116-3119.
- [21] a) J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75-76; b) S. Schulz, A. Kuczkowski, D. Schuchmann, U. Flörke, M. Nieger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5487-5491.
- [22] J. D. Gordon, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950-951.
- [23] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724-1735.
- [24] a) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285-319; b) M. T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447-4451; c) S. G. Minasian, J. L. Krinsky, V. A. Williams, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10086-10087.
- [25] a) H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 4027-4038; b) A. C. Stelzer, P. Hrobarik, T. Braun, M. Kaupp, B. Braun-Cula, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4915-4923.
- [26] a) S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 969-970; b) S. Schulz, A. Voigt, H. W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5252-5253.
- [27] a) M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895-2896; b) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1754-1755; c) A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 149-152.
- [28] a) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 129-149; b) H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4125-4163.
- [29] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, John Wiley & Sons, **2009**, 65 ff.
- [30] a) C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4702-4706; b) H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 203-208; c) M. Huber, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 457-461; d) W. W. Tomlinson, D. H. Mayo, R. M. Wilson, J. P. Hooper, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4678-4687.
- [31] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276.
- [32] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384-14387.
- [33] J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Nature* **2018**, *557*, 92-95.
- [34] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [35] C. Bakewell, B. J. Ward, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2348-2356.

- [36] W. Kaminsky, H. J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1974**, *175*, 443-456.
- [37] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429-453.
- [38] a) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8387-8388; b) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9566-9567; c) H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10170-10171; d) S. Gonzalez-Gallardo, A. S. Cruz-Zavala, V. Jancik, F. Cortes-Guzman, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2793-2795.
- [39] a) I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *81*, 1995-2012; b) G. Busca, *Catal. Today* **2014**, *226*, 2-13; c) W. Lee, S. J. Park, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7487-7556.
- [40] D. Franz, S. Inoue, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9385-9397.
- [41] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 341-350.
- [42] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4294-4296.
- [43] T. Chu, S. F. Vyboishchikov, B. Gabidullin, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13306-13311.
- [44] D. Franz, T. Szilvasi, E. Irran, S. Inoue, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10037.
- [45] a) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, *269*, 966-967; b) K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 404; c) W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1777.
- [46] a) N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172-2174; b) R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1694-1695; c) R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12498-12509.
- [47] H. Zhu, Z. Yang, J. Magull, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 6420-6425.
- [48] H. Zhu, J. Chai, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, J. Magull, D. Vidovic, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, P. P. Power, W. A. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9472-9473.
- [49] J. Li, X. Li, W. Huang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15263-15266.
- [50] R. D. Davy, K. L. Jaffrey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8930-8936.
- [51] J. G. Speight, *Lange's handbook of chemistry, Vol. 1*, McGraw-Hill New York, **2005**, 1.145 ff.
- [52] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449-1461.
- [53] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9-13.
- [54] W. Uhl, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 1-32.
- [55] a) W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 9-17; b) W. Uhl, U. Schütz, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 931-934; c) W. Uhl, R. Gerding, I. Hahn, S. Pohl, W. Saak, H. Reuter, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3987-3992.
- [56] W. Uhl, R. Gerding, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 81-85.

- [57] a) W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1587-1592; b) W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 823-828; c) W. Uhl, U. Schütz, S. Pohl, W. Saak, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 373-379.
- [58] a) W. Uhl, A. Vester, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 941-945; b) W. Uhl, U. Schütz, S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 637-641.
- [59] a) R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983-2984; b) N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, *Organometallics* **1998**, *17*, 5431-5433; c) K. S. Klimek, C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2000**, *19*, 3085-3090; d) N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 341-350; e) R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784-10785; f) S. G. Minasian, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 4043-4045; g) I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. N. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11264-11276; h) Y. Zhao, Y. Liu, L. Yang, J.-G. Yu, S. Li, B. Wu, X.-J. Yang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6022-6030; i) T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818-10821.
- [60] a) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 862-863; b) A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 513-516; c) C. Klemp, C. Üffing, E. Baum, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 1787-1791; d) S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 865-869; e) B. Li, S. Kundu, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. Frenking, D. M. Andrada, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2543-2546.
- [61] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [62] a) N. Iwadate, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548-2549; b) A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7296-7299; c) R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594-9607; d) E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. Mkhalid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091-9161; e) A. B. Cuenca, R. Shishido, H. Ito, E. Fernández, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 415-430.
- [63] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511-4513; b) F. A. Cotton, X. Feng, *Organometallics* **1998**, *17*, 128-130; c) C. Boehme, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2184-2190.
- [64] a) P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266-1274; b) Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, H. Zhu, C. Schulzke, K. Starke, M. Baldus, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7072-7074.
- [65] a) J. D. Gorden, C. L. B. MacDonald, A. A. H. Cowley, *Main Group Chem.* **2005**, *4*, 33-38; b) C. Ganesamoorthy, M. Matthias, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11437-11444.
- [66] a) N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 1866-1867; b) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power,

- J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667-2679; c) C. Schenk, R. Köppe, H. Schnöckel, A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3681-3685.
- [67] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436-440.
- [68] N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461-4465.
- [69] T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9195-9202.
- [70] a) D. L. Schmidt, E. E. Flagg, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1262-1265; b) H. Lehmkuhl, O. Olbrysch, H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 708-714; c) M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086-1093; d) R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694-6702.
- [71] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532-3554; b) S. DeCarlo, D. H. Mayo, W. Tomlinson, J. Hu, J. Hooper, P. Zavalij, K. Bowen, H. Schnöckel, B. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4344-4353.
- [72] T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics* **2012**, *31*, 3806-3809.
- [73] J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Kelch, D. Prieschl, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12132-12135.
- [74] T. Bauer, S. Schulz, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1807-1810.
- [75] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082-7098.
- [76] J. Hinton, R. Briggs, *Academic Press, London* **1978**, 279.
- [77] A. Ecker, R. Köppe, C. Üffing, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 817-822.
- [78] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329-4346.
- [79] D. M. Chan, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 442-443.
- [80] P. Stoppioni, M. Di Vaira, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1147-1154.
- [81] J. Tian, D. Sang, *Arkivoc* **2015**, *6*, 446-493.
- [82] L. A. Lesikar, A. F. Richards, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1411-1422.
- [83] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10407-10409.
- [84] P. Pullmann, K. Hensen, J. W. Bats, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1312-1315.
- [85] A. H. Cowley, J. D. Gordon, C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, B. G. McBurnett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1937-1938.
- [86] E. V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 457-460.
- [87] P. B. Duval, C. J. Burns, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357-3361.
- [88] M. Schormann, K. S. Klimek, H. Hatop, S. P. Varkey, H. W. Roesky, C. Lehmann, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 225-236.
- [89] C. Dohmeier, H. Schnöckel, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Robl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1655-1657.
- [90] C. Üffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2397-2400.
-

- [91] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791-797.
- [92] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8272-8275.
- [93] M. Dömling, *persönliche Mitteilung*.
- [94] C. Pranckevicius, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Kirsch, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10524-10529.
- [95] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1927-1929.
- [96] Y. Dang, L. Meng, M. Qin, Q. Li, X. Li, *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 7.
- [97] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1388-1391.
- [98] P. Tholen, Z. Dong, M. Schmidtman, L. Albers, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13319-13324.
- [99] J. Wahler, *Dissertation* **2013**, Universität Würzburg.
- [100] J. Seufert, *Dissertation* **2018**, Universität Würzburg.
- [101] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805.
- [102] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [103] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [104] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [105] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [106] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [107] H. Lehmkuhl, O. Olbrysch, H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, *1973*, 708-714

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Holger Braunschweig bedanken, für dieses reizvolle Projekt sowie den Möglichkeiten und Bedingungen im Arbeitskreis Braunschweig. Danke Holger, für deine Unterstützung, deine Begeisterung und deinen Glauben an mich und an die Aluminiumchemie, besonders zu den Zeiten, als das Thema keine fruchtbaren Ergebnisse lieferte. Es war sehr schön zu wissen, dass obwohl du sehr viel zu tun hast, du immer ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hattest. Die vielen Schafkopfrunden habe ich auch sehr genossen!

Ein großes Dankeschön an meinen Laborkollegen Dr. Krzysztof Radacki! Danke Krzys, für die vielen Sachen die ich von dir gelernt habe, sei es das Lösen von Kristallstrukturen, Grundlagen der DFT-Rechnung, das Korrigieren von wissenschaftlichen Arbeiten, die Erziehung von Studenten, die kulturelle Erweiterung meines Musikgeschmacks (Pink Floyd, Dire Straits, Queen, Phil Collins...). Danke für die Unterstützung bei den verschiedensten Problemen und für das Aufbauen, wenn es mal nicht so gut lief und für deine Korrekturen dieser Arbeit.

Einen herzlichen Dank gilt auch meinen Praktikanten Michael Dömling, Anna Lamprecht, Tobias Tröster und Leonie Wüst, die mich durch ihren Fleiß und Einsatz bei den Synthesen unterstützt haben, und die mich durch ihr Interesse und Enthusiasmus zusätzlich motiviert haben. Danke auch an Regina Drescher und Samuel Nees, für die tolle Zusammenarbeit in der Alu-chemie und der Gründung von AK-Alu. Vielen Dank euch allen für die vielen verrückten und schönen Momente im Labor.

Thanks to you Conor, for your help to English up my german English, the nice collaboration, your input towards my chemistry and your help with terrible x-ray disorders.

Besonders möchte ich mich auch bei Dr. Thomas Kupfer bedanken, dafür, dass du meine ersten langweiligen Strukturen gemessen hast, für die Starthilfe in die Alu-chemie und für die vielen Korrekturen, Hilfe bei Manuskripten und DFT-Rechnungen.

Ein großes Dankeschön auch an den AK Lichtenberg, vor allem dir Crispin für die vielen Diskussionen und Ratschläge, aber auch deiner Gruppe, die mir gegen Ende die Gelegenheit gab, an euren Abzügen meine letzten Arbeiten zu vollenden.

Danke an Dr. Rian Dewhurst und Dr. Marc-André Légaré für Unterstützung bei den Manuskripten sowie an Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla, Dr. Thomas Kupfer und Dr. Marc-André Légaré für die DFT-Rechnungen. Für Diskussionen und Ideen bei Synthesen möchte ich mich bei Dr. Justin Wolf, Dr. Tom Stennet und Dr. Karsten Kollan bedanken.

Weiterehin möchte ich mich bei Dr. Karsten Kollan für die Korrektur dieser Arbeit bedanken, genauso wie bei Samuel Nees und Leonie Wüst.

Danke an Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer für die gewissenhafte Durchführung von NMR-spektroskopischen Spezialmessungen, an Sabine Timmroth und Liselotte Michels für die Messungen der Elementaranalysen, den Mitarbeiterinnen des Sekretariats, Birgit Zepke und Sabine Timmroth für den reibungslosen Ablauf der Bürokratie, an Kai Hammond und Marcel Müller für GCMS-Messungen, Christoph Mahler für die Anfertigung von Massen-Spektren und an Alexander Hermann für die entspannte Labor 211-Atmosphäre.

Darüber hinaus danke ich allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig für die Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre.

Zuletzt möchte ich mich noch bei allen bedanken, die mich während meines Studiums und der Promotion begleitet oder unterstützt haben. Vor allem bei meiner Mutter und der Familie ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre, und bei Conny, für die Unterstützung in der Schreibphase.