

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON
BORYLDIAZENIDOKOMPLEXEN**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Anna Rempel

Würzburg 2021

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON
BORYLDIAZENIDOKOMPLEXEN

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

vorgelegt von

Anna Rempel

aus Werchnjaja-Pyschma

Würzburg 2021

Eingereicht am:

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

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:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Oktober 2016 bis August 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Functionalization of N₂ via Formal 1,3-Haloboration of a Tungsten(0) σ -Dinitrogen Complex“

A. Rempel, S. K. Mellerup, F. Fantuzzi, A. Herzog, A. Deußenberger, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16019–16027.

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

Weitere Publikationen in Fachjournalen:

“*Highly Strained Heterocycles Constructed from Boron-Boron Multiple Bonds and Heavy Chalcogens*”

H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5697–5700; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609.

„*Synthesis of unsymmetrical B₂E₂ and B₂E₃ heterocycles by borylene insertion into boradichalcogeniranes*“

S. Liu, M.-A. Légaré, A. Hofmann, A. Rempel, S. Hagspiel, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4662–4666.

„*Tuneable reduction of cymantrenylboranes to diborenes or borylene-derived boratafulvenes*“

U. Schmidt, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, A. Hermann, D. Prieschl, A. Rempel, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14809–14812.

„*Synthesis of polyheterocyclic 1,1-diboryltriazenes by γ -nitrogen insertion of azides into activated B-B single bonds*“

D. Prieschl, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Rempel, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5681–5684.

„*2,2'-Bipyridyl as a Redox-Active Borylene Abstraction Agent*“

S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866–10873.

„*Highly Colored Boron-Doped Thiazolothiazoles from the Reductive Dimerization of Boron Isothiocyanates*“

S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, A. Hermann, T. Brückner, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6519–6524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6446–6450.

„*Reduction and Rearrangement of a Boron(I) Carbonyl Complex*“

M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3000–3005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2963–2968.

„*Synthesis of Boron Analogues of Enamines via Hydroamination of a Boron-Boron Triple Bond*“

T. Brückner, M. Heß, T. E. Stennett, A. Rempel, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 747–752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 736–741.

„*Bismuth Atoms in Hydrocarbon Ligands: Bismepines as Rigid, Ditopic Arene Donors in Coordination Chemistry*“

J. Ramler, L. Wüst, A. Rempel, L. Wolz, C. Lichtenberg, *Organometallics* **2021**, *40*, 832–837.

„*Synthesis and characterisation of boranediyl- and diboranediyl-bridged diplatinum A-frame complexes*“

C. Brunecker, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, J. Böhnke, A. Stoy, M. Heß, A. Hofmann, C. Lenczyk, C. Lichtenberg, J. Ramler, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3506–3515.

„Reactivity of cyano- and isothiocyanatoborylenes: metal coordination, one-electron oxidation and boron-centred Brønsted basicity“

S. Hagspiel, D. Elezi, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, M. Härterich, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 7937–7942.

„Reactions of diborenes with terminal alkynes: mechanisms of ligand-controlled anti-selective hydroalkynylation, cycloaddition and C≡C triple bond scission“

L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, D. Prieschl, A. Rempel, F. Rohm, K. Radacki, F. Schorr, T. Thiess, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9506–9515.

„Rethinking Borole Cycloaddition Reactivity“

F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Brückner, K. Radacki, G. Bélanger-Chabot, T. B. Marder, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, doi: 10.1002/chem.202101290.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
acac	Pentan-2,4-dion
ADP	Adenosindiphosphat
Ar	Aryl
Ar ^{Cl}	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃
Ar ^F	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃
Ar ^F	C ₆ F ₅
ATP	Adenosintri-phosphat
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Äq.	Äquivalent(e)
9-BBN	9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (BC ₈ H ₁₄)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breit
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CAAC	Cyclisches Alkylaminocarben
Cat	Catecholat
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
<i>cis</i>	auf der gleichen Seite liegend
cm	Zentimeter
Col	2,4,6-Collidin = 2,4,6-Trimethylpyridin
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
CSD	Cambridge Structural Data
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
depe	Bis(diethylphosphino)ethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	<i>Diisobutyl</i> aluminiumhydrid
Dipp	2,6- <i>Diisopropyl</i> phenyl
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
dppp	Bis(diphenylphosphino)propan
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
Dur	Duryl, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl
E	Hauptgruppenelement

$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_{pa}	Anodisches Peakpotential
E_{pc}	Kathodisches Peakpotential
EDA	Energy Decomposition Analysis
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii (lat.: und andere)
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl
FWMH	Full width at half maximum - Halbwertsbreite [Hz]
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GOF	Goodness of Fit
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
Kat	Katalysator
kcal	Kilokalorien
kJ	Kilojoule
LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Lut	2,6-Lutidin = 2,6-Dimethylpyridin
<i>m</i>	meta
m	Multiplett (NMR)
M	Metall
MBO	Mayer Bindungsordnung
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
μmol	Mikromol
MS	Massenspektrometrie
N_{β}	distales Stickstoffatom

NHC	N-heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz
NOCV	Natural Orbitals for Chemical Valence
<i>o</i>	ortho
OTf	Trifluormethansulfonat (CF ₃ SO ₃ ⁻)
P ₃ B	Tris(2- <i>diisopropyl</i> phosphinophenyl)boran
P ₃ Si	Tris(2- <i>diisopropyl</i> phosphinophenyl)silan
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
4-Pic	4-Picolin = 4-Methylpyridin
Pin	Pinakolat (C ₆ H ₁₂ O ₂)
pm	Pikometer (10 ⁻¹² m)
PNP	2,6-Bis(<i>di</i> <i>tert</i> butylphosphinomethyl)pyridin)
ppm	parts per million
quin	Quintett (NMR)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl
R, R'	Beliebiger organischer Rest, sofern nicht anders angegeben
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept.	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Triisopropylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
Tn	Thienyl
Tp	Terphenyl
<i>trans</i>	auf der gegenüberliegenden Seite
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
vgl.	vergleiche
Vol%	Volumenprozent
VT-NMR	Variable Temperature NMR Experiment
X	Halogenid, sofern nicht anders angegeben
z. B.	zum Beispiel
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
Δρ	Deformationsdichte
Δ _f H°	Bildungsenthalpie unter Standardbedingungen [kJ·mol ⁻¹]
λ	Wellenlänge [nm]
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
hν	photolytische Bedingungen

INHALTSVERZEICHNIS

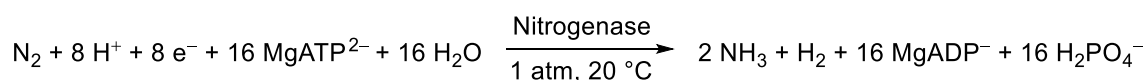
I	EINLEITUNG	1
1	Biologische und industrielle Stickstoff-Fixierung.....	1
2	Synthetische Stickstoff-Fixierung.....	4
2.1	Aktivierung von Distickstoff an Übergangsmetallen	4
2.2	Aktivierung von Distickstoff an Hauptgruppen-elementen.....	11
3	Reaktivität von Distickstoffkomplexen	13
3.1	Darstellung von Stickstoff–Wasserstoff-Bindungen	15
3.2	Darstellung von Stickstoff–Element-Bindungen	23
3.3	Distickstoff-Eliminierung	29
3.4	N–N Bindungsspaltung.....	32
II	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	35
1	Diazenidokomplexe.....	35
2	Synthese von Boryldiazenidokomplexen	39
2.1	Synthese von Dihalogenboryldiazenidokomplexen	39
2.2	Synthese von [Aryl(halogen)boryl]diazenidokomplexen	44
2.3	Synthese von (Diarylboryl)diazenidokomplexen	57
2.4	Umsetzung mit weiteren Boranen	62
3	Reaktivität von Boryldiazenidokomplexen	65
3.1	Reaktivität gegenüber Elektrophilen	66
3.2	Reaktivität gegenüber Lewis-Basen	83
3.3	Reaktionen der Element–Halogen-Bindungen.....	90
III	ZUSAMMENFASSUNG.....	103
IV	SUMMARY	111
V	EXPERIMENTELLER TEIL	119
1	Allgemeine Arbeitstechniken	119
2	Analytische Methoden	120
3	Ausgangsverbindungen	122
4	Synthese und Charakterisierung	123
VI	ANHANG.....	151
	Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	151
VII	LITERATURVERZEICHNIS	157

I EINLEITUNG

1 Biologische und industrielle Stickstoff-Fixierung

Als Bestandteil von Aminosäuren und Proteinen ist Stickstoff ein essenzielles Element für lebende Organismen. Mehr als 99 % des auf der Erde vorkommenden Stickstoffs liegt in Form von molekularem Distickstoff (N₂) in der Atmosphäre vor, doch nur wenige Organismen sind in der Lage, dieses inerte Molekül nutzbar zu machen.^[1]

Die Umwandlung von Luftstickstoff in bioverfügbare Moleküle wird biologische Stickstoff-Fixierung genannt. Diese verläuft mit Hilfe des Enzyms Nitrogenase, welches in einer ausgewählten Gruppe von Mikroorganismen zu finden ist.^[2] Bei der Stickstoff-Fixierung wird atmosphärischer Distickstoff zu Ammoniak reduziert (Schema 1). Die am besten untersuchte Nitrogenase ist die FeMo-Nitrogenase, wobei auch FeV- und FeFe-Nitrogenasen bekannt sind.^[3] Ein großer Fortschritt in der Aufklärung der Funktionsweise dieser Enzymklasse gelang durch kristallographische Untersuchungen.^[4-9] Die FeMo-Nitrogenase besteht aus zwei Metalloproteinkomponenten, dem Fe-Protein und dem FeMo-Protein. Das Fe-Protein besitzt zwei ATP-Bindungsstellen, an denen eine Mg²⁺-katalysierte, enzymatische Hydrolyse von ATP zu ADP stattfindet und einen [Fe₄S₄]-Cluster, der als Einelektronenreduktionsmittel dient.^[10, 11] Das FeMo-Protein ist ein Tetramer aus zwei FeMo-Cofaktoren und zwei P-Clustern. An den FeMo-Cofaktoren befindet sich das aktive Zentrum, das für die Substratbindung und -reduktion verantwortlich ist. Die P-Cluster ermöglichen den Elektronentransfer von dem Fe-Protein zu den FeMo-Cofaktoren.^[2, 3] Der exakte Mechanismus der Stickstoff-Fixierung durch die Nitrogenase ist jedoch bis heute nicht komplett aufgeklärt. Aus diesem Grund steht die Synthese von Modellsystemen zur Aufklärung des genauen Mechanismus seit mehreren Jahrzehnten im Fokus der Forschung.



Schema 1 Biologische Stickstoff-Fixierung durch FeMo-Nitrogenase.^[2]

Für die Entwicklung der modernen Landwirtschaft war die zusätzliche Produktion von Ammoniak essenziell, da es für die Herstellung von Düngemittel benötigt wird. Aus diesem Grund wurde schon Anfang des 20. Jahrhunderts daran geforscht, verwertbare Verbindungen aus Distickstoff zu generieren.

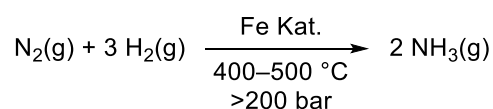
Molekularer Stickstoff ist sehr reaktionsträge und wird daher auch als Inertgas verwendet. Für diese Eigenschaft sind unter anderem mehrere physikalische Charakteristika verantwortlich. Distickstoff ist ein unpolares Molekül mit einem hohen Ionisationspotential (15.841 eV) und einer negativen Elektronenaffinität (-1.903 eV). Zudem besitzt N₂ eine sehr niedrige Protonenaffinität (493.8 kJ·mol⁻¹), welche sogar geringer ist als die von Methan (543.5 kJ·mol⁻¹). Dies macht eine Protonierung unter Normalbedingungen, selbst mit sehr starken Säuren bislang unmöglich. Die N–N-Dreifachbindung zeigt eine hohe Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) von 962 kJ·mol⁻¹, die allerdings nicht direkt die Inertheit von N₂ erklärt, da Acetylen über eine ähnlich große (942 kJ·mol⁻¹) und Kohlenstoffmonoxid sogar über eine noch höhere (1070 kJ·mol⁻¹) Bindungsdissoziationsenthalpie verfügt. Trotzdem sind Acetylen und CO unter Normalbedingungen deutlich reaktiver. Um diesen Unterschied zu erklären, muss die Energie betrachtet werden, die nötig ist, um formal die erste Bindung der Dreifachbindung zu spalten. Diese beträgt bei Distickstoff 410 kJ·mol⁻¹ und bei Acetylen lediglich 222 kJ·mol⁻¹. Bei Betrachtung der Grenzorbitale von N₂ werden ebenfalls die reaktionsträgen Eigenschaften von Distickstoff veranschaulicht: Die Kombination aus dem energetisch tief liegenden HOMO und dem energetisch hoch liegenden LUMO ($\Delta E(\text{HOMO-LUMO}) = 10.82 \text{ eV}$) erschweren Elektronen-Transfer- und Lewis-Säure/Base-Reaktionen.^[12-14]

Prinzipiell ist die Bildung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff und Wasserstoff exotherm ($\Delta_f H^\circ = -45.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[15] Die Betrachtung der möglichen Intermediate auf dem Weg von N₂ zu NH₃ verdeutlicht jedoch, weshalb die Reaktion unter Normalbedingungen nicht stattfindet. Die Bildungsenthalpien von beispielsweise Z-Diazen (N₂H₂) und Hydrazin (N₂H₄) sind stark endotherm ($\Delta_f H^\circ_{\text{Z-N}_2\text{H}_2} = +212.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4} = +95.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), weshalb zu erwarten ist, dass bei der Bildung von Ammoniak aus Distickstoff eine sehr hohe Energiebarriere überwunden werden muss.^[12, 15]

In den Jahren 1903 bis 1909 entwickelten *Haber* und *van Oordt* die heterogen katalysierte Synthese für Ammoniak im Labormaßstab, ausgehend von molekularem Stickstoff und Wasserstoff.^[1, 16-18] Als Katalysatoren fungierten zunächst Eisen- oder Nickel-, sowie später

auch Osmium-Verbindungen. *Mittasch* und Mitarbeiter (*BASF*) beschäftigten sich mit der Weiterentwicklung des Katalysators, bestehend aus Fe_3O_4 , K_2O und Al_2O_3 , woraufhin die *BASF* 1909 ein Patent zur Ammoniaksynthese ausgehend aus N_2 und H_2 anmeldete.^[19] *Bosch* konnte diese Synthese in einen großtechnischen Maßstab übertragen, wodurch im Jahr 1913 die industrielle Ammoniakdarstellung gestartet wurde. Als Katalysator fungierten Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 mit geringen Mengen an Al_2O_3 , K_2O , MgO und CaO .^[1, 20] Zu dieser heterogenen Katalysereaktion selbst gibt es detaillierte Kinetikstudien, doch der präzise Mechanismus ist bis heute unklar.^[21-27] Die Entdeckung, Entwicklung und Aufklärung dieser Ammoniaksynthese wurde mit drei Nobelpreisen ausgezeichnet (1918 *Haber*; 1931 *Bosch*, *Bergius*; 2007 *Ertl*).^[21-23, 27]

Die aktive Form der eingesetzten Katalysatoren entsteht erst bei Temperaturen von 400–500 °C. Zusätzlich werden sehr hohe Drücke von über 200 bar benötigt, um das Gleichgewicht nach dem Prinzip von *Le Chatelier* auf die Seite des Ammoniaks zu verschieben (Schema 2). Die Synthese über das *Haber-Bosch*-Verfahren erreicht lediglich eine Ausbeute von ca. 18 Vol% und geht gleichzeitig mit einem sehr hohen Energieverbrauch einher.^[28] Heute wird ca. ein Prozent des weltweiten Energieverbrauchs für die Synthese von Ammoniak verwendet.^[29]



Schema 2 Ammoniaksynthese nach dem *Haber-Bosch*-Verfahren.^[28]

Diese Umstände führen dazu, dass seit Jahrzehnten intensiv an alternativen Darstellungsmöglichkeiten für Ammoniak geforscht wird. Einerseits wird an der Aufklärung der natürlichen Stickstoff-Fixierung gearbeitet, und andererseits der Einsatz von verschiedenen Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren untersucht, um eine effizientere synthetische Methode zur Aktivierung von Distickstoff zu entwickeln.

2 Synthetische Stickstoff-Fixierung

2.1 Aktivierung von Distickstoff an Übergangsmetallen

Der erste Beweis für die Aktivierung von molekularem Stickstoff mit Übergangsmetallen wurde 1964 von *Haight* und *Scott* beschrieben. In einer kathodischen Reduktion bzw. Reduktion einer wässrigen Lösung von Molybdat oder Wolframat mit SnCl_2 und eingeleitetem N_2 -Gas, konnte die Bildung von kleinen Mengen Ammoniak beobachtet werden.^[30] Im gleichen Jahr machten *Vol'pin* und *Shur* dieselbe Beobachtung unter mildereren Bedingungen, bei der Reaktion von CrCl_3 und $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ oder EtMgBr in Ether und eingeleitetem Distickstoff-Gas.^[31] Zwei Jahre später konnte gezeigt werden, dass auch andere Übergangsmetalle dazu in der Lage sind, N_2 zu fixieren. Dafür wurde N_2 in ein Reaktionsgemisch aus TiCl_4 und $i\text{Pr}_3\text{Al}$ oder $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und EtMgBr eingeleitet.^[32]

Den ersten isolierten Distickstoffkomplex an einem Übergangsmetall $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ konnten *Allen* und *Senoff* 1965 charakterisieren.^[33, 34] Die Synthese erfolgte durch Reduktion von RuCl_3 mit Hydrazin in einer wässrigen Lösung. Ein Jahr später wurde anhand dieses Komplexes auch die erste Kristallstruktur und damit der strukturelle Nachweis eines Distickstoffkomplexes erhalten.^[35]

Im Jahr 1967 beschrieb *Yamamoto* die erste Reaktion eines Übergangsmetalls mit molekularem Stickstoff zu einem definierten N_2 -Übergangsmetallkomplex.^[36] Der Komplex $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (acac = Pentan-2,4-dion) wurde mit AlEt_2OEt in Gegenwart von Triphenylphosphan unter Stickstoffatmosphäre reduziert. Aufgrund der nicht detektierbaren IR-Streckschwingung der Co–H-Bindung wurde anfänglich vermutet, dass es sich um die Verbindung $[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ handelte. Anhand weiterer Untersuchungen des Systems, wie die thermische Zersetzung, Reaktivitätsstudien und die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls konnte das Produkt als der Hydridokomplex $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ identifiziert werden.^[37-40]

Bei dem Versuch, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$ aus einer Reaktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ mit molekularem Stickstoff zu generieren,^[41] entstand der erste dinukleare Distickstoffkomplex, welcher jedoch erst ein Jahr später als *trans*- $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-N}_2)]^{4+}$ identifiziert wurde.^[42]

2.1.1 Bindungssituation

Für eine Diskussion der Bindungssituation von Distickstoffkomplexen müssen zunächst die Grenzorbitale des N_2 -Fragments betrachtet werden. Diese sind in Abbildung 1 (links) schematisch dargestellt. Zu sehen sind das LUMO ($1\pi_g^*$), das HOMO ($3\sigma_g$) und das HOMO–1 ($1\pi_u$). Zum Vergleich ist auf der rechten Seite die schematische Darstellung der Grenzorbitale des CO-Moleküls (LUMO ($2\pi^*$) und HOMO (5σ)) abgebildet. Die jeweiligen Orbitalkoeffizienten sind in Prozent angegeben und beziehen sich auf ein Stickstoff- bzw. auf das Kohlenstoffatom.

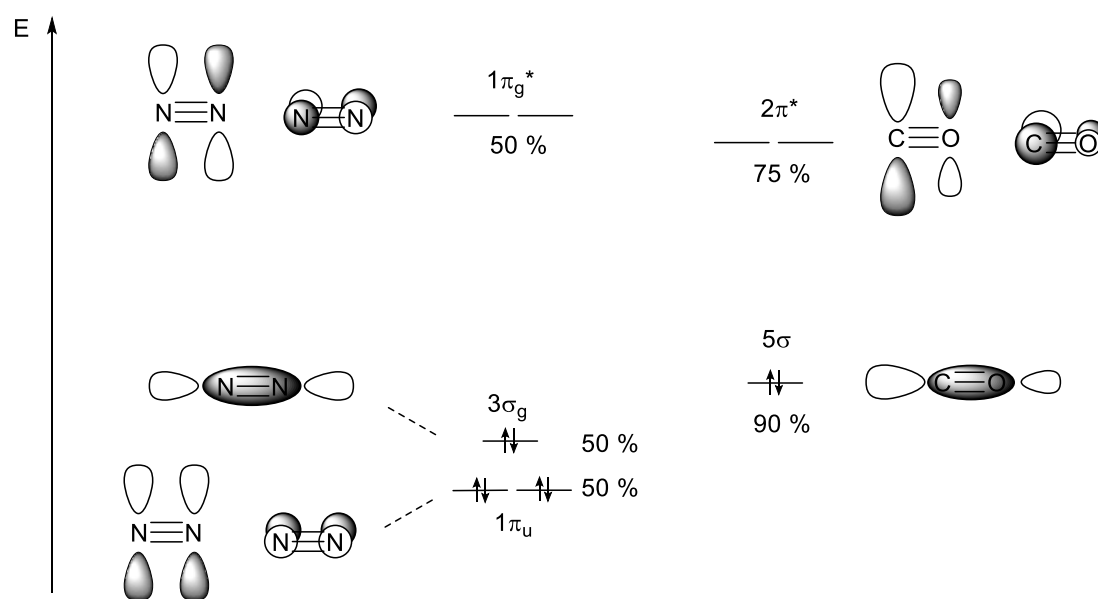


Abbildung 1 Links: Grenzorbitale des N_2 -Moleküls (LUMO ($1\pi_g^*$), HOMO ($3\sigma_g$) und HOMO–1 ($1\pi_u$)). Rechts: Grenzorbitale des CO-Moleküls (LUMO ($2\pi^*$) und HOMO (5σ)). Mit den jeweiligen Orbitalkoeffizienten bezogen auf ein N- bzw. das C-Atom [%].^[43, 44]

Aufbauend auf diesen Grenzorbitalen lassen sich die Wechselwirkungen zwischen dem Distickstoffmolekül und dem Metallzentrum mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell beschreiben.^[45, 46] In Abbildung 2 sind die Orbitalwechselwirkungen zwischen dem *end-on* bzw. *side-on* gebundenem N_2 -Fragment und dem Metallzentrum schematisch dargestellt. In dem Fall der *end-on*-Koordination erfolgt die σ -Hinbindung aus dem besetzten $3\sigma_g$ -Orbital (HOMO) des N_2 -Fragments in das leere d_{z^2} -Orbital des Metallzentrums. Liegt eine *side-on*-Bindung vor, so erfolgt die σ -Hinbindung aus dem besetzten $1\pi_u$ -Orbital (HOMO–1) des N_2 -Fragments in das leere d_{z^2} -Orbital des Metallzentrums. Die π -Rückbindung erfolgt bei beiden Koordinationsformen aus dem besetzten d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbital des Metallzentrums in das leere

$1\pi_g^*$ -Orbital (LUMO) des N_2 -Fragments. Diese Rückbindung stärkt die M–N-Bindung und schwächt gleichzeitig die N–N-Bindung, wodurch eine weitere Funktionalisierung des N_2 -Fragments ermöglicht wird.^[43, 47-50] Die Stärke der Aktivierung ist somit proportional zur Stärke der Rückbindung.^[51]

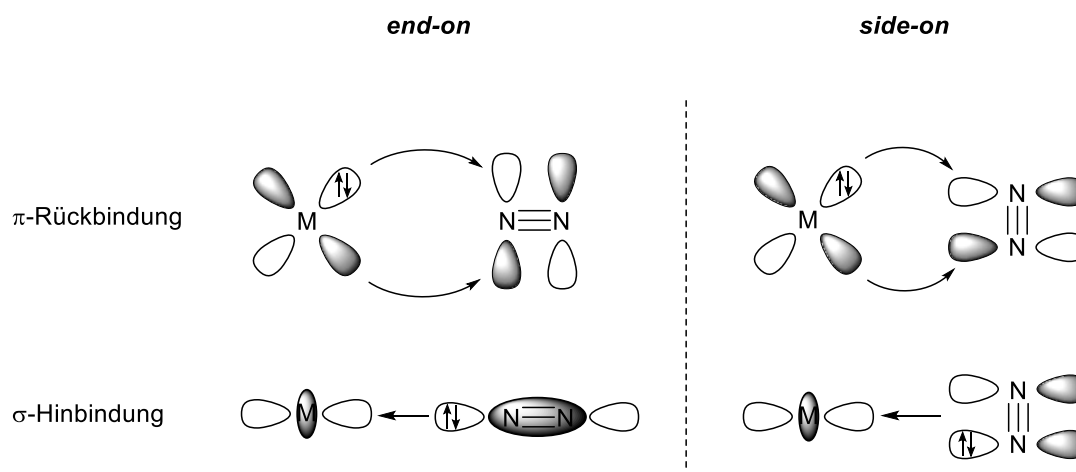


Abbildung 2 Schematische Orbitalwechselwirkung der *end-on* (links) und *side-on* (rechts) gebundenen Distickstoffkomplexe.^[50]

Bei Betrachtung der *end-on*-Koordination fällt zunächst die Ähnlichkeit zu dem isoelektronischen Liganden Kohlenstoffmonoxid auf. Bei genauerer Betrachtung der Grenzorbitale ergeben sich allerdings bedeutende Unterschiede, wie in Abbildung 1 dargestellt ist. Bei dem N_2 -Fragment ist der Orbitalkoeffizient sowohl bei dem HOMO als auch bei dem LUMO symmetrisch auf beide Stickstoffatome verteilt. Bei Kohlenstoffmonoxid ist aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom die Verteilung der Ladungsdichte asymmetrisch. Der größere Orbitalkoeffizient ist am elektronegativeren Kohlenstoffatom lokalisiert, dieser beträgt im LUMO 75 % und im HOMO sogar 90 %. Dies führt zu einem deutlich besseren Orbitalüberlapp mit dem Metallfragment. Zudem liegt das LUMO von N_2 energetisch leicht unter dem von CO und das HOMO von N_2 deutlich tiefer als das von CO. Die Kombination aus der energetischen Lage des freien Elektronenpaares mit der großen HOMO-LUMO-Lücke und die Verteilung der Orbitalkoeffizienten führt dazu, dass N_2 ein schlechterer σ -Donor und auch π -Akzeptor ist.^[43, 44, 47, 52] Somit ist es nicht verwunderlich, dass die Vielzahl an Carbonyl-Übergangsmetallkomplexen bislang mit Distickstoff noch nicht erreicht wurde.^[53, 54]

2.1.2 Gegenüberstellung der Koordinationsmodi

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit konnten Distickstoffkomplexe mit fast jedem Übergangsmetall in unterschiedlichen Koordinationsmodi dargestellt werden. Der Bindungsmodus hängt dabei von vielen Faktoren ab, wie dem Metallzentrum, der Oxidationsstufe des Metalls und der Ligandensphäre.^[55] Ein Überblick über die verschiedenen Koordinationsformen ist in Abbildung 3 dargestellt.

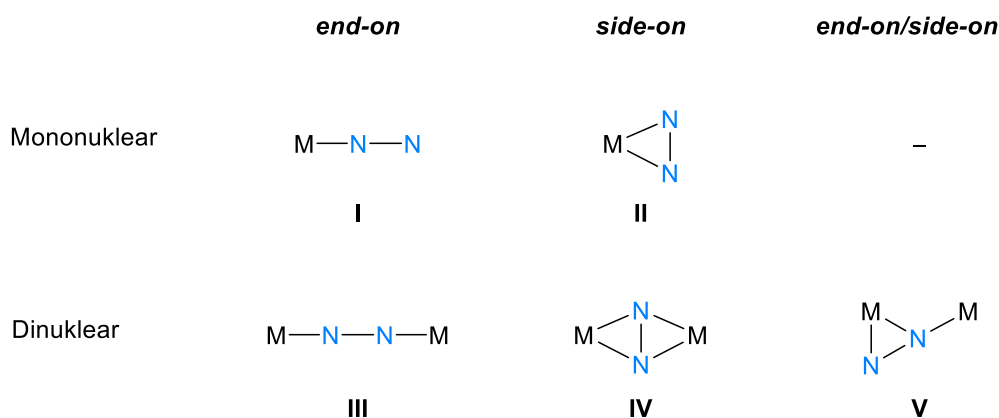


Abbildung 3 Bindungsmodi von Distickstoffkomplexen.^[55]

Der Grad der formalen Reduktion der N–N-Bindungsordnung wird in der Literatur häufig als Stärke der Aktivierung bezeichnet. Diese kann experimentell anhand der Bindungslänge und der IR-Streckschwingung der N–N-Bindung quantifiziert werden. Freies N₂ besitzt eine berechnete Bindungslänge von 1.09768 Å und eine berechnete Schwingungsbande bei 2358.57 cm⁻¹.^[49] Je größer die N–N-Bindungslänge, bzw. je niedriger die Wellenzahl der N–N-Streckschwingung ist, desto stärker ist die Aktivierung des N₂-Fragments im Komplex.

Mononukleare Vertreter stellen die bis heute am häufigsten beschriebenen Distickstoffkomplexe dar. Theoretisch sind zwei mögliche Koordinationsformen vorstellbar, die *end-on*- **I** und die *side-on*-Koordinationsform **II** (Abbildung 3). Allerdings liegen alle unter Normalbedingungen isolierten Verbindungen lediglich in der *end-on*-Koordinationsform vor. Eine theoretische Studie zeigt, dass diese verglichen mit der *side-on*-Koordinationsform energetisch begünstigt ist.^[56] Es gibt bislang nur wenige Beispiele für die Bildung von metastabilen *side-on* koordinierten Distickstoffkomplexen.^[57, 58] Bei Bestrahlung der *end-on* koordinierten Komplexe $[M(NH_3)_5(\eta^1-N_2)]^{2+}$ (M = Ru, Os) im Festkörper, wird die reversible Isomerisierung zu den *side-on* koordinierten Komplexen $[M(NH_3)_5(\eta^2-N_2)]^{2+}$ beobachtet.^[59-61] Von dem

Osmium-Vertreter $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\eta^2\text{-N}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**1**) konnte mittels *in situ* Laserbestrahlung der Probe auf dem Diffraktometer eine Kristallstruktur erhalten werden (Abbildung 4).^[59] Der erste isolierte Distickstoffkomplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ (**2**) ist ein Beispiel für den mononuklearen *end-on*-Koordinationsmodus (Abbildung 4).^[33]

Ein bis heute sehr gut untersuchtes System stellen die Distickstoffkomplexe des sogenannten *Chatt*-Typs dar. Diese sind oktaedrisch koordinierte Bis(distickstoff)komplexe der Gruppe 6 in der formalen Oxidationsstufe Null und mit Phosphanliganden in der Koordinationssphäre, wie beispielsweise *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (M = Mo (**3a**), W (**3b**), dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, Abbildung 4).^[62, 63] Der Durchschnittswert der N–N-Bindungslänge der bekannten mononuklearen Distickstoffkomplexe beträgt 1.11(15) Å und die Streckschwingung beläuft sich zwischen 2250 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} .^[64] Das N_2 -Fragment in diesem Bindungsmodus besitzt demnach in den meisten Fällen weiterhin formal seinen dreibindigen Charakter.

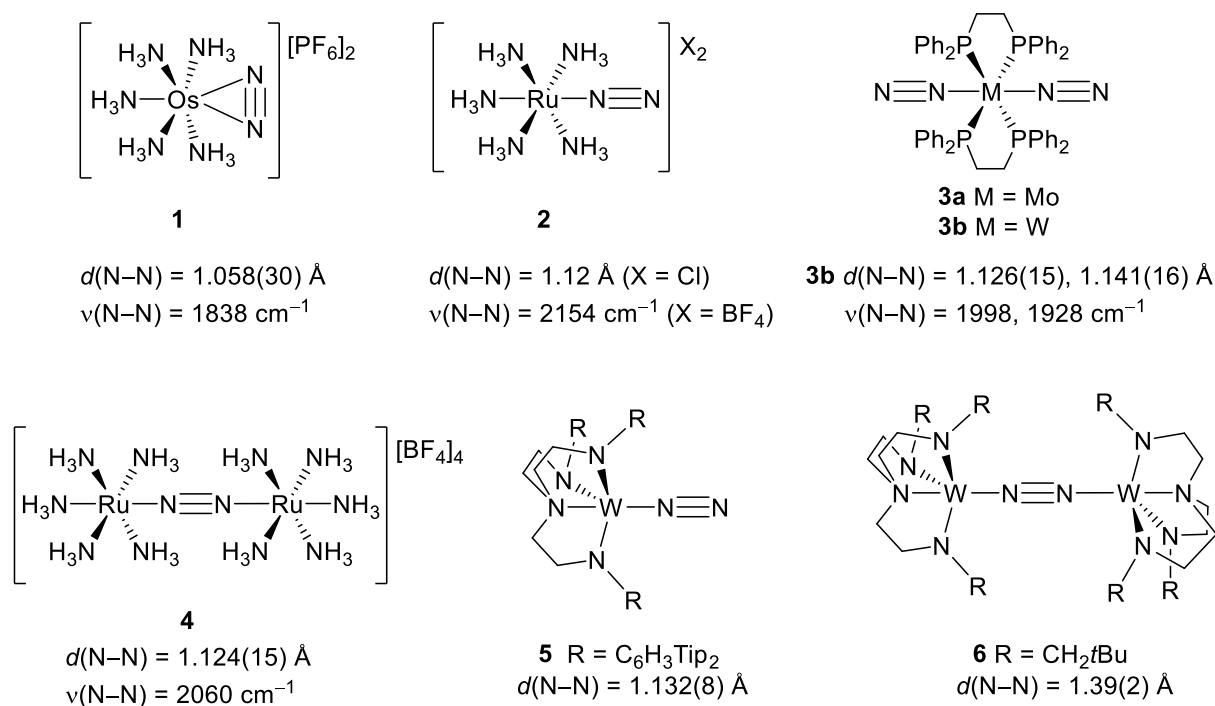


Abbildung 4 Ausgewählte Beispiele von mono- und dinuklearen *end-on* gebundenen Distickstoffkomplexen.^[33, 35, 42, 59, 62, 63, 65-68]

Unter den dinuklearen Komplexen sind sowohl die *end-on*- **III** als auch die *side-on*-Koordinationsmodi **IV** bekannt (Abbildung 3). Bei der *end-on*-Koordinationsmodus ist zunächst auffällig, dass mit der Beteiligung des zweiten Metallzentrums in den meisten Fällen eine leichte Aufweitung der N–N-Bindung zu beobachten ist. Die durchschnittliche Bindungslänge

in diesen Komplexen beträgt $1.19(7) \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich einer N–N-Doppelbindung.^[64] Doch innerhalb dieses Koordinationsmodus gibt es eine starke Varianz der Bindungslängen. Beispielsweise besitzt der dinukleare Distickstoff-Rutheniumkomplex $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-N}_2)]^{4+}$ (**4**) eine N–N-Bindungslänge von $1.124(15) \text{ \AA}$, welcher verglichen mit dem mononuklearen Komplex **2** (1.12 \AA)^[35] keine signifikante Änderung der Bindungslänge aufzeigt und ebenfalls im Bereich einer N–N-Dreifachbindung liegt (Abbildung 4).^[42, 67] Einen gegenläufigen Trend zeigt der Vergleich der N–N-Bindungslängen der Verbindungen **5** und **6**. Hierbei ist eine Änderung des N–N-Atomabstands von sogar 0.26 \AA zu beobachten. Während die N–N-Bindungslänge des mononuklearen Distickstoffkomplexes **5** mit $1.132(8) \text{ \AA}$ im charakteristischen Bereich einer Dreifachbindung liegt, zeigt der dinukleare Vertreter **6** mit $1.39(2) \text{ \AA}$ eine starke Aktivierung der N_2 -Einheit.^[65, 66]

Bei den *side-on* verbrückten Distickstoffkomplexen lässt sich keine Aussage über einen Trend machen, da eine erhebliche Varianz der N–N-Bindungslängen vorliegt. Abhängig vom eingesetzten Metall und dessen Oxidationsstufe werden Bindungslängen gefunden, die vergleichbar mit freiem N_2 sind, aber auch N–N-Atomabstände, welche die erwartete Einfachbindung überschreiten. In Abbildung 5 sind zwei Beispiele hierfür aufgeführt. So liegt der N–N-Abstand in Verbindung **7** mit der Bindungslänge von $1.088(12) \text{ \AA}$ im Bereich von freiem N_2 .^[69] Die N–N-Bindungslänge in Verbindung **8** beträgt $1.548(7) \text{ \AA}$ und ist damit länger als der N–N-Abstand von Hydrazin (1.45 \AA).^[70, 71]

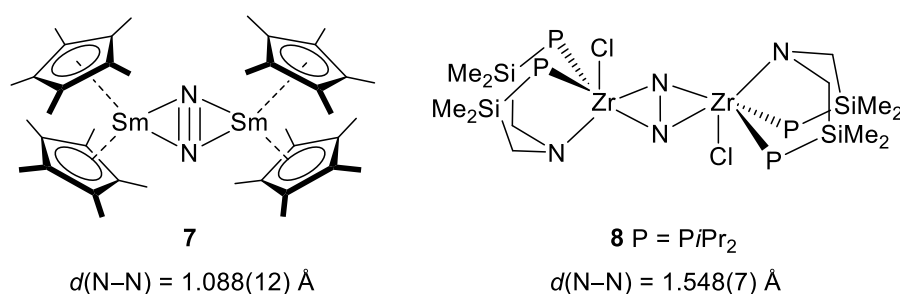


Abbildung 5 Ausgewählte Beispiele von dinuklearen *side-on* gebundenen Distickstoffkomplexen.^[69, 71]

Von der *end-on/side-on*-Koordination (**V**, Abbildung 3) sind deutlich weniger Beispiele bekannt, hierbei liegt die Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen zwischen 1.30 und 1.47 Å.^[64] Der erste Vertreter dieser Koordinationsform wurde von der Gruppe um Fryzuk beschrieben (**9**, Abbildung 6).^[72]

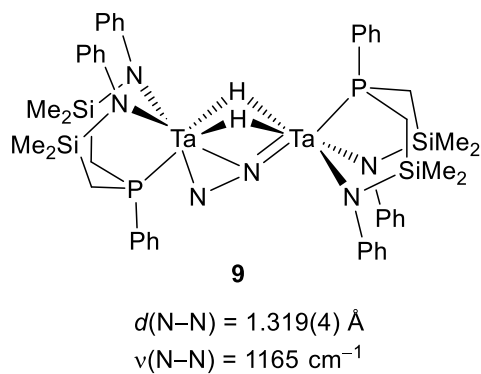


Abbildung 6 *End-on/side-on* gebundener Distickstoffkomplex **9**.^[72]

2.2 Aktivierung von Distickstoff an Hauptgruppenelementen

Das einzige Hauptgruppenelement, das unter Normalbedingungen mit Distickstoff zu einem definierten und isolierbaren Produkt reagiert, ist Lithium. Das dabei entstehende Lithiumnitrid (Li_3N) konnte schon im späten 19. Jahrhundert identifiziert werden.^[73-76]

Im letzten Jahrhundert wurde daraufhin weiter versucht, molekularen Stickstoff mit Hilfe von weiteren Hauptgruppenelementverbindungen zu aktivieren. Bis zum Jahr 2018 gelang die Charakterisierung solcher Verbindungen allerdings nur unter Matrixbedingungen.

Die Arbeitsgruppe um *Klemperer* konnte 1978 zeigen, dass N_2 prinzipiell metallfrei fixiert werden kann, indem die kurzzeitige Ausbildung der Spezies $[(\text{N}_2)\text{BF}_3]$ durch Überschall-expansion bei 600 Torr und 170 K spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.^[77] Im Jahr 1988 gelang es *Maier et al.* in einer Thermolysereaktion bei 770 °C von Boracyclohexatrien mit Distickstoff als Trägergas N_2 an das Borabenzol zu fixieren (**10**, Abbildung 7). Verbindung **10** konnte mittels IR-Spektroskopie ($\nu(\text{N-N}) = 2197 \text{ cm}^{-1}$) charakterisiert werden.^[78] 2006 konnte *Sander et al.* in einer Argonmatrix bei 30 K das Phenylkation mit molekularem Stickstoff zum Benzoldiazoniumkation **11** umsetzen, welches ebenfalls IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde ($\nu(\text{N-N}) = 2260 \text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 7).^[79] 2016 konnten *Zhou et al.* die Verbindung $[\text{B}_3(\text{N}_2)_3]^+$ (**12**) durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie identifizieren (Abbildung 7). Die N–N-Streckschwingung von **12** beträgt 2232 cm^{-1} .^[80] 2017 gelang es der Gruppe um *Bettinger*, Phenylborylen mit molekularem Stickstoff in einer Stickstoffmatrix bei 10 K zu Phenyl Diazoboran (**13**) umzusetzen (Abbildung 7).^[81]

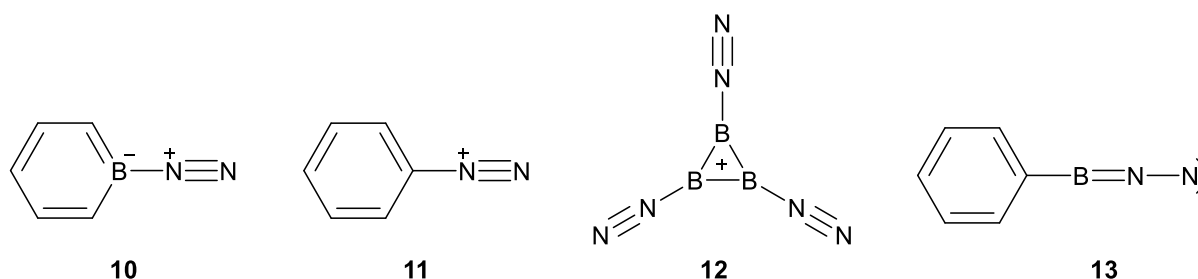
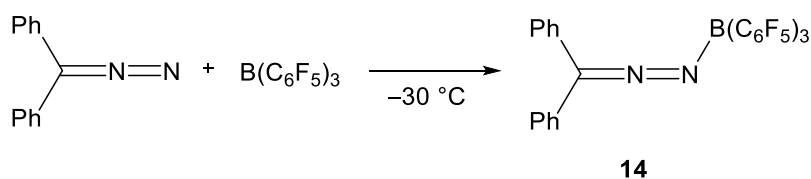


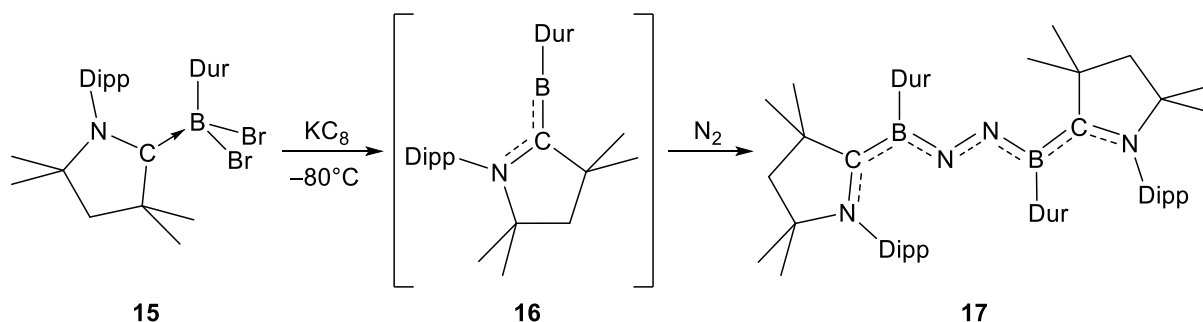
Abbildung 7 Beispiele für Distickstoff-Hauptgruppenelement-Verbindungen: Distickstoff-Borabenzol-Addukt **10**, Benzoldiazoniumkation **11**, $[\text{B}_3(\text{N}_2)_3]^+$ **12** und Phenyl Diazoboran **13**.^[78-81]

Im Jahr 2017 konnten *Stephan et al.* zeigen, dass die Distickstoffeinheit von Diphenyldiazomethan mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ am distalen N-Atom funktionalisiert werden kann (Schema 3). Verbindung **14** kann als System interpretiert werden, bei dem N_2 zwischen einer Lewis-Base (hier Carben) und einer Lewis-Säure (hier Boran) fixiert wurde. Dieses Modellsystem lässt Grund zur Annahme, dass mit der richtigen Wahl der Lewis-Säure und -Base Distickstoff metallfrei aktiviert werden kann.^[82]



Schema 3 Funktionalisierung von Diphenyldiazomethan mit $B(C_6F_5)_3$.^[82]

Nur ein Jahr später gelang es der Gruppe um *Braunschweig* erstmalig die metallfreie Fixierung von molekularem Stickstoff und die Isolierung des Produktes unter nicht-Matrixbedingungen. Das CAAC-stabilisierte Duryl(dibrom)boran **15** (CAAC = cyclischen Alkylaminocarben, hier *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) kann mit einem Überschuss Kaliumgraphit bei -80 °C zu dem transient generierten Borylen **16** reduziert werden. Dieses kann unter einer Distickstoffatmosphäre N_2 binden und reduzieren, wobei Verbindung **17** generiert wird (Schema 4). Die N–N-Bindungslänge von **17** liegt mit $1.248(4)\text{ Å}$ im Bereich einer Doppelbindung.^[83]



Schema 4 Metallfreie Stickstoff-Fixierung nach *Braunschweig*.^[83]

3 Reaktivität von Distickstoffkomplexen

Bei Betrachtung der Bindungssituation von mononuklearen *end-on*-Distickstoffkomplexen wird deutlich, dass das endständige Stickstoffatom (N_β) formal mehr negative Ladung trägt, als das Metall-gebundene Stickstoffatom (N_α) (Abbildung 8). Dies folgt aus der σ -Donation des N_α -Atoms zum Metallzentrum und der Rückbindung aus den d-Orbitalen des Metalls in das π^* -Orbital des N_2 -Liganden, welches gleichmäßig auf beide N-Atome verteilt wird. In Summe kommt es zu einer Polarisierung des Liganden, wodurch das terminale Stickstoffatom einen nukleophilen Charakter aufweist.^[84, 85]

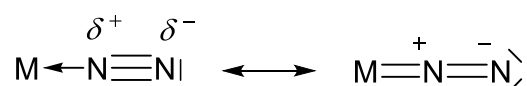


Abbildung 8 Grenzstrukturen eines *end-on* gebundenen Distickstoff-Übergangsmetallkomplexes.

Bei der Funktionalisierung der Distickstoffeinheit ergibt sich eine Variation an möglichen Verbindungen nach dem Schema $M(NR_xNR_y)$ ($X, Y = 0-2$). In Abbildung 9 sind die funktionalisierten Distickstoffkomplexe am Beispiel von mononuklearen *end-on* gebundenen Distickstoffkomplexen klassifiziert. Die Nomenklatur der Liganden erfolgt in Anlehnung an die organischen Analoga. Der **Diazenido**-Ligand wird unter Verlust eines Protons als Anion des Diazens ($\text{HN}=\text{NH}$) benannt. Der **Hydrazido**-Ligand wird analog nach der Stammverbindung Hydrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) benannt, wobei es sich in Abhängigkeit von der Anzahl der abgegebenen Protonen um den **Hydrazido(1-)**- bzw. **Hydrazido(2-)**-Liganden handelt.^[20, 54, 86]

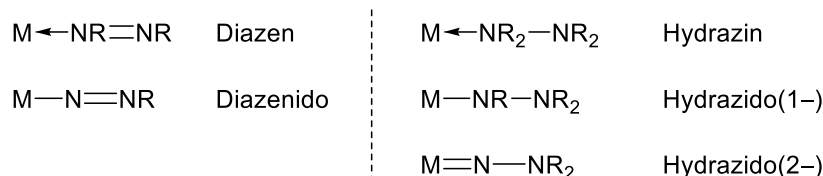


Abbildung 9 Nomenklatur von funktionalisierten Distickstoff-Übergangsmetallkomplexen.

Obwohl diese Verbindungen seit Jahrzehnten untersucht werden, fällt bei einem Blick in die Literatur auf, dass die Nomenklatur nicht komplett einheitlich verwendet wird. So ist es möglich, einige der Substitutionsmuster, aufgrund der auftretenden Bindungslängen oder

Winkelungen an den Stickstoffatomen, in weitere Untergruppen zu unterteilen. Beispielsweise kann bei den Diazenido-Liganden zwischen den einfach bzw. zweifach abgewinkelten und den linearen Liganden unterschieden werden. Liegt das MNRR-System nahezu linear vor, werden diese nicht mehr als Diazenido-, sondern als Diazenium-Liganden beschrieben.^[86] Diese Spezifizierung ist allerdings wenig gebräuchlich, weswegen im Folgenden darauf verzichtet wird.

3.1 Darstellung von Stickstoff–Wasserstoff-Bindungen

Seit der Entdeckung des ersten Distickstoffkomplexes stand die Synthese von Ammoniak im Fokus der Forschung. Das Ziel ist es, eine energieeffizientere Methode zu entwickeln, um unter Normalbedingungen N_2 zu Ammoniak zu reduzieren. Zum einen wurde an der Weiterentwicklung von heterogen katalysierten Reaktionen gearbeitet und andererseits an nass-chemischen Varianten der Ammoniaksynthese, die im Folgenden weiter erläutert werden. Dabei kann zwischen zwei grundlegenden Reaktionsmustern unterschieden werden: Die Reaktion von Distickstoffkomplexen mit Säuren (nach dem Vorbild der Nitrogenase) und mit elementarem Wasserstoff (nach dem Vorbild des *Haber-Bosch*-Verfahrens).

Ammoniaksynthese nach dem Vorbild der Nitrogenase

Jahrzehnte lang wurde dem Element Molybdän die zentrale Rolle in der biologischen Stickstoff-Fixierung bei der FeMo-Nitrogenase zugeschrieben, weshalb die N_2 -Aktivierung und Umsetzung zu Ammoniak vorwiegend an Molybdänkomplexen untersucht wurde.^[87-89] Den Anfang machte 1975 die Arbeitsgruppe um *Chatt* mit dem ersten Modellsystem zur Untersuchung des Mechanismus der Nitrogenase.^[90] Beschrieben wurde die stöchiometrische Umsetzung eines Distickstoffkomplexes zu Ammoniak. Dafür wurde *cis*- $[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ ($M = Mo, W$) mit Schwefelsäure bei Raumtemperatur in Methanol umgesetzt, wobei die maximale Ausbeute an Ammoniak von 90 % mit dem Komplex *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ erhalten wurde.^[90] Anhand dieser Modellkomplexe bzw. dessen verwandten Systemen konnten viele mögliche Zwischenstufen $M(N_xH_y)$ ($M = Mo, W$) isoliert werden, wie der Diazenido- (DA_2)^[91, 92], der Hydrazido(2-)- (D_1)^[93-96], der Hydrazido(1-) (A_2)^[97], der Hydrazidium- (D_2)^[98, 99], der Nitrido- (D_3)^[100] und der Imidokomplex (D_4)^[101] (vergleiche Abbildung 10). Das Metallzentrum liegt in diesem Modellzyklus in den formalen Oxidationsstufen von 0 bis +6 vor. Auf Grundlage dieser Befunde postulierte *Chatt* einen möglichen Reaktions-mechanismus zur Reduktion von N_2 zu NH_3 , der als *Chatt*-Zyklus bekannt wurde (Abbildung 10).^[96] In diesem Reaktionsverlauf wird der Distickstoffkomplex schrittweise durch Protonierung und Elektronenübertragung zunächst zu dem Nitridokomplex und einem Äquivalent Ammoniak reduziert und im Anschluss wird, durch weitere Reduktion und Protonierung des Nitridokomplexes, das zweite Äquivalent NH_3 gebildet.

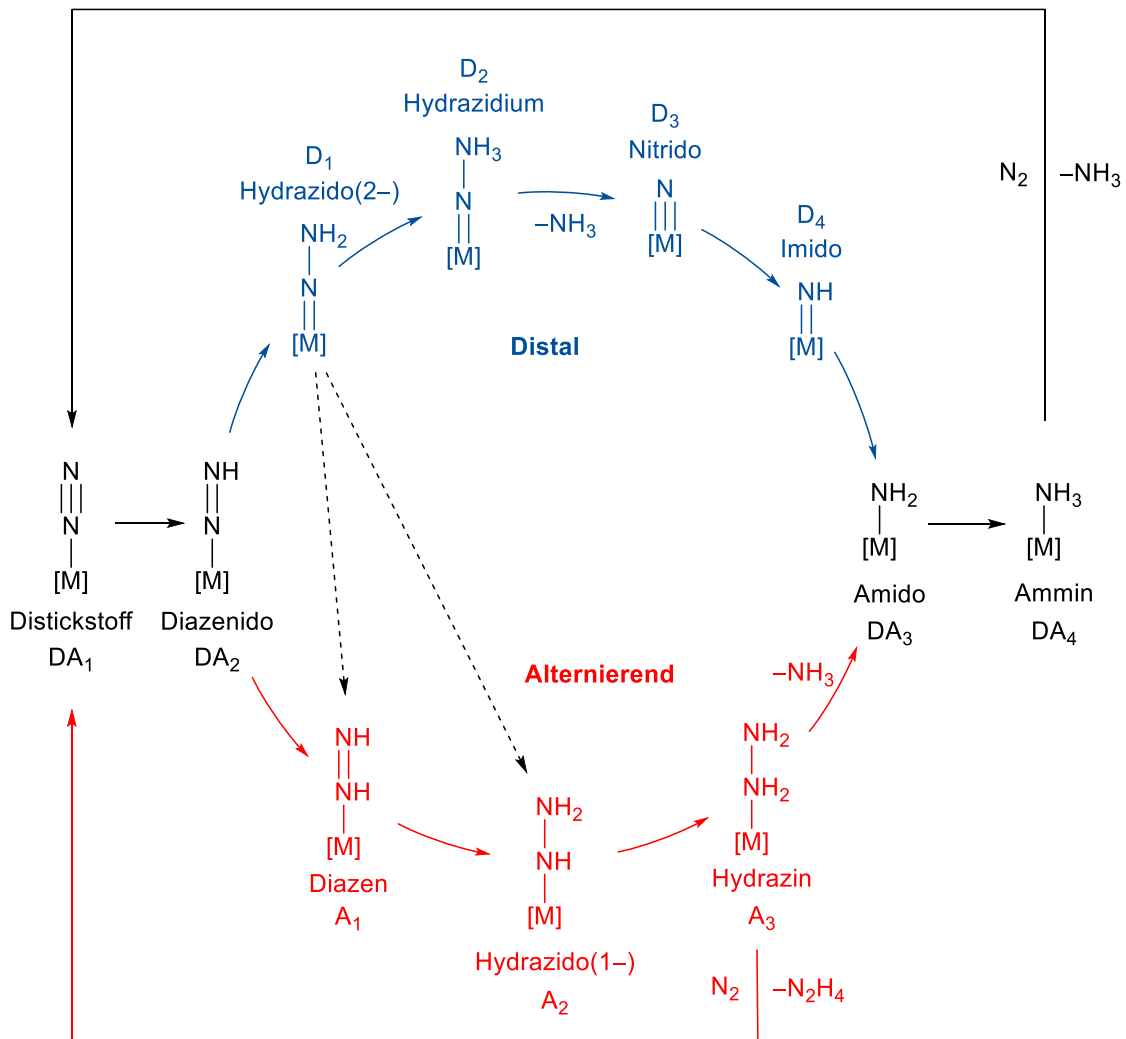


Abbildung 10 Ammoniaksynthese nach dem „distalen“ (oben, blau) und „alternierenden“ (unten, rot) Reaktionspfad. Der gestrichelte Pfeil stellt den „hybrid distal zu alternierenden“ Reaktionspfad dar.

Viele Jahre wurde daher davon ausgegangen, dass die Nitrogenase dem *Chatt*-Zyklus folgt. Doch im Jahr 1991 konnte die Arbeitsgruppe um *Dilworth* zeigen, dass bei der FeV-Nitrogenase, im Gegensatz zur FeMo-Nitrogenase, auch N₂H₄ entsteht, besonders bei erhöhter Temperatur. Basierend auf diesen Ergebnissen postulierte *Dilworth* ausgehend von dem Hydrazido(2-)-Komplex (D₁) einen weiteren möglichen Mechanismus der Nitrogenase, welcher über die Bildung eines Hydrazinkomplexes (A₃) verläuft (Abbildung 10).^[102, 103]

Es kann grundsätzlich zwischen zwei Reaktionsmechanismen bei der Reduktion von einem Distickstoffkomplex zu zwei Äquivalenten Ammoniak unterschieden werden. Bei dem sogenannten „distalen“ Pfad (auch als *Chatt*-Zyklus bekannt oder selten als asymmetrisch bezeichnet) wird zunächst das distale Stickstoffatom (N_β) durch Protonierung und Reduktion zu Ammoniak umgesetzt (Abbildung 10, blau gekennzeichnet). Anschließend reagiert das

proximale Stickstoffatom (N_α) weiter zum zweiten Äquivalent NH_3 . Bei dem „alternierenden“ Weg (auch selten als symmetrisch bezeichnet) werden abwechselnd beide Stickstoffatome protoniert und reduziert, wobei der Hydrazinkomplex gebildet wird (Abbildung 10, rot gekennzeichnet).^[2, 104] Der genaue Mechanismus der Nitrogenase ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Auf Grundlage der Entdeckung des Diazen-Intermediates (A_1) der FeMo-Nitrogenase wird jedoch nach jetzigem Stand der Forschung der alternierende Weg vermutet.^[105-108]

Die erste enzymfreie katalytische Ammoniakbildung wurde von *Schrock* und *Yandulov* beschrieben. Verwendet wurde der einkernige Distickstoff-Molybdänkomplex **18**, welcher über einen Triamidoaminliganden ($[HIPTN_3N]^{3-} = [(3,5-(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_2-C_6H_3NCH_2CH_2)_3N]^{3-}$) verfügt (Abbildung 11).^[109]

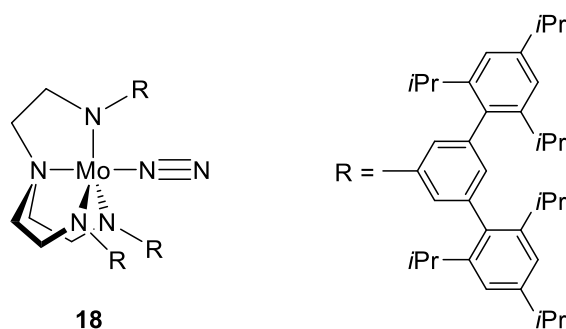


Abbildung 11 Struktur des *Schrock*-Komplexes **18**.^[109]

Der $[HIPTN_3N]^{3-}$ -Ligand in **18** überträgt eine hohe Elektronendichte an das Molybdänzentrum, wodurch eine verstärkte π -Rückbindung zum Distickstoffliganden erzeugt wird. Dies bewirkt eine starke Aktivierung des N_2 -Liganden bei gleichzeitig sterischer Abschirmung des zentralen Übergangsmetalls durch den Liganden. Mit dem Lutidiniumsalz $[LutH][BAr^F_4]$ ($Lut = 2,6$ -Dimethylpyridin, $Ar^F = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$) als Protonenquelle und Decamethylchromocen ($[CrCp^*_2]$) als Reduktionsmittel werden unter Normalbedingungen 7.6 Äquivalente Ammoniak (bezogen auf den Mo-Komplex **18**) erhalten. Das Zentralatom liegt während des Katalysezyklus in den formalen Oxidationsstufen von +3 bis +6 vor.^[109-111] Es gelang, die reaktiven Intermediate, die während des Katalysezyklus entstehen, anhand von diesem Modellsystem zu isolieren und charakterisieren (Distickstoff- (DA_1), Diazenido- (DA_2), Hydrazido(2-)- (D_1), Nitrido- (D_3), Imido- (D_4) und Amminkomplex (DA_4)). Zusammen mit den theoretischen Studien von *Tuczek* konnte bestätigt werden, dass dieser Reaktionsmechanismus nach dem distalen Weg verläuft.^[112-115] Bei Betrachtung der erhaltenen

Festkörperstrukturen der Intermediate fällt vor allem die Varianz der Mo–N_{Amin}-Bindungslänge auf. Der Triamidoaminligand ist in der Lage, die *trans*-ständige Bindung zu der N_xH_y-Einheit zu schwächen oder zu stärken, je nach Oxidationsstufe des Metallzentrums und Eigenschaften des N_xH_y-Liganden.^[116] Der Grund für die geringe Anzahl der Katalysezyklen (maximal Vier) basiert auf der Basizität der Amidliganden, welche durch die Protonenquelle protoniert und somit vom Metallzentrum abgespalten werden können.^[112, 117]

Im Jahr 2011 synthetisierte die Arbeitsgruppe um *Nishibayashi* einen weiteren Molybdänkomplex, der N₂ katalytisch zu Ammoniak reduziert (**19**, Abbildung 12). Der verwendete Katalysator ist ein zweikerniger Mo-Komplex mit einem verbrückten *end-on* koordinierten Distickstoffliganden, vier weiteren *end-on* gebundenen N₂-Molekülen, sowie einem PNP-Pincer-Liganden (PNP = 2,6-Bis(*tert*butylphosphinomethyl)pyridin)). Unter Verwendung von Lutidiniumtriflat ([LutH][OTf], OTf = CF₃SO₃⁻) als Protonenquelle und Cobaltocen ([CoCp₂]) als Reduktionsmittel, konnten bei Raumtemperatur und einer Atmosphäre N₂ 24 Äquivalente Ammoniak (12 Äq. pro Molybdänatom) generiert werden.^[118] Bei Substitution des Pyridinliganden in 4-Position mit einer elektronendonierenden Gruppe wie beispielsweise Methoxyl, konnte die katalytische Aktivität auf 52 Äquivalente (26 Äq. pro Molybdänatom) gesteigert werden.^[119] In den darauffolgenden Jahren konnte der Katalysezyklus aufgeklärt werden. Dieser verläuft, wie bei den zuvor beschriebenen Molybdänkomplexen, ebenfalls über den distalen Pfad.^[120-122]

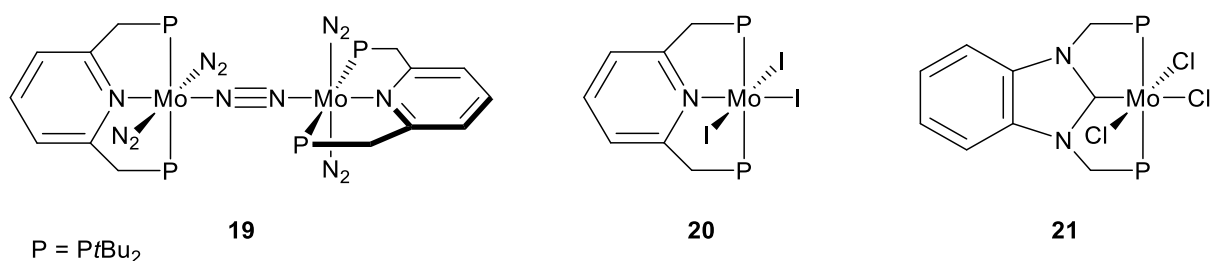


Abbildung 12 Strukturen der Katalysatoren nach *Nishibayashi*.^[118, 123, 124]

2017 konnte die gleiche Arbeitsgruppe eine katalytische Aktivität von 415 Äquivalenten erzeugen, indem der Molybdänkomplex **20** (Abbildung 12) mit [CoCp₂^{*}] als Reduktionsmittel und [CoI][OTf] (CoI = 2,4,6-Trimethylpyridin) als Protonenquelle unter N₂-Atmosphäre umgesetzt wurde. Experimentelle und theoretische Studien haben gezeigt, dass sich zunächst ein zu Verbindung **19** (Abbildung 12) analoger zweikerniger Komplex bildet, der nach anschließender Spaltung der N–N-Bindung zu einem Nitridokomplex reagiert.^[123]

Die bislang höchste katalytische Aktivität wurde 2019 ebenfalls von der Gruppe um *Nishibayashi* beschrieben. Mit der Kombination aus Samariumdiodid als Reduktionsmittel und Alkoholen oder Wasser als Protonenquelle konnte mit Hilfe des Katalysators **21** (Abbildung 12) unter einer Atmosphäre N_2 bis zu 4350 Äquivalente Ammoniak generiert werden.^[124] Die Koordination des Alkohols oder Wassers an das Samariumzentrum führt zu einer drastischen Schwächung der O–H-Bindung.^[125] Der Versuch, diese Bedingungen auf den zuvor beschriebenen Katalysator **20** zu übertragen, oder den neuen Katalysator **21** mit den etablierten Reduktionsmitteln (z. B. Metallocene) und Protonenquellen (z. B. Pyridiniumderivaten) umzusetzen, führte hingegen zu einer geringeren Ausbeute an Ammoniak.^[124]

Während die katalytische Bildung von Ammoniak an Molybdänkomplexen weitreichend untersucht wurde, konnten auf Grundlage spektroskopischer und kristallographischer Messungen neue Erkenntnisse über die Nitrogenase erhalten werden. Derzeit wird angenommen, dass die Aktivierung und Reduktion von N_2 am Eisenzentrum des FeMo-Cofaktors stattfindet.^[126, 127] Aus diesem Grund versuchte die Gruppe um *Peters* die Ammoniaksynthese an einem Distickstoff-Eisenkomplex durchzuführen. Im Jahr 2013 gelang es den ersten eisenhaltigen Distickstoffkomplex **22** zu synthetisieren, der in der Lage ist, die Umsetzung von N_2 zu Ammoniak zu katalysieren (Abbildung 13).

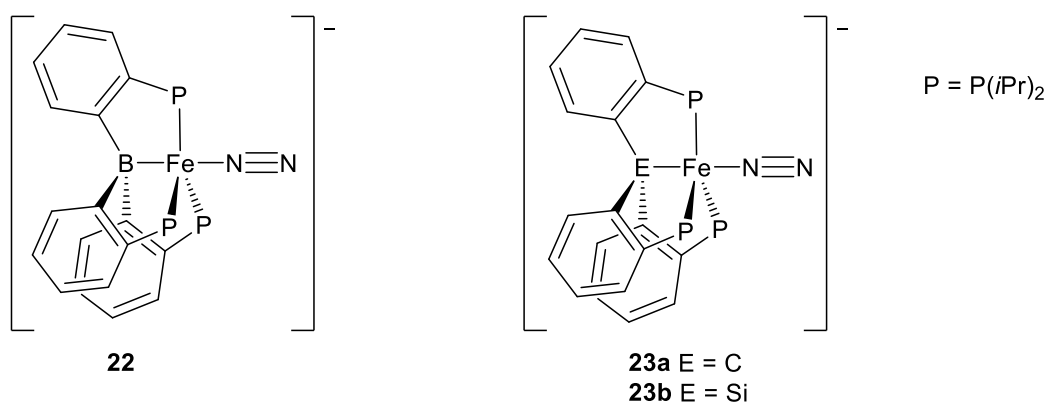


Abbildung 13 Distickstoff-Eisenkomplexe nach *Peters*.^[128-130]

Bei Verbindung **22** handelt es sich um einen anionischen Distickstoff-Eisenkomplex mit einem Triphosphanboranliganden ($(P_3B) = \text{Tris}(2\text{-diisopropylphosphinophenyl})\text{boran}$). Dieser Ligand wurde so konzipiert, dass die Stabilisierung der verschiedenen Zwischenstufen der Ammoniaksynthese ermöglicht wird. Somit ist das P_3B -substituierte Eisenzentrum in der Lage, π -Akzeptor-Liganden wie N_2 zu aktivieren und gleichzeitig π -donierende Liganden, wie z. B.

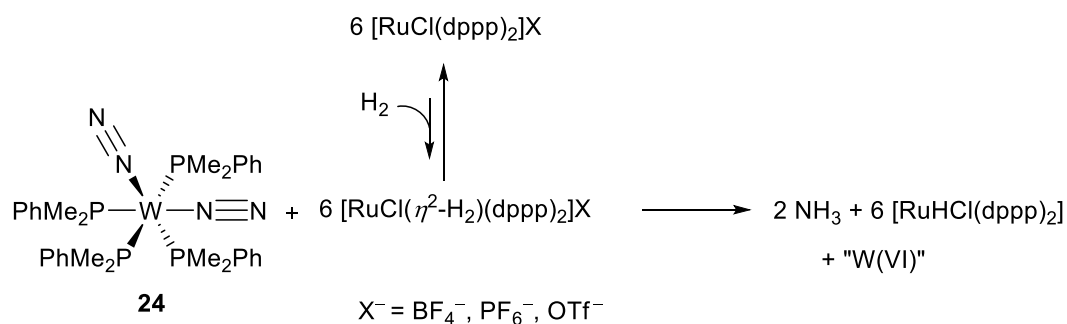
den Imidoliganden zu stabilisieren.^[128, 131] Der Distickstoff-Eisenkomplex $[(P_3B)Fe(N_2)][Na(12\text{-Krone-}4)_2]$ (**22**) wurde mit einem Überschuss an Kaliumgraphit und $H[BAr^F_4] \cdot 2Et_2O$ bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) unter N_2 -Atmosphäre (1 atm) umgesetzt, wobei bis zu 8.5 Äquivalente Ammoniak pro Fe-Komplex generiert wurden.^[132] Optimierte Reaktionsbedingungen und zusätzliche Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe konnten die katalytische Aktivität auf bis zu 94 Äquivalente steigern.^[133] Die selbe Arbeitsgruppe konnte ebenso strukturell analoge, katalytisch aktive Fe-Komplexe synthetisieren, die anstelle des Boratoms ein Silicium- (**23b**)^[129] oder ein Kohlenstoffatom (**23a**)^[130] besitzen, deren katalytische Aktivität jedoch deutlich unter der von Verbindung **22** liegt (Abbildung 13).^[130, 134]

Detaillierte Untersuchungen der beiden Komplexe **22** und **23b** haben gezeigt, dass für diese Systeme die Reduktion von N_2 zu Ammoniak unterschiedlichen Reaktionspfaden folgt. Der Unterschied von **22** und **23b** liegt in der Flexibilität der B-Fe- bzw. Si-Fe-Bindung und damit der Fähigkeit, Fe-N-Mehrfachbindungen zu stabilisieren. In Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Metalls und gebundenem N_xH_y -Liganden kann die Bor-Eisen-Bindung stark aufgeweitet werden, bis hin zur Spaltung. Es wurde festgestellt, dass die Ammoniaksynthese mit **22** nach dem distalen Reaktionspfad verläuft (vergleiche Abbildung 10, blau gekennzeichnet). Es zeigte sich, dass die Hydrazido(2-)-Stufe (D_1) am N_β weiter protoniert werden kann ($D_1 \rightarrow D_2$). Zudem konnte der Imidokomplex (D_4), der durch den P_3B -Liganden sehr gut stabilisiert wird, isoliert werden. Bei Betrachtung der Zwischenstufen der Katalysereaktion mit **23b** konnte ebenfalls zunächst die Hydrazido(2-)-Stufe $[(P_3Si)Fe(NNH_2)]^+$ ($(P_3Si) = (\text{Tris}(2\text{-diisopropylphosphinophenyl)silyl})$) (D_1) identifiziert werden, wobei diese Verbindung sich als unreaktiv gegenüber weiterer Protonierung erwiesen hat. Stattdessen konnte die Bildung des Hydrazinderivats $[(P_3Si)Fe(N_2H_4)]^+$ (A_3), welches in dem alternierenden Reaktionspfad entsteht (Abbildung 10, rot gekennzeichnet), beobachtet werden. Die Katalyse mit $[(P_3Si)Fe(N_2)]^-$ (**23b**) verläuft demnach nach dem sogenannten „hybrid distal zu alternierenden“ Pfad (dargestellt in Abbildung 10 durch gestrichelte Pfeile).^[128, 135-137]

Ammoniaksynthese nach dem Vorbild des *Haber-Bosch*-Verfahrens

Wie zuvor beschrieben, existieren bereits viele Untersuchungen, um das Reaktionsschema der Nitrogenase zu verstehen und synthetisch nachzustellen. Ein weiterer Ansatz ist es, in Anlehnung an das *Haber-Bosch*-Verfahren, Distickstoffkomplexe direkt mit molekularem Wasserstoff umzusetzen. Bei der Umsetzung von Distickstoffkomplexen mit H_2 kommt es in den meisten Fällen allerdings zur unerwünschten Freisetzung von N_2 und der Bildung von Metall–Wasserstoff-Bindungen (siehe KAPITEL I 3.3).

1998 konnte *Hidai* zeigen, dass *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ (**24**) unter Zugabe des Komplexes $[RuCl(dppp)_2]X$ ($X = BF_4, PF_6, OTf$) mit molekularem Wasserstoff zu Ammoniak umgesetzt werden kann (Schema 5). $[RuCl(dppp)_2]X$ reagiert unter einer Atmosphäre H_2 *in situ* zu dem Komplex $[RuCl(\eta^2-H_2)(dppp)_2]X$, welcher den Distickstoffkomplex **24** im Anschluss protoniert. In Summe wird somit Ammoniak aus H_2 und einem Distickstoffkomplex generiert. Diese Reaktion verläuft jedoch nur stöchiometrisch, da weder **24** noch der Rutheniumkomplex regeneriert werden können. Bei der Umsetzung entstehen, neben den zwei Äquivalenten Ammoniak ein Hydrido-Rutheniumkomplex und eine unbekannte Wolfram(IV)-Spezies.^[138]

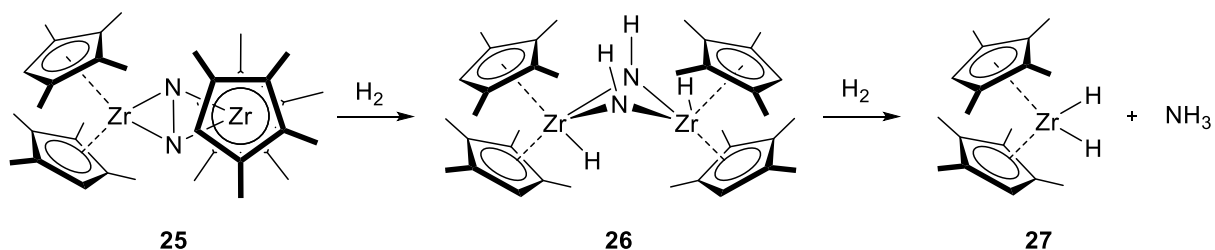


Schema 5 Ammoniaksynthese nach *Hidai*.^[138]

Die Funktionalisierung eines N_2 -Liganden in einem Distickstoffkomplex durch direkte Reaktion mit molekularem Wasserstoff wurde erstmalig 1997 von der Gruppe um *Fryzuk* beschrieben. Der *side-on* gebundene Distickstoff-Zirkoniumkomplex $[[P_2N_2]Zr]_2(\mu-\eta^2-N_2)$ ($[P_2N_2] = PhP(CH_2SiMe_2NSiMe_2CH_2)_2PPh$) reagiert mit H_2 unter Ausbildung einer N–H-Bindung und eines verbrückenden Hydrids zu dem verbrückten Diazenidokomplex $\{[P_2N_2]Zr\}_2(\mu-\eta^2-N_2H)(\mu-H)$. Obwohl theoretische Studien voraussagen, dass die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent H_2 möglich ist, konnte dies experimentell nicht bestätigt werden.^{[139-}

141]

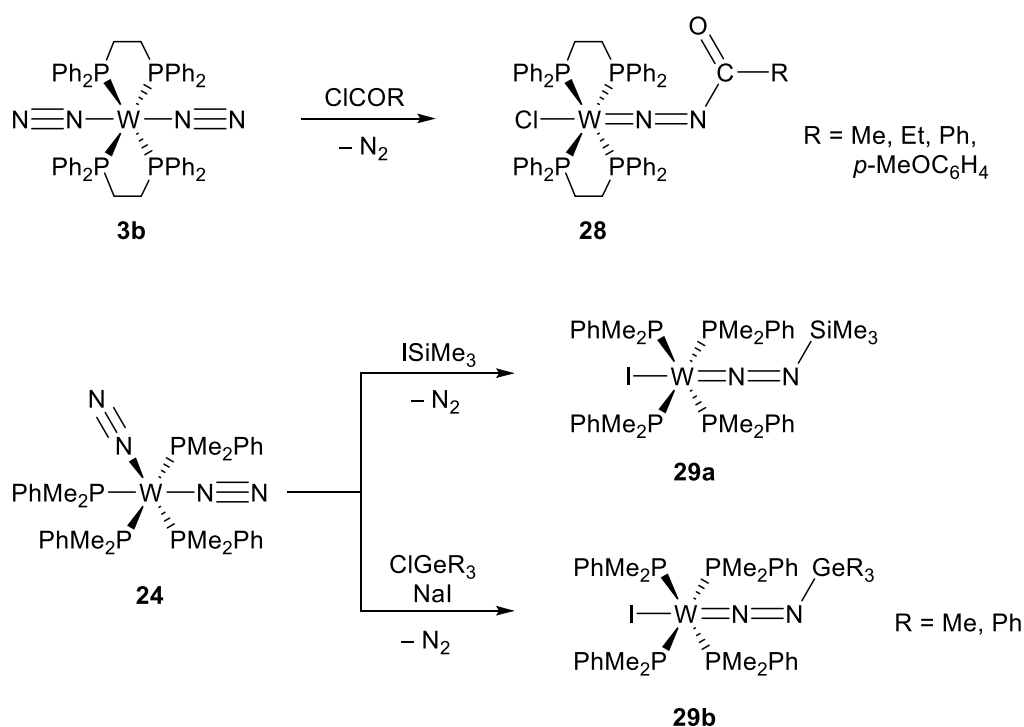
Der Arbeitsgruppe um *Chirik* gelang 2004 zum ersten Mal die direkte Umsetzung eines homogenen Distickstoffkomplexes (**25**) mit molekularem Wasserstoff zu Ammoniak. Der zunächst entstehende Komplex **26** zersetzt sich unter thermischer Belastung zu dem Dihydridokomplexes **27** und Ammoniak (Schema 6).^[142]



Schema 6 Ammoniaksynthese bei der Umsetzung von molekularem Wasserstoff mit dem Distickstoffkomplex **25**.^[142]

3.2 Darstellung von Stickstoff-Element-Bindungen

Neben der Protonierung können auch weitere Funktionalisierungen an dem N_{β} -Atom vorgenommen werden. Das erste Beispiel eines funktionalisierten Diazenidokomplexes wurde 1964 von *Bisnette* und *King* beschrieben.^[143] Die Synthese von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{NN}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4))]$ erfolgte in der Umsetzung von $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ mit *p*-Anisyldiazoniumtetrafluoroborat. Diazenidokomplexe können aber auch über eine Reaktion von Distickstoffkomplexen und Elektrophilen erzeugt werden. Die erste Reaktion dieser Art konnte 1972 von *Chatt* beschrieben werden, indem der Komplex *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**3b**) acyliert wird (Schema 7). Im ersten Schritt kommt es zu einem nukleophilen Angriff des terminalen Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom des eingesetzten Säurechlorids und anschließend formal zu einer oxidativen Addition über die MNN-Einheit unter Bildung von **28** (Schema 7).^[144]



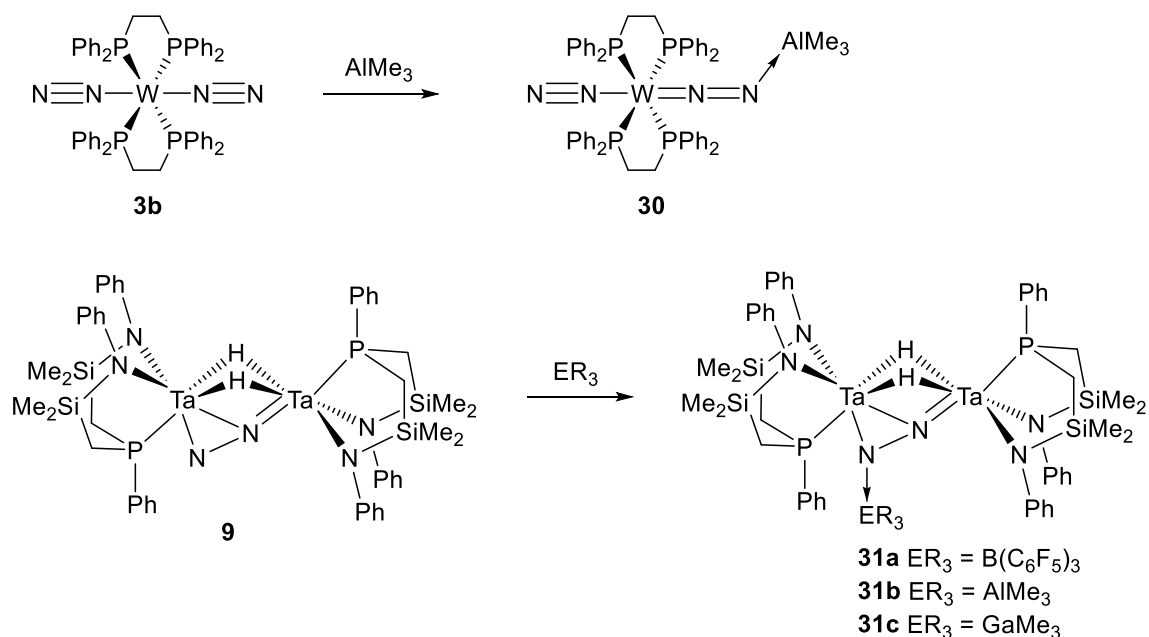
Schema 7 Funktionalisierung von Distickstoffkomplexen mit Halogen-substituierten Verbindungen der Tetrele.^[144-147]

Eine Alkylierung des N_{β} -Atoms wurde in der gleichen Arbeitsgruppe fünf Jahre später realisiert. Diese photochemische Reaktion verläuft unter einem radikalischen Mechanismus. Das terminal gebundene Stickstoffatom reagiert mit dem Alkylradikal, welches durch eine homolytische Spaltung der C–X-Bindung in der Koordinationssphäre von Mo oder W unter

Bestrahlung mit einer Wolfram-Lampe entsteht.^[148] Diese Reaktivität lässt sich auch auf andere Vertreter der Tetrele übertragen. Die Arbeitsgruppe um *Hidai* konnte 1983 ausgehend von *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**24**) den ersten Silyldiazenidokomplex **29a** darstellen (Schema 7).^[145, 146] Auch mit dem höheren Homolog Germanium ist es möglich analoge Germyldiazenidokomplexe zu synthetisieren (**29b**, Schema 7).^[147]

Bei Betrachtung der Reaktivität der Trierle gegenüber Distickstoffkomplexen kann zunächst zwischen der kovalenten und der dativen Bindung unterschieden werden. Mit weniger reaktiven Vertretern wird die Bildung des Lewis-Säure/Base-Addukts zwischen dem Distickstoffkomplex und der eingesetzten Lewis-Säure beobachtet, während mit reaktiveren Substraten die Element-Wasserstoff- bzw. Element-Halogen-Bindungsspaltung erfolgt.

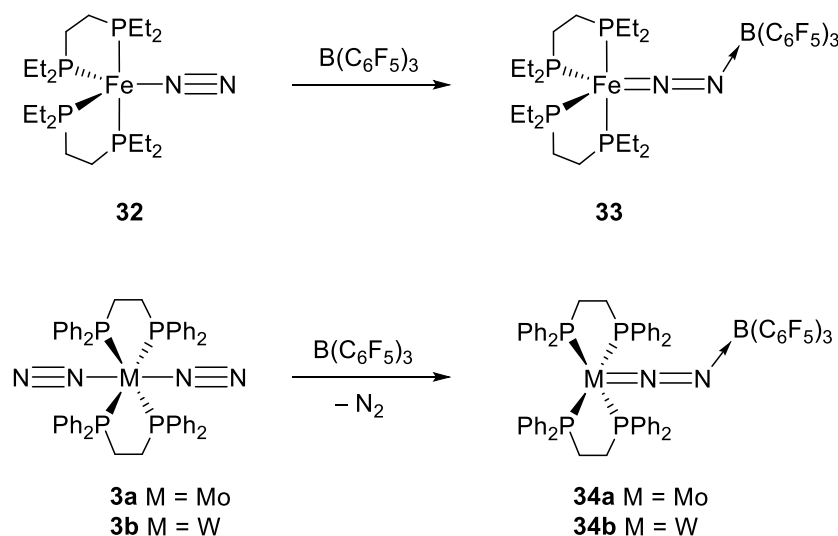
Die Umsetzung von Distickstoffkomplexen mit Lewis-Säuren wurde schon früh untersucht, um eine Korrelation zwischen der Basizität des distalen Stickstoffatoms und der Stärke der Aktivierung der N₂-Einheit herzustellen. In Hinblick darauf beschrieb *Chatt* 1972 die Umsetzung einer Reihe von Distickstoffkomplexen mit Trimethylaluminium, wobei unter anderem die Verschiebungen der N-N-Streckschwingung des Infrarotspektrums und der ¹H-NMR-Signale des koordinierten AlMe₃ untersucht wurden. Ein Beispiel hierfür ist in Schema 8 abgebildet (**30**).^[149-151]



Schema 8 Umsetzung der Distickstoffkomplexe **3b** bzw. **9** mit Lewis-Säuren.^[151, 152]

Im Jahr 2005 gelang es der Gruppe um *Fryzuk* das erste Addukt zwischen einem Distickstoffkomplex und einem Boran darzustellen. Der zweikernige Distickstoff-Tantalkomplex **9** reagiert mit perfluoriertem Triphenylboran zu Verbindung **31a** (Schema 8). Die identische Reaktivität wurde ebenfalls mit AlMe_3 und GaMe_3 beobachtet (**31b** und **31c**, Schema 8).^[152]

Im Jahr 2017 konnten zwei Arbeitsgruppen nahezu zeitgleich in einer Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit den *end-on* gebundenen Distickstoffkomplexen $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]$ (**32**) bzw. *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (M = Mo (**3a**), W (**3b**)) Lewis-Säure/Base-Addukte realisieren (Schema 9). Bei der von *Simonneau* beschriebenen Adduktbildung von **3a,b** fällt zunächst auf, dass im Gegensatz zu der Umsetzung mit Trimethylaluminium in der Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein Äquivalent N_2 abgespalten wird. Dies liegt an der deutlich stärkeren Lewis-Azidität des perfluorierten Triphenylborans verglichen mit AlMe_3 . Die Boratadiazenidokomplexe **33**, **34a** und **34b** weisen analog zu den zuvor beschriebenen Diazenidokomplexen **28** und **29** eine Winkelung am N_β auf.^[153, 154]

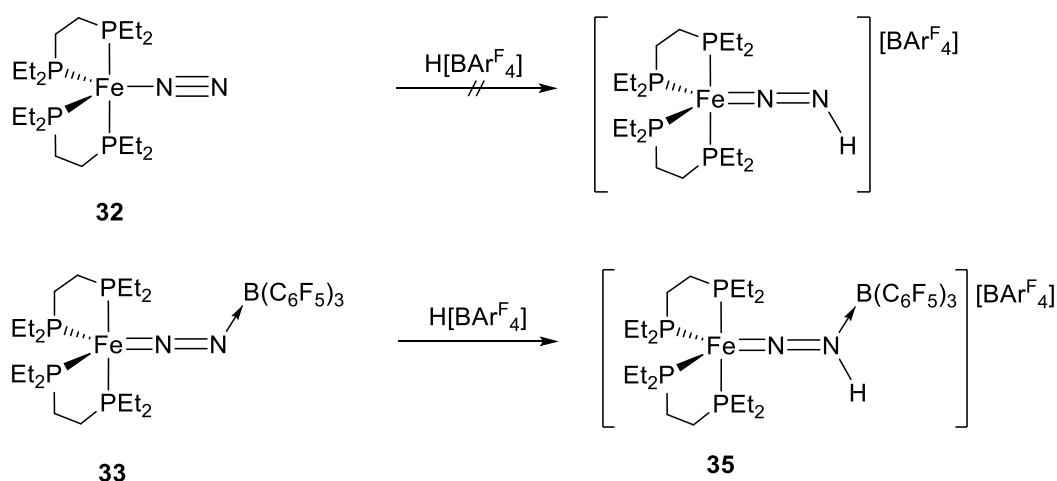


Schema 9 Bildung der Lewis-Säure/Base-Addukte von **32** und **3a,b** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[153, 154]

Bei der Koordination eines Distickstoffkomplexes an eine Lewis-Säure entsteht ein sogenanntes `Push-Pull`-System. Während Elektronendichte vom terminalen N-Atom in das leere p-Orbital des Borans übertragen wird, kommt es zu einer verstärkten π -Donation aus den besetzten d-Orbitalen des Metallzentrums in das antibindende π^* -Orbital der N_2 -Einheit. Dies führt einerseits zu einer verstärkten Aktivierung der N–N-Bindung, was experimentell durch die Verlängerung des N–N-Atomabstandes und der Verschiebung der IR-Streckschwingung

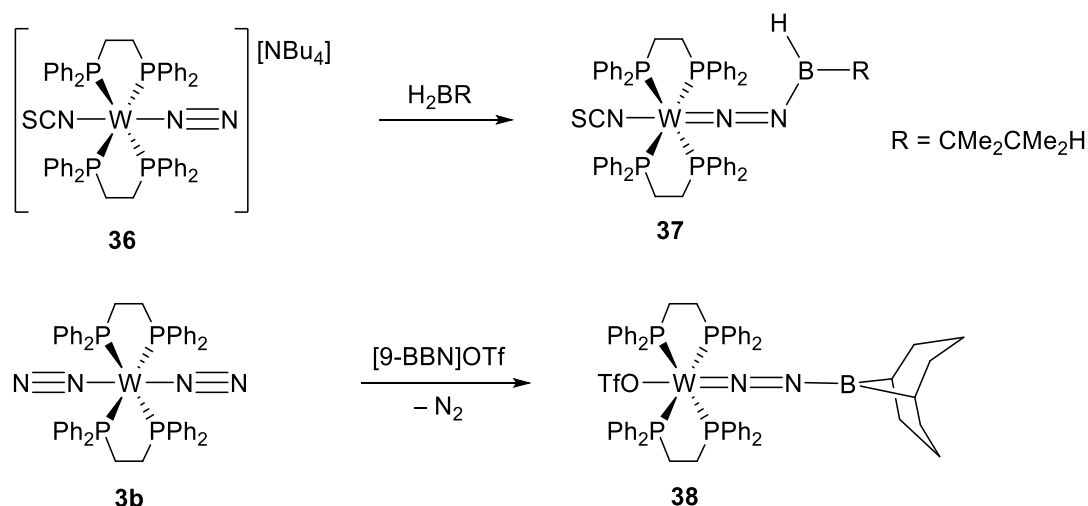
beobachtet werden kann. Andererseits entsteht eine erhöhte Polarisierung der beiden N-Atome, welche anhand der ^{15}N -NMR-Verschiebung ersichtlich wird. Die signifikante Verschiebung des ^{15}N -NMR-Signals von N_β zu niedriger Frequenz, beispielsweise bei $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]$ (**32**) ($\delta(^{15}\text{N}) = -40.5$ ppm) im Vergleich zu dem Addukt **33** ($\delta(^{15}\text{N}) = -119.8$ ppm), verdeutlicht die erhöhte Basizität des Stickstoffatoms.

Diese zusätzliche Aktivierung des Distickstoffliganden erweitert die zugängliche Folge-reaktivität. *Szymczak* konnte zeigen, dass die Bildung des Lewis-Paares die Nukleophilie des endständigen Stickstoffatoms noch steigert. Dies wird ersichtlich aus der Umsetzung von **32** bzw. **33** mit $\text{H}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$. Während der aktivierte Eisenkomplex **33** mit $\text{H}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ zu dem Hydrazido(2-)-Komplex **35** reagiert, erfolgt keine Protonierung bei der Umsetzung des Komplexes **32** (Schema 10).^[153]



Schema 10 Vergleich der Reaktivität von **32** und **33** gegenüber Protonierungsreaktionen.^[153]

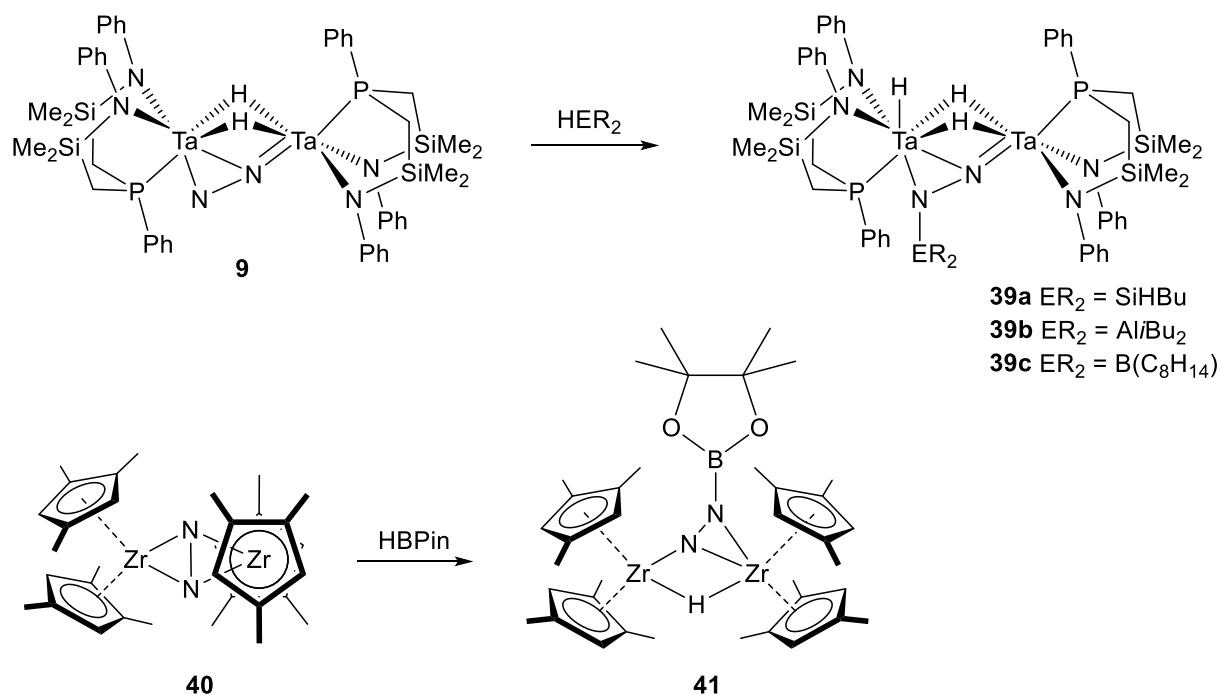
Auf einem anderen Weg gelang es der Arbeitsgruppe um *Hidai* schon 1998 die ersten Boryldiazidokomplexe **37** und **38**, ausgehend von einem Distickstoffkomplex, darzustellen (Schema 11).^[155]



Schema 11 Synthese von Boryldiazenidokomplexen nach *Hidai*.^[155]

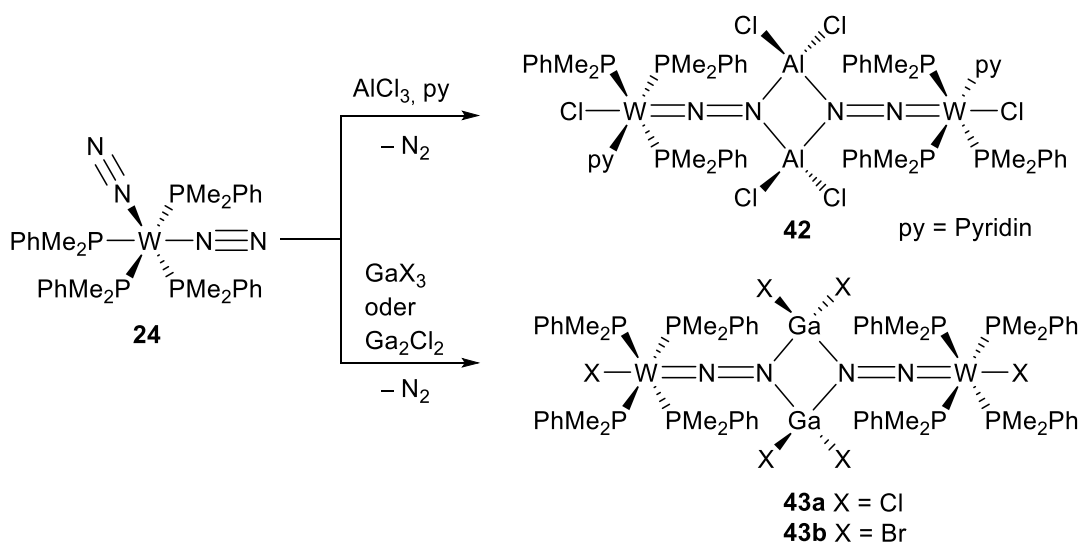
Die Umsetzung von *trans*-[W(N₂)₂(dpppe)₂] (**3b**) mit einer H–B-Spezies führt zu keiner Reaktion. Grund hierfür ist die geringe Aktivierung des Distickstoffliganden in diesem Komplex. Das Einbringen eines Thiocyanatliganden in *trans*-Position zum N₂-Liganden, wie in **36**, erhöht die Elektronendichte am Metallzentrum, was wiederum eine stärkere Rückbindung in das antibindende π*-Orbital von N₂ hervorruft. Die Umsetzung von **36** mit Dimethyl-2-butylboran führt über eine Salzeliminierungsreaktion zu der Bildung des Boryldiazenidokomplexes **37** und Ammoniumhydroborat (Schema 11). Mit dem Einsatz eines stärker elektrophilen Pseudohalogenidborans, hier das Boreniumtriflat [9-BBN]OTf (9-BBN = 9-borabicyclo[3.3.1]nonane), kann der Bis(distickstoff)komplex **3b** zu Verbindung **38** boryliert werden (Schema 11).

Eine Hydroborierung ist auch dann möglich, wenn beispielsweise stärker aktivierte zweikernige *end-on*- oder *end-on/side-on*-Distickstoffkomplexe verwendet werden. Die erste Hydroborierung konnte mit Hilfe des deutlich stärker aktivierten zweikernigen Tantalkomplexes **9** mit einer N₂-*end-on/side-on*-Koordination erfolgen.^[156] Dies lässt sich auch auf andere Element–Wasserstoff-Bindungen übertragen (**39a–c**, Schema 12).^[157, 158] So ist ebenfalls der stark aktivierte *side-on* koordinierte zweikernige Distickstoff-Zirkoniumkomplex von *Chirik* (**40**) in der Lage, H–BPin (Pin = (CH₃)₄C₂O₂) zu aktivieren (**41**).^[159]



Schema 12 Hydroborierung von Distickstoffkomplexen.^[156-159]

Werden reaktivere Spezies, wie z. B. halogenierte Vertreter der Trierle eingesetzt, kann ein analoges Reaktionsverhalten wie mit den halogenierten Derivaten der Tetrele beobachtet werden. Die Umsetzung von ECl_3 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) mit dem Distickstoffkomplex $\text{cis-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (**24**) führt auch hier formal zu einer oxidativen Addition der X-E-Bindung über die MNN-Einheit. Die Dimerisierung über Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen stabilisiert die Aluminyll- (**42**) bzw. Gallyldiazidokomplexe (**43a**, **43b**) (Schema 13).^[160, 161]



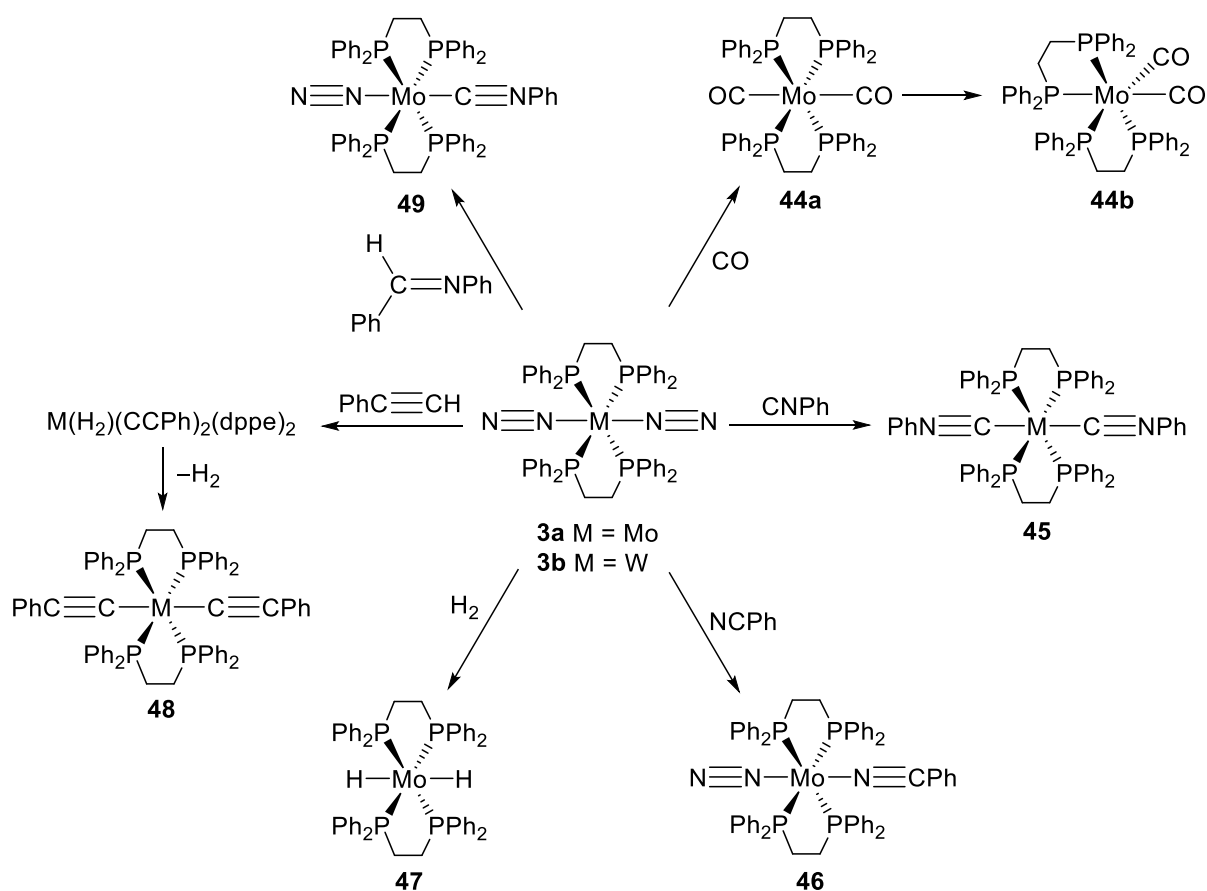
Schema 13 Synthese von Aluminyll- und Gallyldiazidokomplexen.^[160, 161]

3.3 Distickstoff-Eliminierung

Neben Funktionalisierungsreaktionen kann der Stickstoffligand auch als Abgangsgruppe dienen. Durch diesen Umstand konnte eine Vielzahl an bislang unzugänglichen Übergangsmetallkomplexen unter milden Bedingungen realisiert werden. Komplexe mit schwach gebundenen Distickstoffliganden in dem *end-on*-Koordinationsmodus sind hierfür als Synthesebausteine besonders geeignet. Im Folgenden wird auf die Stickstoff-Eliminierungsreaktion anhand einiger Beispiele von Phosphan-stabilisierten Übergangsmetallkomplexen der Gruppe 6 eingegangen.

Durch die Abspaltung von N₂ ist es möglich, organische Moleküle mit π -Akzeptorfähigkeit, wie beispielsweise Isocyanide oder Nitrile, zu aktivieren. Ebenso kann nach der Eliminierung eines Distickstoffliganden ein organisches Molekül über oxidative Addition einer C–E- (E = H, C, N, O, P, Halogen) oder H₂-Bindung an das elektronenreiche Metallzentrum binden. Die Substitution des Distickstoffliganden verläuft nach einem dissoziativen Mechanismus unter Verlust von N₂, wobei die reaktiven, koordinativ ungesättigten Metall(0)-Spezies {M(N₂)(dppe)₂} bzw. {M(dppe)₂} *in situ* gebildet werden. Diese Dissoziation ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.^[162, 163]

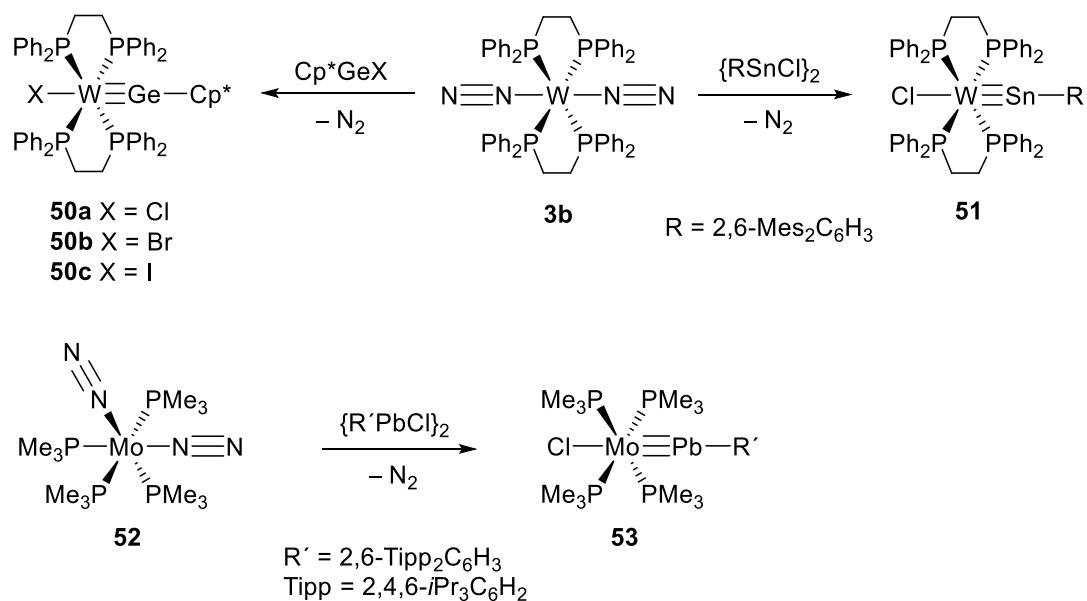
In Schema 14 sind einige Beispiele von N₂-Eliminierungsreaktionen abgebildet. Mit dem Einleiten von Kohlenstoffmonoxid in eine Lösung von **3a** können beide Distickstoffliganden verdrängt werden, wobei der Komplex *trans*-[Mo(CO)₂(dppe)₂] (**44a**) entsteht, welcher in Lösung schnell zu dem *cis*-Komplex **44b** isomerisiert.^[164, 165] Die N₂-Liganden können ebenso unter thermischer Belastung durch Isocyanide ausgetauscht werden (**45**).^[166, 167] Bei Umsetzung von **3a** mit Nitrilen entsteht, unter Verlust von einem Äquivalent N₂, der Distickstoff-Isonitril-Komplex **46**.^[168]



Schema 14 N₂-Eliminierung von Distickstoffkomplexen.^[164-172]

In einer Reaktion des Bis(distickstoff)molybdänkomplexes **3a** mit molekularem Wasserstoff entsteht unter Abspaltung beider Distickstoffliganden und oxidativer Addition der *trans*-Dihydridokomplex **47** (Schema 14).^[164] Ein ähnliches Reaktionsschema lässt sich bei der Umsetzung mit terminalen Alkinen beobachten. Unter thermischer Belastung von **3a** bzw. Photolyse von **3b** entsteht über eine oxidative Addition der C–H-Bindung zunächst der Komplex [MH₂(CCR)₂(dppe)₂], welcher unter Verlust von molekularem Wasserstoff zu dem *trans*-Dialkynylkomplex **48** weiter reagiert.^[169, 170] In der Reaktion von **3a** mit Benzaldehyd-Iminen wie PhCH=NR bei erhöhten Temperaturen lässt sich unter Abspaltung von einem Molekül Distickstoff und Benzol der *trans*-Distickstoff-Isocyanid-Komplex **49** synthetisieren.^[171, 172]

Der Arbeitsgruppe um *Filippou* gelang es über die Eliminierung von N_2 aus Distickstoffkomplexen der Gruppe 6 (**3b** und **52**) koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexe mit den hohen Homologen der Tetrele zu synthetisieren (Schema 15). Über eine oxidative Addition der E–X-Bindungen (E = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I) und unter Verlust von Distickstoff werden niedervalente Germylidine (**50**), Stannylidine (**51**) und Plumbylidine (**53**) zugänglich, welche in Schema 15 dargestellt sind.^[173-175]



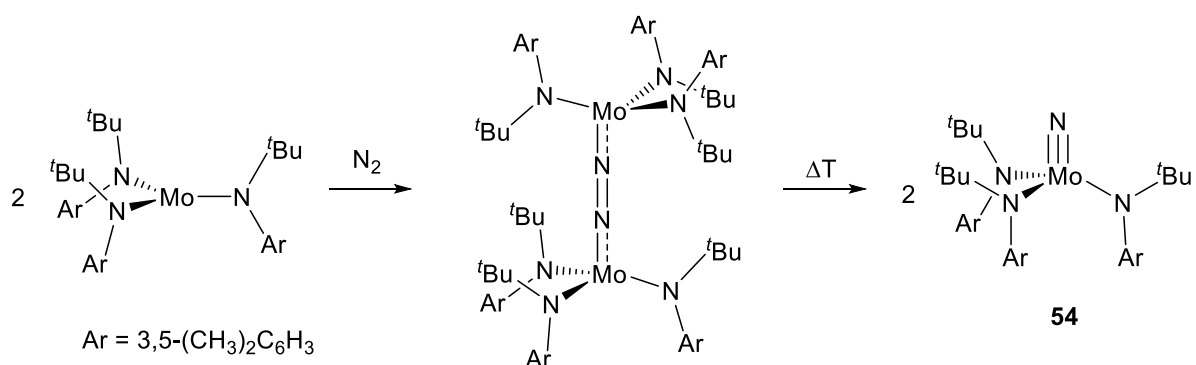
Schema 15 Synthese von Germylidin-, Stannylidin- und Plumbylidinkomplexen.^[173-175]

3.4 N–N Bindungsspaltung

Die Spaltung der N–N-Dreifachbindung an der Oberfläche des Katalysators ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des *Haber-Bosch*-Prozesses. Eine N–N-Bindungsspaltung unter milden Bedingungen stellt daher ein zentrales Ziel in der Optimierung der Ammoniaksynthese dar.^[85, 176]

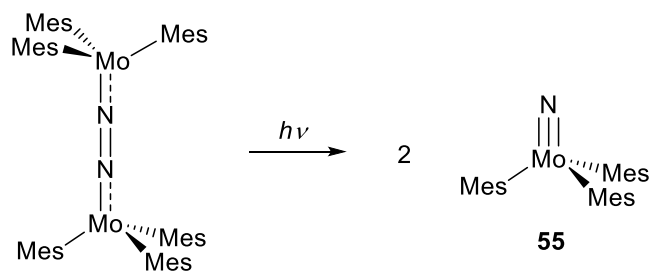
Für eine N–N-Bindungsspaltung eignen sich vor allem dinukleare Distickstoffkomplexe mit einer starken Aktivierung der N₂-Einheit. Das verwendete Metallzentrum muss in der Lage sein, starke Mehrfachbindungen mit Stickstoff einzugehen. Zudem müssen die Metallzentren in einer geeigneten Oxidationsstufe vorliegen, um die nötigen sechs Elektronen für die Bindungsspaltung zur Verfügung zu stellen.^[85, 177]

Der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Resten am Metallzentrum verhindert die Bildung von starken Metall–Metall-Mehrfachbindungen, was typisch für koordinativ ungesättigte Mo(III) Spezies ist.^[178] Auf diese Weise gelang es *Laplace* und *Cummins* den Nitridokomplex **54** durch thermische Spaltung der N–N-Bindung von $[\{\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu}(3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3))_3\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ darzustellen (Schema 16).^[179, 180]



Schema 16 Thermische N–N-Bindungsspaltung.^[179, 180]

Die erste photolytische Spaltung einer N–N-Bindung wurde von der Arbeitsgruppe um *Floriani* beschrieben. Die Bestrahlung des zweikernigen Molybdänkomplexes $[\{\text{MoMes}_3\}_2(\mu\text{-N}_2)]$ mit UV-Licht, führt zur Spaltung der N–N-Bindung und der Ausbildung des Nitridokomplex **55** (Schema 17).^[181]



Schema 17 Photolytische N-N-Bindungsspaltung.^[181]

II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1 Diazenidokomplexe

Wie in KAPITEL I 3.2 erwähnt, ist die Reaktivität von Distickstoffkomplexen gegenüber Verbindungen der Triage und Tetraele der zweiten bis vierten Periode, bereits ausführlich untersucht worden. Die Bildung von Lewis-Säure/Base-Addukten zwischen N_2 -Komplexen und Lewis-aciden Vertretern der Triage wird dabei für die Elemente Bor, Aluminium und Gallium beobachtet.^[152-154] Die Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung mit einem Distickstoffkomplex wird für die Vertreter der Triage und Tetraele in den Perioden 2 und 3 beschrieben.^[156-159] Die Aktivierung der Element-Halogen-Bindung konnte bislang für all diese Elemente, mit Ausnahme des Elements Bor beobachtet werden.^[144-147, 160, 161, 182, 183] In Abbildung 14 sind diese Reaktivitäten schematisch zusammengefasst.

E	5 B 10.811	13 Al 26.98154	31 Ga 69.723	6 C 12.011	14 Si 28.0855	32 Ge 72.59
E-X-Addition		✓	✓	✓	✓	✓
E-H-Addition	✓	✓	-	✓	✓	-
LS/LB-Addukt	✓	✓	✓			

Abbildung 14 Reaktivität von Distickstoffkomplexen gegenüber Verbindungen der Triage und Tetraele; X = Halogen.

Gegenstand des folgenden Kapitels ist die Vervollständigung der Reaktivität von Distickstoffkomplexen gegenüber der B-X-Bindung (Abbildung 14, rot gekennzeichnet).

Distickstoffkomplexe des *Chatt*-Typs $[M(N_2)_2(P'_4)]$ ($M = Mo, W$; $P' = PMe_2Ph, \frac{1}{2} dppe$) sind eine sehr gut untersuchte Verbindungsklasse. Diese waren die ersten Modellsysteme für die Untersuchung der Ammoniaksynthese und aus ihnen konnten die ersten Diazenido- (**28**), Boryl- (**38**), Aluminyll- (**42**), Gallyl- (**43**), Silyl- (**29a**) und auch Germyldiazenidokomplexe (**29b**) synthetisiert werden. Zudem fungieren diese Distickstoffkomplexe unter anderem auch als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Germylidin- oder Stannylidinkomplexen (**50** und

51). Besonders die *trans*-ständigen Bis(distickstoff)komplexe mit bidentaten Phosphanliganden zeigen eine vielfältige Reaktivität, wie anhand ausgewählter Beispiele in Abbildung 15 dargestellt. Daher wurde der Distickstoffkomplex *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] **3b** als Ausgangsverbindung aller folgenden Untersuchungen zur Synthese von neuen Boryldiazenido-komplexen gewählt.

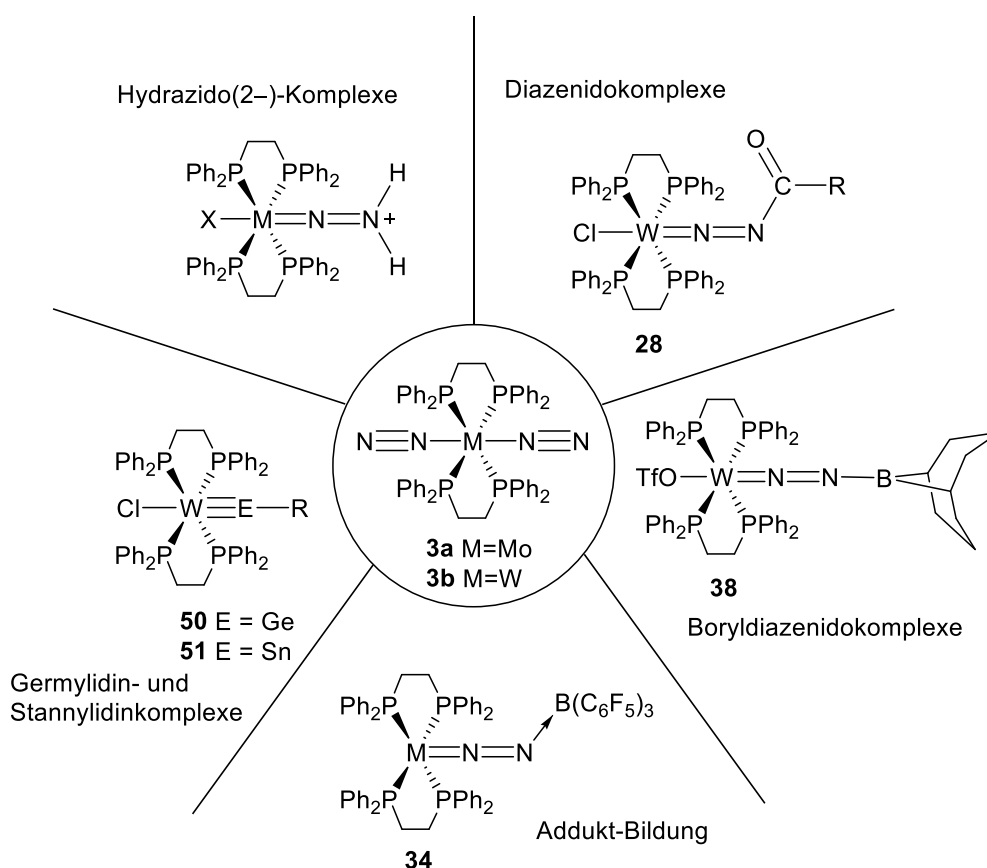
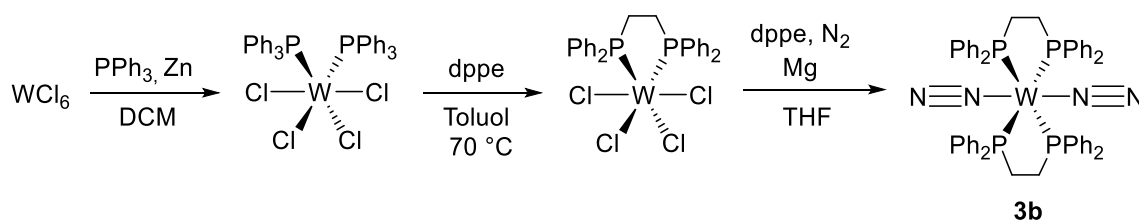


Abbildung 15 Reaktivitäten von *trans*-[M(N₂)₂(dppe)₂] (**3a** M = Mo; **3b** M = W).

Die Darstellung von *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**3b**) erfolgte in einer dreistufigen Synthese nach der Literaturvorschrift von *Dilworth* und *Richards* (Schema 18).^[184]



Schema 18 Synthese von *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**3b**).

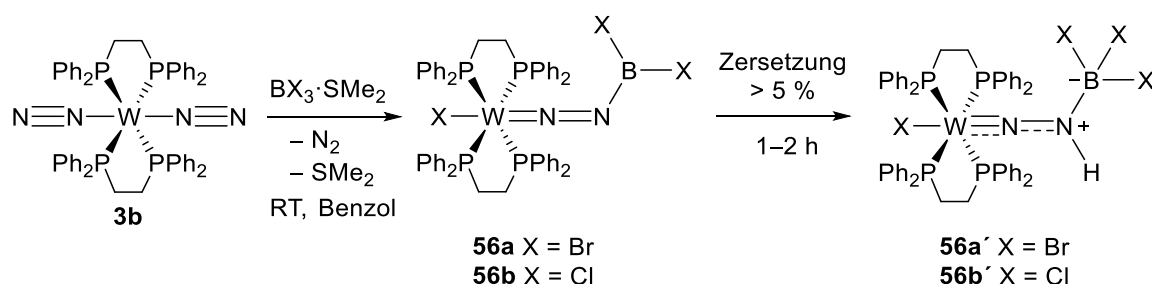
Der Distickstoffkomplex **3b** erzeugt eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 46.1 ppm mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplung von $^1J_{\text{PW}} = 321$ Hz. Die asymmetrische N–N-Streckschwingung von **3b** beträgt 1948 cm^{-1} und die N–N-Bindungslänge liegt bei 1.126(15)/1.141(15) Å, womit formal eine Dreifachbindung vorliegt.^[63, 185]

2 Synthese von Boryldiazidenkomplexen

Wie in KAPITEL I 3.2 gezeigt, ist es möglich Aluminyl- (**42**) und Gallyldiazidenkomplexe (**43**) bei der Umsetzung des Distickstoffkomplexes *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] (**24**) mit AlCl₃ bzw. GaX₃ (X = Cl, Br) darzustellen (Schema 13).^[160, 161] In Analogie dazu wurde der Distickstoffkomplex **3b** mit verschiedenen Halogenboranen umgesetzt, um die Boryldiazidenkomplexe darzustellen.

2.1 Synthese von Dihalogenboryldiazidenkomplexen

Zunächst wurde die Reaktion von **3b** gegenüber Trichlorboran untersucht. Bei der Zugabe einer 1 M BCl₃-Lösung in Hexan zu einer Lösung von **3b** in Benzol wurde instantan eine Rotfärbung unter Gasentwicklung beobachtet. Jedoch konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch lediglich ein undefiniertes Produktgemisch beobachtet werden, das auf Zersetzungsprodukte hinweist. Daher wurde auf das weniger reaktive Dimethylsulfidaddukt von BCl₃ und BBr₃ zurückgegriffen (Schema 19).



Schema 19 Synthese der Boryldiazidenkomplexe **56a** und **56b**.

Die Umsetzung erfolgte jeweils bei Raumtemperatur. Bei der Zugabe von BX₃·SMe₂ (X = Cl, Br) zu einer Lösung aus **3b** in Benzol konnte ein Farbumschlag von orange nach rot unter Gasentwicklung beobachtet werden. Innerhalb weniger Minuten war die Reaktion laut NMR-spektroskopischer Kontrolle vollständig. Nach Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels konnten die Boryldiazidenkomplexe **56a** und **56b** in moderaten Ausbeuten jeweils als orangene, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe isoliert werden (**56a**: 66 %, **56b**: 52 %). Bei beiden Verbindungen konnte unter Inertbedingungen schon innerhalb von 1–2 h in Lösung die Bildung der Hydrazido(2–)-Komplexe **56a'** bzw. **56b'** beobachtet werden

(Schema 19). Diese Verbindungen sind sowohl NMR-spektroskopisch als auch kristallographisch nachweisbar. Im Folgenden werden solche Reaktionen allgemein als Zersetzungsreaktionen bezeichnet, da die Zersetzung der Boryldiazenidokomplexe anzunehmen ist. NMR-spektroskopisch werden dann für solche Zersetzungsreaktionen immer die entsprechenden Halogen-Wasserstoff-Additionsprodukte detektiert. Auf die Entstehung und Charakterisierung dieser Hydrazido(2-)-Komplexe wird in KAPITEL II 3.1 genauer eingegangen.

Die isolierten Feststoffe der Boryldiazenidokomplexe **56a** und **56b** erweisen sich in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol als wenig löslich. In aliphatischen Lösungsmitteln sind diese Verbindungen nahezu unlöslich und in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Diethylether oder Dichlormethan zeigen sich laut NMR-spektroskopischer Untersuchung Zersetzungsprodukte. Die Verbindungen sind empfindlich gegenüber verminderten Druck, weshalb das Lösungsmittel nicht unter Anlegen von Vakuum entfernt werden kann.

Für die Untersuchung der Selektivität der Reaktion von **3b** mit Halogenboranen kann das ^{31}P -NMR-Spektrum aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Phosphorresonanzen gegenüber strukturellen Veränderungen herangezogen werden. Die Komplexe **56a** und **56b** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum, bezogen auf den Distickstoffkomplex **3b** ($\delta = 46.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 321$ Hz)) eine Verschiebung des Signals zu niedrigeren Frequenzen bei 32.2 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 287$ Hz) (**56a**) bzw. 35.6 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 289$ Hz) (**56b**). Das Vorhandensein einer einzigen Phosphorresonanz deutet weiterhin auf eine *trans*-Konfiguration der Komplexe hin. Die Produkte erzeugen im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites Signal bei 6.7 ppm (**56a**) bzw. 20.5 ppm (**56b**). DFT-Rechnungen, durchgeführt von *Merlin Heß* auf dem B3LYP/def2svp-Niveau, ergeben ein erwartetes ^{11}B -NMR-Signal für **56a** bei 12.6 ppm. Die IR-spektroskopische Untersuchung im Festkörper deutet auf eine Aufweitung der N–N-Bindung verglichen mit **3b** hin. Die asymmetrische N–N-Streckschwingung von **3b** beträgt 1948 cm^{-1} , welche im Bereich einer Dreifachbindung liegt.^[185] Die N–N-Streckschwingungsbanden von **56a** bzw. **56b** sind mit 1567 cm^{-1} bzw. 1531 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und liegen im Bereich einer Doppelbindung.^[186]

Die Reaktion von **3b** mit $\text{BX}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ist formal über als oxidative Addition der B–X-Bindung über die WNN-Einheit und unter Freisetzung von einem Äquivalent N_2 anzusehen. Das Wolframzentrum, zuvor in der formalen Oxidationsstufe 0 (**3b**), liegt in den Boryldiazenidokomplexen in der formalen Oxidationsstufe +2 vor.

Durch langsames Einengen einer Benzollösung von **56a** bzw. **56b** konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. In Abbildung 16 sind die Festkörperstrukturen von **56a** und **56b** dargestellt. Im Gegensatz zu den verbrückenden Dimeren der Aluminyln- und Gallyldiazenido-komplexe (**42**, **43a** und **43b**) liegen die Verbindungen **56a** und **56b** monomer vor.

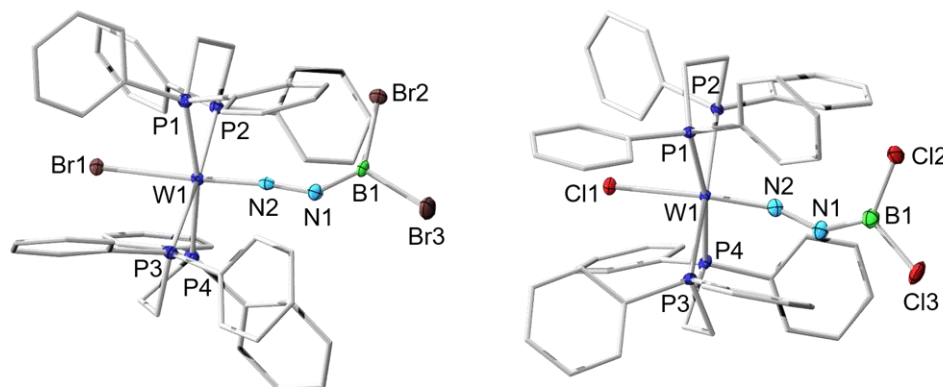


Abbildung 16 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **56a** (links) und **56b** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Die Festkörperstruktur von **56a** zeigt eine Co-Kristallisation von **56a'** von 8 %. Die Festkörperstruktur von **56b** zeigt eine vierfache Fehlordnung der Atompositionen der NNBCl₂-Einheit im Verhältnis von 71:11:9:9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur die Hauptstruktur abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **56a**: W1–N2 1.786(3), N1–N2 1.263(5), B1–N1 1.351(7); B1–N1–N2 138.8(4); **56b**: W1–N2 1.797(4), N1–N2 1.273(5), B1–N1 1.352(6); B1–N1–N2 138.5(4).

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die *trans*-Anordnung des Metall-gebundenen Halogenatoms zur Diazenidoeinheit. Das Wolframatom befindet sich im Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders mit P–W–N–Winkeln von ca. 90 bis 100° und P–W–Cl–Winkeln von ca 80 bis 90°. Es liegt ein annähernd lineares Strukturmotiv über das Halogen–Wolfram–Distickstoff-Fragment vor. Beim Vergleich der Bindungsparameter der Ausgangsverbindung **3b** mit den Boryldiazenidokomplexen **56a** und **56b** fällt zunächst auf, dass die W–N-Bindung deutlich verkürzt und die N–N-Bindung aufgeweitet ist. Die W–N-Bindungslänge in **3b** beträgt 1.996(11)/1.985(10) Å und liegt damit in dem Bereich einer Einfachbindung.^[63] Der W–N-Abstand in den Boryldiazenidokomplexen liegt mit 1.789(3) Å (**56a**) bzw. 1.797(4) Å (**56b**) jedoch im Bereich einer Doppelbindung.^[187] Während in **3b** die N–N-Bindung mit einer Länge von 1.126(15)/1.141(15) Å formal eine Dreifachbindung darstellt, liegt die N–N-Bindungslänge der Boryldiazenidokomplexe mit 1.263(5) Å (**56a**) und 1.273(5) Å (**56b**) hingegen im Bereich einer N–N-Doppelbindung.^[187] Diese Befunde stimmen mit den Daten aus den

IR-spektroskopischen Untersuchungen überein. Die N–N-Bindungsaufweitung resultiert aus der formalen Reduktion des N₂-Fragments bei der Funktionalisierung und geht mit der W–N-Bindungsverkürzung einher, was auf die stärkere M→N₂-Rückbindung zurückzuführen ist. Die N–B-Bindungslänge beträgt in **56a** 1.351(7) Å und in **56b** 1.352(6) Å und liegt damit im charakteristischen Bereich einer B–N-Doppelbindung.^[187, 188] Der Winkel an N_β beträgt in beiden Verbindungen ca. 140°. Diese kristallographischen Daten sind vergleichbar mit dem Strukturmotiv der bereits bekannten Boryldiazidenkomplexe **57** von *Simonneau* und **37** von *Hidai* (Abbildung 17).^[155, 189]

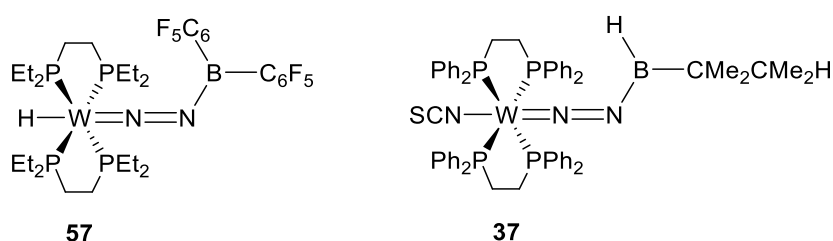


Abbildung 17 Boryldiazidenkomplexe nach *Simonneau* (**57**) und von *Hidai* (**37**).^[155, 189]

Die B–N-Bindungslängen in **57** bzw. **37** betragen 1.369(3) Å bzw. 1.374(9) Å und liegen ebenfalls im Bereich einer Doppelbindung.^[155, 189] Auch in diesen Boryldiazidenkomplexen liegt ein ähnlicher Winkel von ca. 130° an N_β vor. Dieser B–N-Doppelbindungscharakter mit gleichzeitiger Winkelung am distalen Stickstoffatom lässt sich auf die starke Beteiligung der Grenzstruktur M⁺≡N–N=B⁻ in der Bindungssituation erklären (**B**, Abbildung 18).^[154, 155]

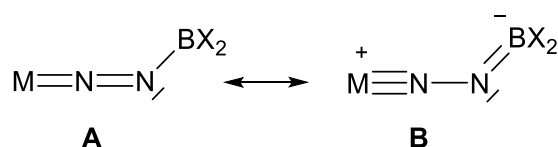
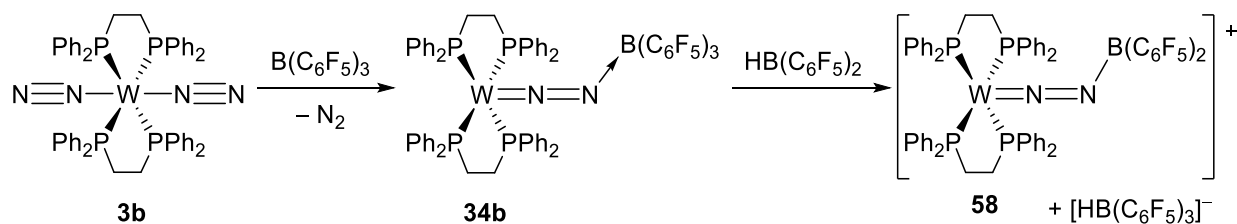


Abbildung 18 Grenzstrukturen der Boryldiazidenkomplexe.

Ein möglicher Mechanismus der Reaktion des Distickstoffkomplexes **3b** mit Halogenboranen könnte über die von *Simonneau* beschriebene Lewis-Säure/Base-Adduktbildung von **3b** mit Boranen als Zwischenstufe verlaufen (**34b**, Schema 20). Nach Koordination des Borans an ein distales Stickstoffatom kommt es, aufgrund des *trans*-Effekts der gebildeten Diazidenoeinheit, zum Verlust des zweiten Distickstoffliganden. Bei Umsetzung von **34b** mit HB(C₆F₅)₂, ist dieses Lewis-Paar **34b** in der Lage die B–H-Bindung heterolytisch zu spalten. Das formal

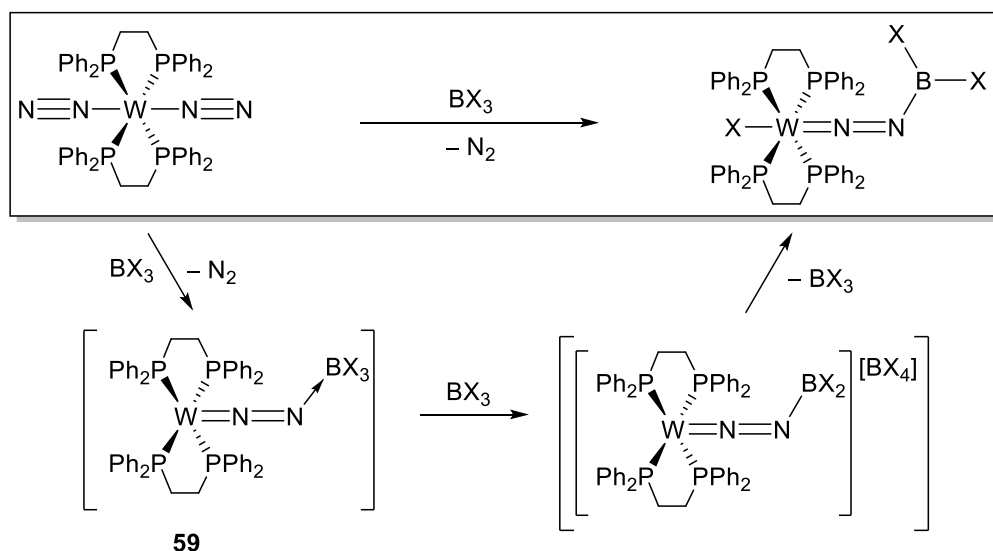
entstehende Hydridion wird bei der Bildung des inerten Anions $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ abgefangen und das distale Stickstoffatom bindet an das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$ -Fragment.^[154, 190]



Schema 20 B–H-Bindungsaktivierung mit dem Lewis-Paar **34b** nach *Simonneau*.^[154]

Erst letztes Jahr konnte dieselbe Arbeitsgruppe zeigen, dass Distickstoffkomplexe des *Chatt*-Typs auch direkt mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ reagieren, wobei $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ sowohl als Lewis-Säure, als auch als Bor-zu-Metall Hydrid Transferreagenz in Form von $[\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ fungiert. Formal kommt es hierbei zu einer 1,3-B–H-Bindungsaddition an den Distickstoffkomplex.^[189]

Diese Reaktionsfolgen lassen einen Vergleich zu den zuvor beschriebenen Reaktionen von **3b** mit Halogenboranen zu. Die 1,3-B–X-Funktionalisierung des Distickstoffkomplexes könnte analog über die Bildung des Lewis-Paares **59** verlaufen, wie in Schema 21 dargestellt. Im Anschluss könnte ein weiteres Äquivalent Trihalogenboran die Halogenidabstraktion sowie den Transfer in Form von $[\text{BX}_4]^-$ zum Wolframzentrum bewirken.

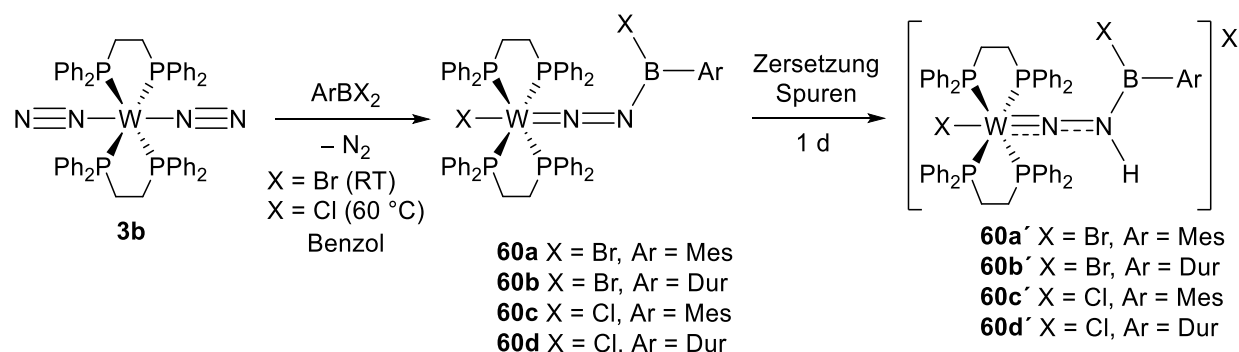


Schema 21 Postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von Boryldiazidokomplexen; X = Cl, Br.

2.2 Synthese von [Aryl(halogen)boryl]diazenido-komplexen

Aufgrund der relativ schnellen Zersetzung der Diazenidokomplexe **56a** und **56b**, wurde **3b** mit Aryl(dihalogen)boranen umgesetzt, um somit stabilere Boryldiazenidokomplexe zu generieren.

Die Umsetzung von **3b** mit den Aryl(dibrom)boranen MesBBr₂ bzw. DurBBr₂ erfolgte analog zu der Reaktion mit BX₃·SMe₂. Die Reaktion mit den Aryl(dichlor)boranen MesBCl₂ bzw. DurBCl₂ benötigte eine zusätzliche Energiezufuhr in Form von erhöhten Temperaturen (60 °C). Auch hier konnte bei allen Reaktionen Gasentwicklung und ein Farbumschlag von orange zu rot festgestellt werden. Auf diesem Weg gelang es, die Boryldiazenidokomplexe **60a–d** darzustellen und in guten Ausbeuten (72–85 %) als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, orangene Feststoffe zu isolieren (Schema 22). Die Verbindungen **60a–d** zeichnen sich in Lösung durch eine höhere Stabilität aus. Jedoch lassen sich NMR-spektroskopisch nach ca. einem Tag in Lösung auch hier die Zersetzungsprodukte **60a'–d'** detektieren (Schema 22).



Schema 22 Synthese der Boryldiazenidokomplexe **60a–d**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **60a–d** zeigen ebenfalls eine Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals zu niedrigeren Frequenzen gegenüber **3b**: **60a**: δ = 37.9 ppm (¹J_{PW} = 288 Hz), **60b**: 37.9 ppm (¹J_{PW} = 289 Hz), **60c**: 41.3 ppm (¹J_{PW} = 290 Hz), **60d**: 41.4 ppm, (¹J_{PW} = 291 Hz). Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte jeweils keine Resonanz detektiert werden. Dies liegt vermutlich an der extremen Linienverbreiterung des Signals durch die Kopplung mit dem benachbarten ¹⁴N-Quadrupolkern in Kombination mit den schlechten Löslichkeitseigenschaften der Komplexe. Vergleichbare Verbindungen in der Literatur zeigen ebenfalls keine Detektion von ¹¹B-NMR-Signalen, wie beispielsweise Verbindung **57** von *Simonneau*.^[189] DFT-Rechnungen, durchgeführt von *Merlin Heß* auf dem B3LYP/def2svp-

Niveau, lassen für die Verbindung **60a** ein ^{11}B -NMR-Signal bei 22.6 ppm erwarten. Zudem wurde eine NMR-spektroskopische Untersuchung mit amorphem Material von **60a** im Festkörper durchgeführt. Das Festkörper- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektrum zeigt eine isotrope chemische Verschiebung (δ_{iso}) von 19.0 ppm. Die Quadrupolkopplungskonstante (C_Q) beträgt 2.74 MHz und der Quadrupolasymmetrieparameter (η_{Quad}) liegt bei 0.59. Das Festkörper- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum zeigt eine Aufspaltung der vier Resonanzen der Phosphoratome bei 45.2 ppm, 36.4 ppm, 34.0 ppm und 21.0 ppm. Das ^{11}B -NMR-Signal deutet auf eine erhöhte Elektronendichte am Boratom hin, was mit dem B–N-Doppelbindungscharakter erklärt werden kann.^[188] Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **60a–d** geht jeweils eine charakterische Bande der N–N-Streckschwingung im Bereich einer Doppelbindung zwischen 1519 cm^{-1} und 1546 cm^{-1} hervor.^[186]

Geeignete Einkristalle von allen vier Boryldiazidokomplexen (**60a–d**) zur Röntgenstrukturanalyse wurden jeweils aus einer gesättigten Benzollösungen bei Raumtemperatur gewonnen (Abbildung 19).

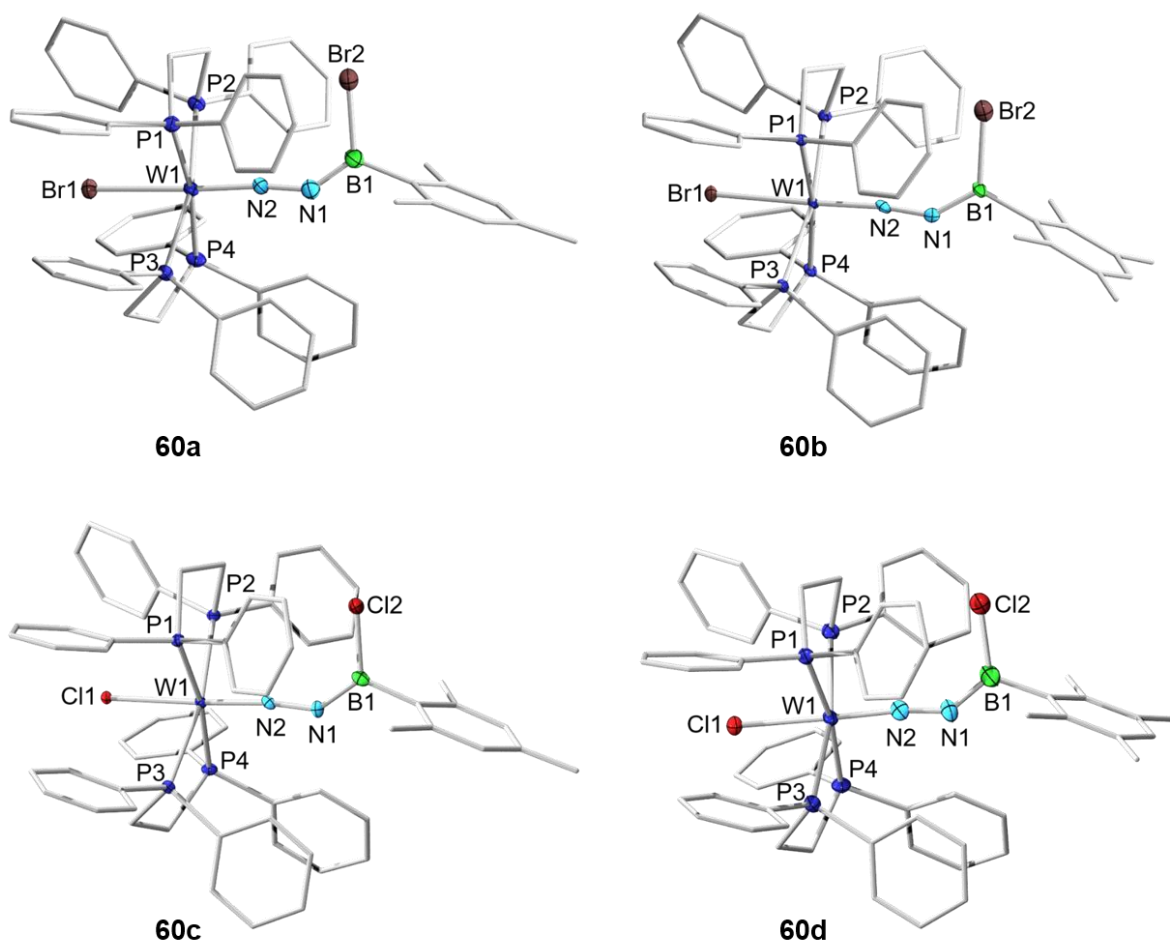


Abbildung 19 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **60a–d**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **60a**: W1–N2 1.780(2), N1–N2 1.279(4), B1–N1 1.356(5); B1–N1–N2 141.5(3); **60b**: W1–N2 1.792(3), N1–N2 1.252(5), B1–N1 1.375(6); B1–N1–N2 142.2(4); **60c**: W1–N2 1.783(2), N1–N2 1.284(3), B1–N1 1.361(4); B1–N1–N2 138.2(3); **60d**: W1–N2 1.793(4), N1–N2 1.269(5), B1–N1 1.363(6); B1–N1–N2 139.9(4).

Die kristallographischen Daten belegen die äquivalente Konnektivität zu **56a** und **56b**. Auch in diesen Verbindungen liegt eine annähernd lineare Anordnung der XWNN-Einheit vor und das Wolframzentrum besitzt eine leicht verzerrt oktaedrische Koordination. Die geringe Abweichung von der idealen Geometrie könnte auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Die N–N-Bindungslängen, wie schon aus den IR-spektroskopischen Daten hervorgeht, liegen im Bereich einer Doppelbindung (**60a**: 1.279(4) Å, **60b**: 1.252(5) Å, **60c**: 1.284(3) Å, **60d**: 1.269(5) Å). Die W–N-Bindungen sind ebenfalls im Bereich von Doppelbindungen einzuordnen (**60a**: 1.780(2) Å, **60b**: 1.792(3) Å, **60c**: 1.783(2) Å, **60d**: 1.793(4) Å). Die Winkelung am distalen Stickstoffatom beträgt in allen Verbindungen ca. 140°. Die N–B-Bindungslängen liegen aufgrund der Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur $M \equiv N^+ - N = B^-$

(Abbildung 18) im charakteristischen Bereich einer B–N-Doppelbindung (**60a**: 1.356(5) Å, **60b**: 1.376(6) Å, **60c**: 1.361(4) Å, **60d**: 1.363(6) Å).^[187, 188]

Von der Verbindung **60a** konnte zudem ein Cyclovoltammogramm aufgenommen werden, welches in Abbildung 20 dargestellt ist. Hierfür wurde 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel und [nBu₄N][PF₆] als Elektrolyt verwendet. Das Cyclovoltammogramm zeigt ein irreversibles Reduktionsereignis bei $E_{pc} = -2.26$ V.

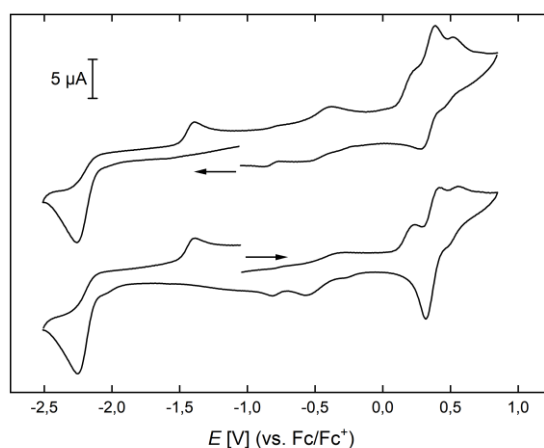


Abbildung 20 Cyclovoltammogramm von **60a** in 1,2-Difluorbenzol (0.1 M [nBu₄N][PF₆]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV·s⁻¹. $E_{pc} = -2.26$ V, $E_{pa} = +0.18$ V, $E_{1/2} = +0.35$ V und $E_{pa} = +0.52$ V (vs. Fc/Fc⁺). Die Pfeile geben die anfängliche kathodische (oben) and anodische (unten) Scanrichtung an.

Untersuchung der Bindungssituation

Für ein besseres Verständnis der Bindungssituation der Boryldiazidenkomplexe wurden quantenmechanische Rechnungen an den Verbindungen **60a** und **60d** im Vergleich zum Distickstoffkomplex **3b** von *Dr. Felipe Fantuzzi* vorgenommen. Aufgrund der strukturellen Vergleichbarkeit der gezeigten Boryldiazidenkomplexe, lassen sich die Befunde auch allgemein auf diese Verbindungsklasse übertragen.

Die Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen wurden ausgehend von den gesammelten Daten der Kristallstrukturanalyse auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP/SDD(W)-Niveau durchgeführt. Die gefundenen Strukturen zeigten im Fall von Minimumstrukturen keine imaginären Frequenzen. Darauf aufbauend wurden Rechnungen der *Energy Decomposition Analysis* (EDA) in Kombination mit *Natural Orbitals for Chemical Valence* (NOCV) auf dem B3LYP-D3(BJ)/ZORA/TZ2P-Niveau durchgeführt.^[191-193] Zudem wurden *Mayer Bond Orders* (MBOs) auf dem selben Niveau (B3LYP-D3(BJ)/ZORA/TZ2P) berechnet.^[194, 195]

Bei der Verwendung der EDA-Methode wird die Bindung zweier Fragmente quantitativ interpretiert. Die Bindungsenergie wird aus der Differenz der Gesamtenergie des Systems und den Energien der beiden Fragmente ermittelt. Die gesamte Wechselwirkungsenergie dieser Bindung (ΔE_{int}) setzt sich aus vier Energiebeiträgen zusammen: ΔE_{Pauli} bezieht sich auf die repulsiven Wechselwirkungen der Fragmente (Pauli-Repulsion); ΔE_{disp} bezieht sich auf die Dispersionsenergie, die Energie zwischen induzierten Dipolen (London-Kraft); ΔE_{elstat} bezieht sich auf die elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulomb-Wechselwirkung); ΔE_{Orb} bezieht sich auf den kovalenten Anteil der Wechselwirkung (Orbital-Wechselwirkung).^[191, 192, 196]

Die gesamte Änderung der Elektronendichte zweier Fragmente, vor und nach der Bindungsbildung, kann über die Summe der NOCV-Deformationsdichten $\sum_i \Delta \rho_i$ und den dazugehörigen Energiebeiträgen E_i beschrieben werden. Die einzelnen NOCV-Deformationsdichten $\Delta \rho_i$ beschreiben den Elektronenfluss der jeweiligen Orbitalwechselwirkung, die zur Bindung beitragen. Dadurch kann ΔE_{Orb} wiederum aufgeteilt werden in Beiträge der Orbitale mit verschiedenen Symmetrien, wobei eine Unterscheidung der einzelnen Bindungsbeiträge (σ , π , δ , etc.) erfolgt, die auch mit einer graphischen Darstellung visualisiert werden können.^[191, 192, 196]

Mittels der EDA-NOCV-Methode wurde die W–N-Bindung der Verbindungen **60a** und **60d** im Vergleich zum Edukt **3b** untersucht. Die erhaltenen Daten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 EDA-NOCV Ergebnisse für **3b**, **60a** und **60d**.

Energieterm [kcal·mol ⁻¹]	3b [N ₂ W] + [N ₂]	60a [BrW] ⁻ + [N ₂ BBrMes] ⁺	60d [CIW] ⁻ + [N ₂ BCIDur] ⁺
ΔE_{int}	-48.4	-323.7	-317.9
ΔE_{Pauli}	111.3	246.0	245.3
ΔE_{disp}^*	-13.0 (8.1 %)	-33.5 (5.9 %)	-34.4 (6.1%)
$\Delta E_{\text{elstat}}^*$	-67.0 (42.0 %)	-159.5 (28.0 %)	-161.9 (28.7 %)
ΔE_{Orb}^*	-79.6 (49.9 %)	-376.8 (66.1 %)	-366.9 (65.2 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(1)}^{\ddagger} \pi_{\parallel}$	-27.0 (33.8 %)	-171.9 (45.6 %)	-175.3 (47.8 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(2)}^{\ddagger} \pi_{\perp}$	-23.8 (29.9 %)	-138.1 (36.7 %)	-127.2 (34.7 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(3)}^{\ddagger} \sigma$	-23.5 (29.5 %)	-36.0 (9.6 %)	-35.5 (9.7 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(\text{Rest})}^{\ddagger}$	-5.4 (6.8 %)	-30.8 (8.2 %)	-29.0 (7.9 %)

* Die Werte in Klammern geben den Anteil des Beitrags in Bezug auf die gesamte attraktive Wechselwirkung wieder. † Die Werte in Klammern geben den Anteil des Beitrags in Bezug auf die gesamte Orbitalwechselwirkung wieder (ΔE_{Orb}).

Für **3b** wurden die neutralen Fragmente [N₂W] und [N₂] genutzt. **60a** und **60d** wurden jeweils in die geladenen Fragmente [XW]⁻ und [N₂BXAr]⁺ unterteilt, was die einzige Möglichkeit darstellt, die Bindungssituation direkt mit **3b** zu vergleichen. Dabei ergibt sich eine deutlich höhere gesamte Wechselwirkungsenergie (ΔE_{int}) für die Boryldiazidenkomplexe (**60a**: -323.7 kcal·mol⁻¹; **60d**: -317.9 kcal·mol⁻¹), verglichen mit der des Distickstoffkomplexes **3b** (-48.4 kcal·mol⁻¹).

Die W–N-Bindung der Boryldiazidenkomplexe wird von der Orbitalwechselwirkung dominiert, die ca. 65 % der gesamten attraktiven Wechselwirkung ausmacht. Die Orbitalwechselwirkung setzt sich hauptsächlich aus den in Tabelle 1 aufgelisteten $\Delta E_{\text{Orb}(1)}$, $\Delta E_{\text{Orb}(2)}$ und $\Delta E_{\text{Orb}(3)}$ zusammen. Die Zahl in Klammern zeigt den jeweiligen prozentualen Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung. $\Delta E_{\text{Orb}(1)}$ und $\Delta E_{\text{Orb}(2)}$ stellen die Orbitalwechselwirkungen der π -Rückbindung vom Wolframzentrum zu NNBXAr bzw. N₂ dar. $\Delta E_{\text{Orb}(3)}$ bezieht sich auf die σ -Hinbindung vom N₂-Fragment zum Metallzentrum. Bei der Betrachtung der Beiträge zu den Orbitalwechselwirkungen fällt auf, dass der π -Rückbindungsbeitrag ($\Delta E_{\text{Orb}(1)} + \Delta E_{\text{Orb}(2)}$) in den Boryldiazidenkomplexen (**60a**: 82.3 %, **60d**: 82.5 %) deutlich größer ist, als in dem

Distickstoffkomplex (**3b**: 63.7 %). Der höhere π -Rückbindungsanteil vom Wolframatom zur N_2 -Einheit stärkt, gemäß den Vorstellungen des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells, die W–N-Bindung und schwächt gleichzeitig die N–N-Bindung. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den kristallographisch ermittelten Daten der Verbindungen.

In Abbildung 21 sind die Deformationsdichten der drei Hauptbindungskonfigurationen ($\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$) von **60a** und **60b** mit den dazugehörigen Energiebeiträgen dargestellt, die zu der gesamten Orbitalwechselwirkung beitragen. Der Elektronenfluss verläuft von rot nach blau.

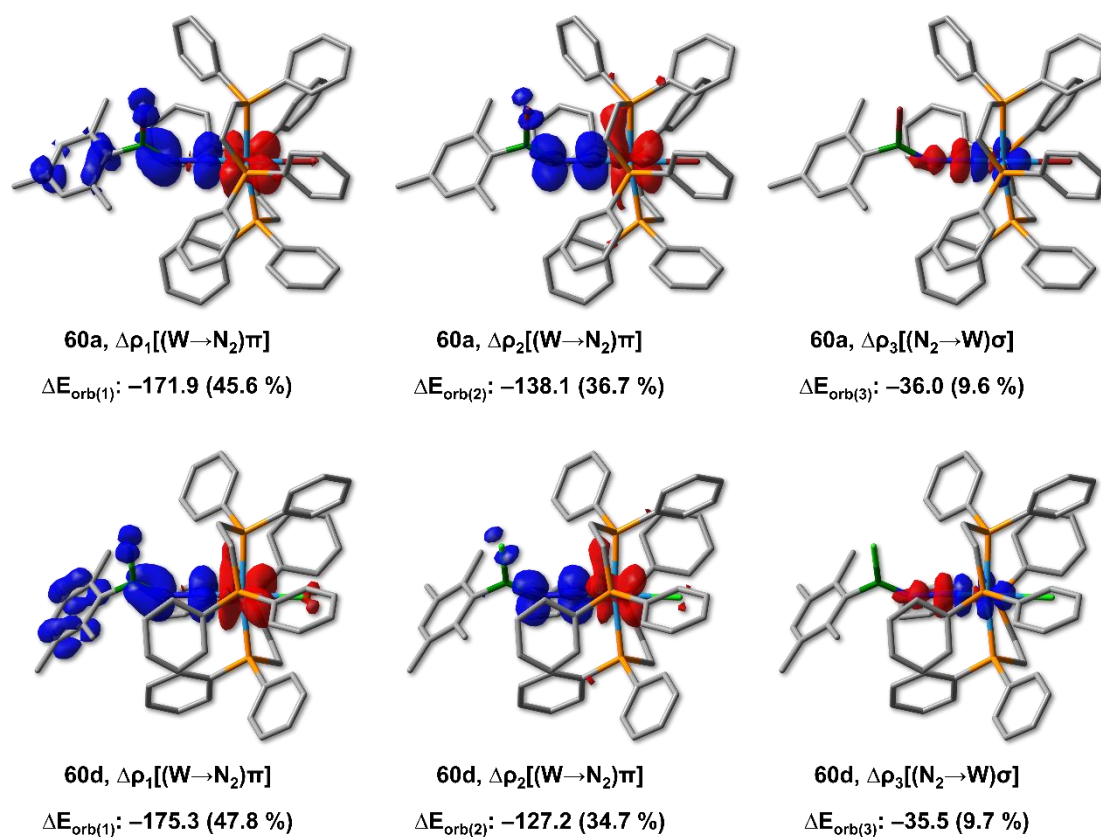


Abbildung 21 Darstellung der Deformationsdichten $\Delta\rho_i$ der drei Hauptbindungskonfigurationen mit den dazugehörigen Energiebeiträgen ΔE_{orb} in der EDA-NOCV Beschreibung von **60a** (oben) und **60d** (unten) durch $[XW]^-$ und $[N_2BXAr]^+$ Fragmente. ISO-Wert: 0.0035. Der Elektronenfluss verläuft von rot nach blau.

Bei der Betrachtung der Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ mit dem dazugehörigem $\Delta E_{\text{orb}(1)}$ fällt auf, dass dieser Energieterm auch Elektronendichte in das π -System der benachbarten B–N-Bindung doniert. Nur $\Delta\rho_1$ besitzt die passende Symmetrie für diese erweiterte Rückbindung. Dies könnte der Grund dafür sein, dass $\Delta E_{\text{orb}(1)}$ verglichen mit $\Delta E_{\text{orb}(2)}$ einen deutlich größeren Anteil an der gesamten Orbitalenergie ausmacht.

In Tabelle 2 sind die aus den Kristallstrukturen ermittelten, sowie die berechneten Bindungslängen und Mayer Bindungsordnungen ausgewählter Bindungen für **60a** im Vergleich zu **3b** aufgeführt.

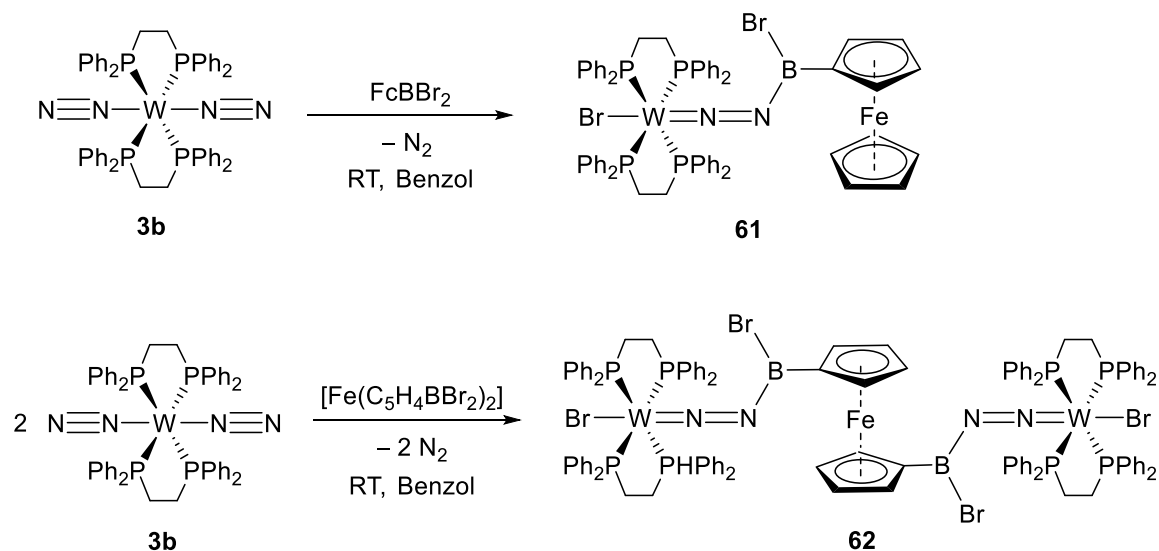
Tabelle 2 Experimentelle und berechnete Bindungslängen ausgewählter Bindungen mit berechneten Mayer Bindungsordnungen (MBO) von **60a** und **3b**.

	Bindung	Bindungslänge, experimentell [Å]	Bindungslänge, berechnet [Å]	MBO
60a	W–N	1.780(2)	1.804	1.592
	N–N	1.279(4)	1.245	1.267
	N–B	1.356(5)	1.373	1.514
3b ^[63]	W–N	1.996(11)/1.985(10)	2.025	0.688
	N–N	1.126(15)/1.141(15)	1.133	2.344

Es lässt sich erkennen, dass die berechneten Bindungslängen gut mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmen. Während die W–N-Bindung in **3b** eine berechnete Bindungsordnung von 0.688 (2.025 Å) aufweist, ist diese in **60a** mit 1.592 (1.804 Å) deutlich höher. Im gleichen Maße wird die N–N-Bindungsordnung von 2.344 (1.133 Å) in **3b** auf 1.267 (1.245 Å) in **60a** erniedrigt. Dies verdeutlicht die starke π -Rückbindung vom Metallatom in den Diazenidoliganden, mit der einhergehender W–N-Bindungsstärkung und N–N-Bindungsschwächung. Die aus der Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ erkennbare $N(\pi)\rightarrow B(p-\pi)$ -Bindung ist sowohl mit der experimentellen (1.356(5) Å), als auch mit der berechneten Bindungslänge (1.373 Å) konsistent. Die berechnete MBO beträgt 1.514 und bestätigt den Doppelbindungscharakter zwischen dem Bor- und Stickstoffatom.

Umsetzung mit weiteren Aryl(dihalogen)boranen

Neben den Mesityl- und Duryl-substituierten Dihalogenboranen wurde **3b** auch mit dem einfach und zweifach Dibromboryl-substituierten Ferrocen umgesetzt (Schema 23). Die Reaktion verlief innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur analog zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen mit Aryl(dibrom)boranen. Mit dem Einsatz von Ferrocenyl-(dibrom)boran konnte der Boryldiazenidokomplex **61** in 72 % Ausbeute isoliert werden. Bei der Umsetzung von **3b** mit einem halben Äquivalent 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen konnte der Ferrocenyl-verbrückte Di(boryldiazenido)komplex **62** in einer Ausbeute von 63 % erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten ^{31}P -NMR-Signale bei 35.6 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) (**61**) und 35.4 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) (**62**). In beiden Verbindungen konnte ebenfalls keine Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **62** weisen jeweils nur einen Signalsatz für den dppe- bzw. Cp-Liganden auf, was auf einen symmetrischen Aufbau der Verbindung hindeutet. Die IR-Streckschwingung der N–N-Bindung beträgt in **61** 1524 cm^{-1} und in **62** 1528 cm^{-1} , welche in dem Bereich von Doppelbindungen einzuordnen sind.^[186]



Schema 23 Synthese der Ferrocenyl-substituierten Boryldiazenidokomplexe **61** und **62**.

Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung von **61** bzw. **62** konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Festkörperstrukturen sind in Abbildung 22 dargestellt.

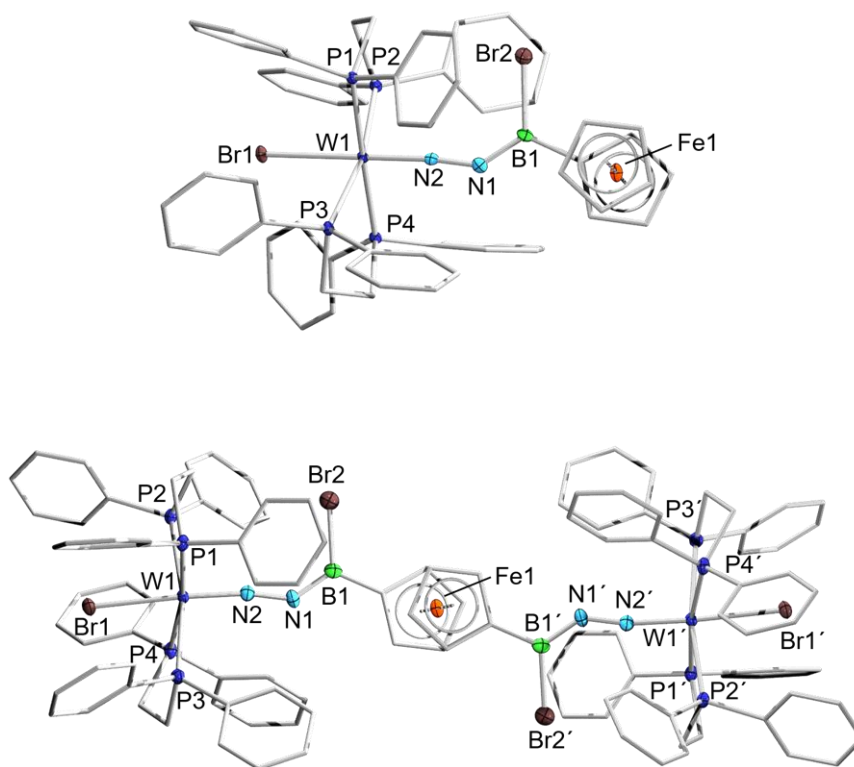


Abbildung 22 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **61** (oben) und **62** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **61**: W1–N2 1.793(4), N1–N2 1.256(6), B1–N1 1.380(7); B1–N1–N2 138.6(4); **62**: W1–N2 1.796(4), N1–N2 1.275(6), B1–N1 1.370(6); B1–N1–N2 138.4(4).

Die Festkörperstruktur von **62** bestätigt den symmetrischen Aufbau um das Eisenzentrum, welches sich im Inversionszentrum des Moleküls befindet. Die Bindungsparameter von **61** und **62** sind analog zu den bisher beschriebenen Boryldiazonidokomplexen. Auch in diesen Verbindungen liegt eine W–N-Doppelbindung (**61**: 1.793(4) Å, **62**: 1.796(4) Å) und eine N–N-Doppelbindung (**61**: 1.256(6) Å, **62**: 1.275(6) Å) vor. Die B–N-Bindung liegt mit einer Länge von 1.380(7) Å in **61** und 1.370(6) Å in **62** ebenfalls im Bereich einer Doppelbindung. Der Winkel an N_{β} beträgt in **61** 138.6(4)° und in **62** 138.4(4)°.

Von Verbindung **61** konnte ebenfalls ein Cyclovoltammogramm aufgenommen werden (Abbildung 23). Hierfür wurde 1,2-Difluorbenzol als Lösungsmittel und $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Elektrolyt verwendet. Das Cyclovoltammogramm zeigt ein irreversibles Reduktionsereignis bei $E_{\text{pc}} = -2.11$ V.

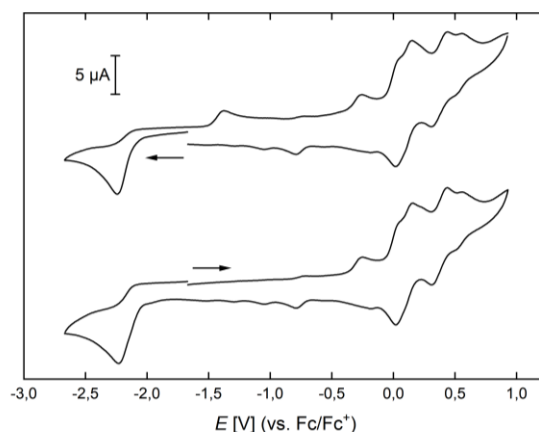
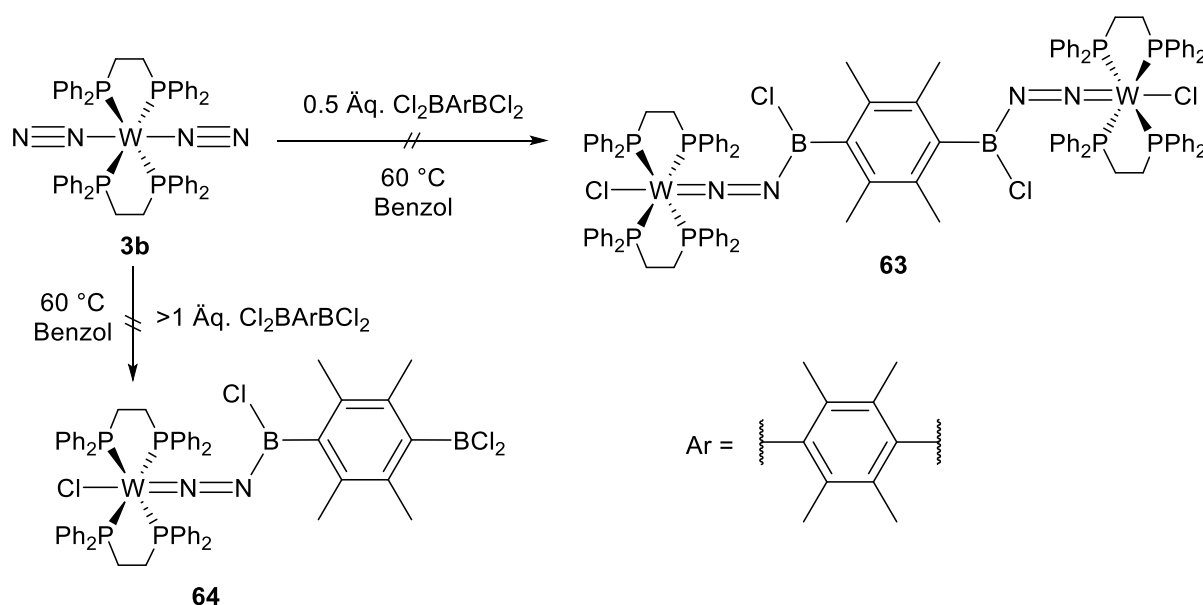


Abbildung 23 Cyclovoltammogramm von **61** in 1,2-Difluorbenzol (0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $E_{\text{pc}} = -2.11 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = -0.14 \text{ V}$, $E_{1/2} = +0.22 \text{ V}$ (mit einer Schulter bei $E_{\text{pa}} \approx +0.1 \text{ V}$), $E_{1/2} = +0.50 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = +0.68 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+). Die Pfeile geben die anfängliche kathodische (oben) und anodische (unten) Scanrichtung an.

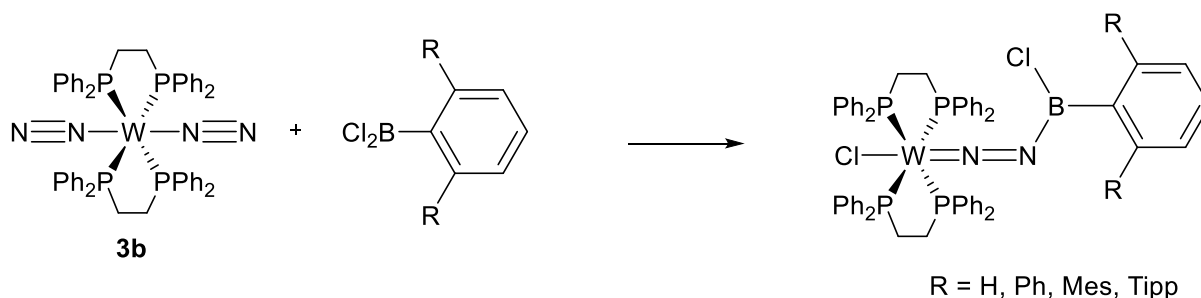
Mit der Umsetzung von **3b** mit 1,4-Bis(dichlorboryl)durol wurde versucht, den Di(boryldiazenido)komplex **63** zu synthetisieren (Schema 24). Dazu wurde **3b** zunächst mit einem halben Äquivalent 1,4-Bis(dichlorboryl)durol bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in Benzol umgesetzt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch wurde ein 50%iger Umsatz von **3b** detektiert. Zudem wird die Bildung eines Produktgemisches beobachtet, welches ^{31}P -NMR-Signale bei 41.5 ppm, 41.3 ppm, 41.2 ppm und 41.1 ppm mit jeweiligen Phosphor-Wolfram-Kopplungen von $^1J_{\text{PW}} = 290 \text{ Hz}$ in relativen Intensitätsverhältnissen von ca. 1:4:2.5:1 erzeugt.



Schema 24 Versuchte Darstellung von **63** bzw. **64**.

Aufgrund der unvollständigen Reaktion von **3b** mit dem 1,4-Bis(dichlorboryl)durol wurde versucht zunächst den Boryldiazenidokomplex **64** darzustellen. Erst nach Zugabe von drei Äquivalenten des Borans konnte NMR-spektroskopisch der vollständige Umsatz des Distickstoffkomplexes **3b** beobachtet werden. Dabei wurde jedoch wiederum die Bildung des selben Produktgemisches in gleichen Verhältnissen beobachtet. Die Auftrennung und Identifizierung dieser Verbindungen war aufgrund nahezu identischer Löslichkeits-eigenschaften nicht möglich.

Ferner wurde versucht, weitere Boryldiazenidokomplexe darzustellen, indem der sterische Anspruch des Arylrestes am Boran variiert wurde (Schema 25). Untersucht wurde die Umsetzung von **3b** mit Phenyl(dichlor)boran, sowie sterisch anspruchsvollen Aryl(dichlor)boranen mit Terphenylliganden (2,6-R₂C₆H₃BCl₂; R = Ph, Mes, Tipp; Tipp = 2,4,6-Triisopropylphenyl).



Schema 25 Versuchte Darstellung weiterer Boryldiazenidokomplexe.

In Tabelle 3 sind die Umsetzungen von **3b** mit dem jeweiligen Aryl(dichlor)boran, den Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 3 Versuchte Synthese von Boryldiazidokomplexen bei der Umsetzung verschiedener Aryl(dihalogen)borane mit **3b**.

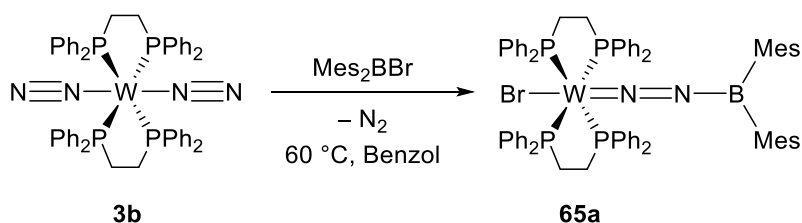
Eintrag	Substrat	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	PhBCl ₂	Benzol, RT	Zersetzung
2	2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃ BCl ₂	Toluol, 60 °C → 80 °C	keine Reaktion → Zersetzung
3	2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃ BCl ₂	Toluol, 60 °C → 80 °C	keine Reaktion → Zersetzung
4	2,6-Tipp ₂ C ₆ H ₃ BCl ₂	Toluol, 60 °C → 80 °C	keine Reaktion → Zersetzung

Unter Verwendung eines sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten konnte bei der Umsetzung einer Benzollösung von **3b** mit PhBCl₂ direkt ein Farbumschlag von orange nach rot-braun unter Gasentwicklung beobachtet werden (Eintrag 1). Im ³¹P-NMR-Spektrum wird die selektive Bildung eines Produktes mit einer Resonanz von 33.3 ppm (¹J_{PW} = 288 Hz) detektiert. Beim Versuch der Isolierung und dem erneuten Lösen des Feststoffs wurde NMR-spektroskopisch lediglich die Zersetzung festgestellt. Durch langsames Einengen der Reaktionsmischung aus **3b** und PhBCl₂ wurden gelbe Einkristalle erhalten, welche geeignete Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse hatten. Die Kristallstrukturanalyse ergab jedoch die Verbindung [WCl₂(dppe)₂]. Die Bildung dieses Nebenprodukts konnte bereits in der Literatur bei der Umsetzung von **3b** mit dem Stannylene ClSnR (R = 2,6-Mes₂C₆H₃) nachgewiesen werden.^[197, 198]

Bei dem Versuch der Vergrößerung des Arylsystems mit dem Einsatz von Terphenyl(dichlor)-boranen 2,6-R₂C₆H₃BCl₂ (R = Ph, Mes, Tipp) (Eintrag 2–4) konnte bei einer Temperatur von 60 °C in Toluol jeweils keine Reaktion beobachtet werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C führt über einen Zeitraum von ca. einer Stunde zu Zersetzungsprozessen.

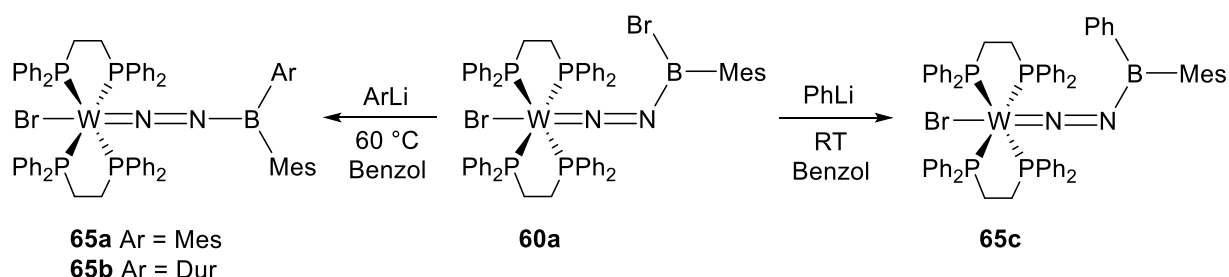
2.3 Synthese von (Diarylboryl)diazenidokomplexen

Neben der erfolgreichen Umsetzung von **3b** mit Tri- und Dihalogenboranen wurde die Reaktivität von **3b** gegenüber Diaryl(halogen)boranen untersucht. Dafür wurde eine Benzollösung von **3b** mit den Dimesityl(halogen)boranen XBMe_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) umgesetzt. Unter Verwendung von Me_2BF und Me_2BCl konnte auch nach fünf Tagen bei 80°C keine Reaktion mit **3b** beobachtet werden. Bei der Umsetzung von **3b** mit Me_2BBr konnte hingegen bei 60°C NMR-spektroskopisch die Bildung des Boryldiazenidokomplexes **65a** ($\delta(^{31}\text{P}) = 32.4$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 288$ Hz)) beobachtet werden (Schema 26). Jedoch fand auch nach 24 Stunden bei 60°C kein vollständiger Umsatz statt. Auch eine Erhöhung der Temperatur hat nicht zum Erfolg geführt, da ab 80°C NMR-spektroskopisch Zersetzungsprozesse zu erkennen waren.



Schema 26 Umsetzung von **3b** mit Dimesityl(brom)boran.

Da bei der Umsetzung von **3b** mit Diaryl(halogen)boranen keine Boryldiazenidokomplexe analysenrein isoliert werden konnten, wurde nach einem alternativen Weg gesucht, um die Diaryl-substituierten Boryldiazenidokomplexe zu generieren. Dies gelang durch einen nachträglichen Austausch des Bromidsubstituenten am Boratom des Boryldiazenidokomplexes **60a** mit Arylgruppen in einer Salzeliminierungsreaktion (Schema 27).



Schema 27 Synthese der (Diarylboryl)diazenidokomplexe **65a–c**.

Der Komplex **60a** wurde mit Aryllithiumverbindungen, wie Mesityl-, Duryl- und Phenyllithium in Benzol umgesetzt. Die Reaktion mit PhLi erfolgte bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten, während die Umsetzung mit den sterisch anspruchsvolleren Derivaten (MesLi und DurLi) nach drei Stunden bei 60 °C vollständig war. Die grün-braunen Boryldiazenidokomplexe (**65a–c**) konnten in moderaten bis guten Ausbeuten (**65a**: 62 %, **65b**: 53 %, **65c**: 74 %) isoliert werden. Die Verbindungen mit den sterisch anspruchsvolleren Arylresten **65a** und **65b** erweisen sich im Festkörper für mehrere Tage als luftstabil. Die NMR-spektroskopischen Analysen zeigen auch bei den (Diarylboryl)diazenidokomplexen keine detektierbare ¹¹B-NMR-Resonanz. Das ³¹P-NMR-Signal von Verbindung **65c** wird bei 39.9 ppm (¹J_{PW} = 292 Hz) beobachtet. Die Resonanzen der Mesityl- und Duryl-substituierten Verbindungen sind zu niedrigeren Frequenzen verschoben (**65a**: δ(³¹P) = 32.4 ppm (¹J_{PW} = 288 Hz), **65b**: δ(³¹P) = 32.4 ppm (¹J_{PW} = 292 Hz)). Auch bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der N–N-Streckschwingung zeichnet sich ein Unterschied zwischen dem Phenyl-substituierten Komplex zu den sterisch anspruchsvolleren Derivaten ab. Die N–N-Streckschwingungsbande von **65c** beträgt 1565 cm⁻¹ und liegt damit im vergleichbaren Bereich wie die der Ausgangsverbindung **60a**. Die N–N-Streckschwingungen von **65a** und **65b** sind dagegen zu höheren Wellenzahlen verschoben (**65b**: 1655 cm⁻¹, **65a**: 1654 cm⁻¹), was auf eine Bindungsstärkung hinweist.

Der Boryldiazenidokomplex **65b** kann auch in einer Reaktion von **60b** mit MesLi bei einer Temperatur von 60 °C in Benzol dargestellt werden, jedoch bedarf die vollständige Umsetzung eine Reaktionszeit von 48 Stunden.

Durch langsames Einengen einer Benzollösung von **65a**, **65b** bzw. **65c** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 24 dargestellt.

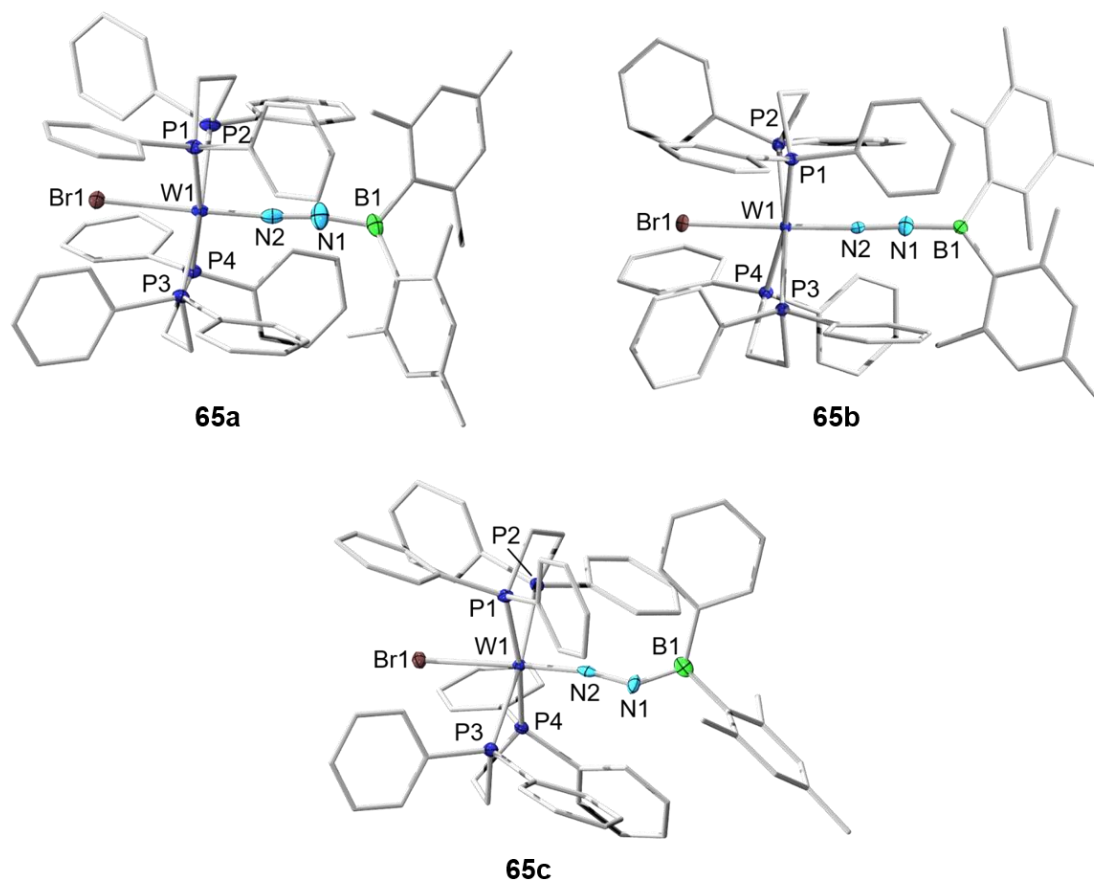


Abbildung 24 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **65a–c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % für **65b** und **65c** und von 30 % für **65a**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **65a**: W1–N2 1.84(1), N1–N2 1.20(2), B1–N1 1.42(2); B1–N1–N2 170(1); **65b**: W1–N2 1.835(2), N1–N2 1.226(3), B1–N1 1.392(4); B1–N1–N2 176.6(3); **65c**: W1–N2 1.798(6), N1–N2 1.280(8), B1–N1 1.39(1); B1–N1–N2 147.0(6).

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **65c** und **65b** im Vergleich zu **60a** aufgeführt. Da die erhaltenen Daten von **65a** sehr große Standardabweichungen besitzen, wird auf die Diskussion dieser Festkörperstruktur verzichtet. Zudem erfolgt ein Vergleich mit dem Boryldiazidokomplex **38** von *Hidai*, welcher einer der wenigen Boryldiazidokomplexe darstellt, bei dem das distale Stickstoffatom kaum Winkelung erfährt.

[155]

Tabelle 4 Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von **60a**, **65c**, **65b** und **38**.

Verbindung	W–N [Å]	N–N [Å]	B–N [Å]	B–N–N [°]
60a	1.780(2)	1.279(4)	1.356(5)	141.5(3)
65c	1.798(6)	1.280(8)	1.39(1)	147.0(6)
65b	1.835(2)	1.226(3)	1.392(4)	176.6(3)
38 ^[155]	1.777(5)	1.235(6)	1.398(9)	168.3(7)

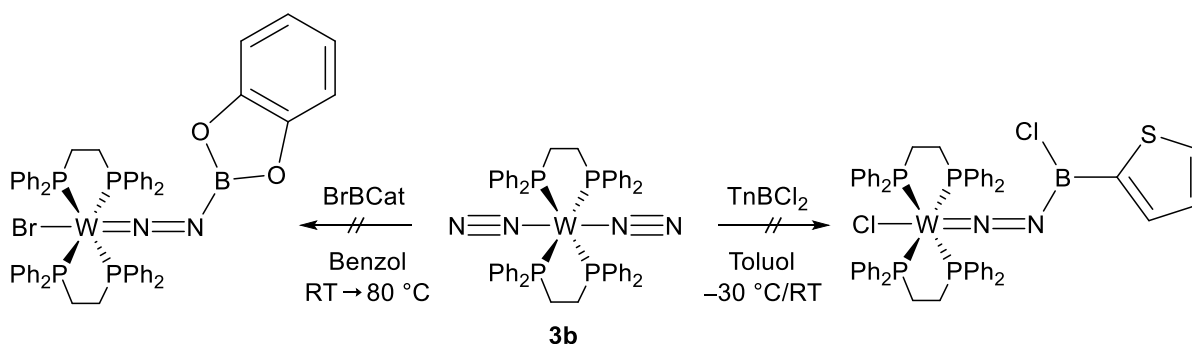
Bei Betrachtung der Festkörperstrukturen in Abbildung 24 fällt zunächst der strukturelle Unterschied zwischen dem Phenyl-substituierten Komplex **65c** zu den Mesityl- bzw. Duryl-substituierten Komplexen **65a** und **65b** auf. Der B–N–N-Winkel in **65c** beträgt 147.0(6)° und besitzt damit einen ähnlichen Winkel um N_{β} , wie in den zuvor beschriebenen Boryldiazidokomplexen. Im Gegensatz dazu zeigen die Festkörperstrukturen von **65a** und **65b** eine nahezu lineare Anordnung der BrWNNB-Bindungsachse. Die Bindungsparameter von **65c** liegen in guter Übereinstimmung mit denen des Edukts **60a**. Sowohl die W–N-, als auch die N–N-Bindungslänge in **65c** ist im Rahmen der Standardabweichung identisch mit den Bindungslängen von **60a**. Aufgrund der hohen Standardabweichung der B–N-Bindung von **65c** kann hier keine Aussage über eine Änderung getroffen werden. Bei dem Vergleich der Bindungslängen von **65b** lassen sich eindeutige Unterschiede zur Ausgangsverbindung **60a** erkennen. Die W–N-Bindungslänge in **65b** liegt mit 1.835(2) Å ebenso im Bereich einer Doppelbindung, ist jedoch signifikant länger als die von **60a** (1.780(2) Å) sowie **65c** (1.798(6) Å). Der N–N-Atomabstand in **65b** ist mit 1.226(3) Å ebenfalls im Bereich einer Doppelbindung einzuordnen, allerdings deutlich verkürzt gegenüber **65c** und **60a**, was mit den IR-spektroskopischen Daten in Einklang steht. Bei Betrachtung der B–N-Bindung ist zu erkennen, dass diese in **65b** mit 1.382(4) Å deutlich länger ist, verglichen mit der Ausgangsverbindung **60a**.

Während ein lineares Strukturmotiv der Distickstoffeinheit charakteristisch bei der Koordination zwischen zwei Übergangsmetallen ist, wird diese annähernde Linearität nur selten bei Diazidokomplexen gefunden, die mit Hauptgruppenelementen funktionalisiert sind.^[155, 199, 200] Ein Beispiel hierfür stellt der Boryldiazidokomplex **38** von *Hidai* dar. Dieser besitzt mit 168.3(7)° ebenso wie **65b** einen sehr großen Winkel am distalen Stickstoffatom. Auch die N–N-Bindungslänge ist verglichen mit anderen Boryldiazidokomplexen relativ

kurz und liegt im ähnlichen Bereich wie die von **65b**. Vermutlich handelt es sich bei den strukturellen Unterschieden zwischen **65c** und **65b** um einen sterischen Effekt, da **65c** mit dem kleineren Phenylliganden keine strukturelle Abweichung von den anderen Boryldiazidokomplexen aufweist und keine signifikanten Unterschiede der elektronischen Eigenschaften vom Phenyl- und Durylliganden besteht. Die Arylreste in **65a** und **65b** umgeben das Boratom propellerartig. Die sterische Abschirmung um das Boratom könnte der Grund für die Stabilität der Verbindungen **65a** und **65b** gegenüber Hydrolysereaktionen in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sein.

2.4 Umsetzung mit weiteren Boranen

Nach der erfolgreichen Synthese verschiedener Boryldiazenidokomplexe wurde zusätzlich versucht, das Substitutionsmuster weiterhin zu variieren, um die Reaktivitäten von **3b** näher zu untersuchen. Um dies zu gewährleisten, fiel die Wahl auf verschiedene Amino(halogen)borane (Schema 29), Catechol(brom)boran (BrBCat) und Thienyl(dichlor)boran (TnBCl₂) (Schema 28).



Schema 28 Versuchte Umsetzung von **3b** mit Catechol(brom)boran und Thienyl(dichlor)boran.

Zunächst wurde die Reaktivität von **3b** gegenüber Catechol(brom)boran untersucht. Dabei wurde eine Lösung von **3b** in Benzol mit einem Äquivalent BrBCat umgesetzt. Bereits bei Raumtemperatur konnte eine Gasentwicklung sowie ein Farbumschlag von orange zu rot beobachtet werden. Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung wurde neben dem ³¹P-NMR-Signal für **3b** (~70 %) die Bildung von einem Produktgemisch (~30 %) mit stark verbreiterten Signalen bei 33.1 ppm, 27.9 ppm und 23.6 ppm detektiert. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 60 °C konnten diese Signale im ³¹P-NMR-Spektrum nicht mehr detektiert werden. Es kann jedoch die Bildung eines neuen Produktgemisches (~60 %) beobachtet werden ($\delta(^{31}\text{P}) = 37.6 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 293 \text{ Hz}$), 34.1 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 292 \text{ Hz}$) im Verhältnis 1:3), wobei **3b** noch zu 40 % vorliegt. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein Signal bei 6.1 ppm detektiert. Wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt, kann das Fortschreiten von Reaktionen NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Erst nach vier Tagen Reaktionszeit bei 80 °C wird ein vollständiger Umsatz von **3b** und zugleich die Bildung von Kristallen beobachtet. In der Reaktionslösung kann das beschriebene Produktgemisch ³¹P-NMR-spektroskopisch weiterhin detektiert werden, wobei die Signale bei 37.6 ppm und 34.1 ppm nun im Verhältnis von 1:2 vorliegen. Die Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei 6.1 ppm wird weiterhin beobachtet. Eine Isolierung und Identifizierung der gebildeten Produkte in der

Lösung konnte jedoch aufgrund nahezu identischem Löslichkeitsverhalten nicht erfolgen. Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle hatten geeignete Qualität für eine röntgenkristallographische Untersuchung, wobei die beiden Hydrazido(2-)-Komplexe **66** und **67** nachgewiesen werden konnten (Abbildung 25).

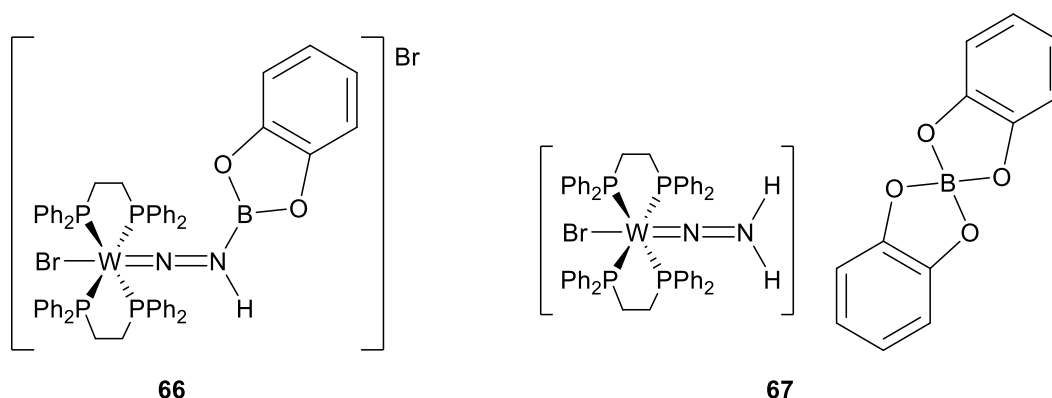
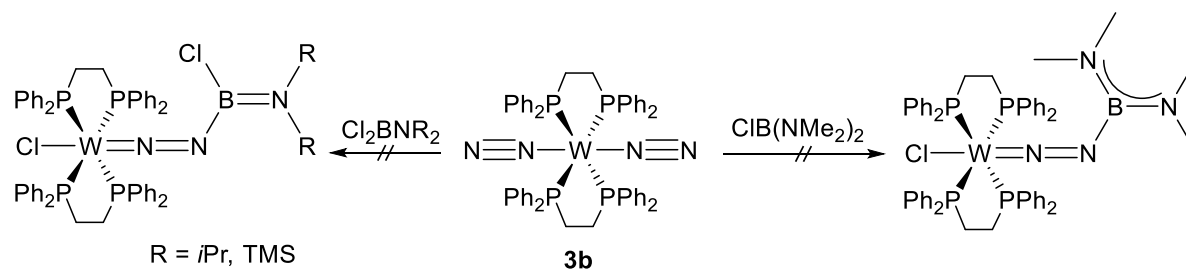


Abbildung 25 Kristallographisch ermittelten Verbindungen (**66** und **67**) bei der Umsetzung von **3b** mit BrBCat.

Verbindung **66** ist das formale Hydrobromierungsprodukt des erwarteten Boryldiazidenkomplexes. Daraus lässt sich schließen, dass der Boryldiazidenkomplex gebildet wurde, sich jedoch in der Reaktionslösung zersetzt. Das Zersetzungsprodukt **67** $[\text{BrW}(\text{dppe})_2(\text{NNH}_2)]^+$ stellt den literaturbekannten Hydrazido(2-)-Komplex dar. Dieser wurde bereits bei der Umsetzung von **3b** mit HBr synthetisiert.^[92] Die Protonenquelle kann nicht eindeutig identifiziert werden. Die Reaktion wurde in silanisierten Glasgefäßen durchgeführt, wobei die Glasoberfläche als Quelle trotzdem nicht ausgeschlossen werden kann.

Während der Umsetzung von **3b** mit TnBCl_2 bei Raumtemperatur in Benzol konnte NMR-spektroskopisch die selektive Bildung eines Produkts mit einer ³¹P-NMR-Verschiebung von 37.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) beobachtet werden. Diese Resonanz befindet sich im erwarteten Bereich eines Boryldiazidenkomplexes. Allerdings entstehen schon nach kurzer Zeit in Lösung Zersetzungsprodukte, wodurch das Produkt nicht analysenrein isoliert werden konnte. Auch der Versuch die Reaktion und Isolierung bei -30 °C durchzuführen, brachte keine Verbesserung.

Zudem wurde die Reaktivität von **3b** gegenüber den beiden Amino(dichlor)boranen $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{TMS})_2$, sowie dem [Bis(dimethylamino)](chlor)boran ($\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$) untersucht (Schema 29).



Schema 29 Versuchte Umsetzung von **3b** mit verschiedenen Aminoboranen.

In Tabelle 5 sind die Umsetzungen von **3b** mit dem jeweiligen Aminoboran, den Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 5 Versuchte Synthese von Boryldiazenidokomplexen bei der Umsetzung verschiedener Aminoborane mit **3b**.

Eintrag	Aminoboran	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	$\text{Cl}_2\text{BN}i\text{Pr}_2$	Benzol, 60 °C / 80 °C	$\delta(^{31}\text{P}) = 40.0 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 296 \text{ Hz}$) kein vollständiger Umsatz / Spuren von Zersetzung
2	$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{TMS})_2$	Toluol, 60 °C	Zersetzung
3	$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$	Toluol, 80 °C	keine Reaktion

Die Reaktion von **3b** mit $\text{Cl}_2\text{BN}i\text{Pr}_2$ (Eintrag 1) erfolgte in Benzol bei einer Temperatur von 60 °C. Nach 24 Stunden wurde laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Analyse neben der Resonanz für **3b** ein neues Signal bei 40.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 296 \text{ Hz}$) im gleichen Verhältnis detektiert. Selbst nach einer Woche Reaktionszeit bei 60 °C konnte kein vollständiger Umsatz von **3b** beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung auf 80 °C führte zu Zersetzungsreaktionen. Bei der Umsetzung von **3b** mit $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{TMS})_2$ in Toluol (Eintrag 2) konnte bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion festgestellt werden. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bei 60 °C wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet. Die Umsetzung von **3b** mit $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ in Toluol (Eintrag 3) führte auch nach drei Tagen unter thermischer Belastung bei 80 °C zu keiner Reaktion. Dies könnte auf die elektronische Stabilisierung der Bor-gebundenen Aminogruppen im Vergleich zu den Arylsubstituenten zurückzuführen sein. Dadurch würde der initiale Schritt der Reaktion - die Bildung des Lewis-Addukts - erschwert werden (Schema 21).

3 Reaktivität von Boryldiazenidokomplexen

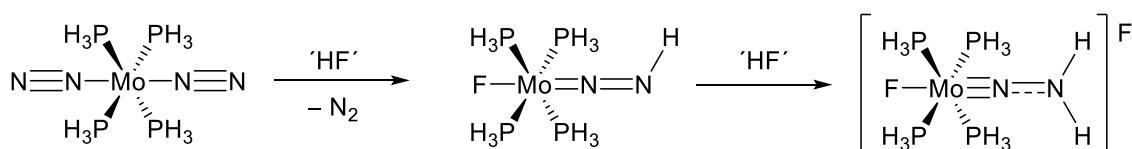
Gegenstand dieses Kapitels sind Studien zu drei grundsätzlichen Reaktivitäten von Boryldiazenidokomplexen. In Abbildung 26 sind die verschiedenen reaktiven Zentren der Verbindungsklasse farblich hervorgehoben. Blau gekennzeichnet ist das distale Stickstoffatom, welches weiterhin eine hohe Elektronendichte besitzt, wodurch die Reaktivität gegenüber Elektrophilen untersucht wurde (3.1). Grün gekennzeichnet ist das Boratom, welches aufgrund seiner Lewis-Acidität auf die Umsetzung mit Lewis-Basen getestet wurde (3.2). Die roten Markierungen zeigen die Element-Halogen-Bindungen, welche auf ihre Reaktivitäten untersucht wurden (3.3). Dabei wurde zur Untersuchung zunächst die B-X- und im Anschluss die W-X-Bindung adressiert.



Abbildung 26 Reaktive Zentren von Boryldiazenidokomplexen.

3.1 Reaktivität gegenüber Elektrophilen

Die Reaktion von Diazenidokomplexen mit Elektrophilen war schon in der Ammoniaksynthese nach dem distalen Reaktionspfad ein zentraler Schritt. Die Arbeitsgruppe um *Tuczek* konnte mittels DFT-Rechnungen die ersten beiden Schritte der Ammoniaksynthese, ausgehend von Distickstoffkomplexen des *Chatt*-Typs näher untersuchen (vgl. Abbildung 10). Herangezogen wurde das vereinfachte Modellsystem $trans\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PH}_3)_4]$, welches unter schrittweiser Protonierung und Reduktion der N_2 -Einheit zu dem Diazenidokomplex $[\text{FMo}(\text{NNH})(\text{PH}_3)_4]$ und im Anschluss zu dem Hydrazido(2-)-Komplex $[\text{FMo}(\text{NNH}_2)(\text{PH}_3)_4]^+$ umgesetzt wurde (Schema 30). Die DFT-Rechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen IR- und UV/Vis-Daten der Verbindungen $trans\text{-}[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**3a**), W (**3b**)).^[185, 201]



Schema 30 Modellsystem der schrittweisen Protonierung und Reduktion eines Distickstoffkomplexes.^[201]

Beim Übergang von dem Distickstoff- zu dem Diazenido- und zu dem Hydrazido(2-)-Komplex kommt es jeweils zu einer Erhöhung der Kovalenz der W-N -Bindung mit einer Ladungsdonation von den d -Orbitalen des Metalls in die anfangs unbesetzten π^* -Orbitale der Distickstoffeinheit. Der Großteil dieses Metall-zu-Ligand Ladungstransfers findet bei der ersten Protonierung statt. Bei der Bildung des Hydrazido(2-)-Komplexes kommt es dagegen nur zu einer geringfügigen Änderung der Kovalenz. Somit wird bei der Protonierung des distalen Stickstoffatoms durch die stärkere $\text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{-}\pi$ -Rückbindung die Elektronendichte am N_β -Atom sogar noch gesteigert. Dabei wird die relativ schwache Metall-Stickstoff-Bindung des Distickstoffkomplexes beim Übergang zu dem Diazenidokomplex gestärkt und gleichzeitig die N-N -Bindung geschwächt.^[185, 201]

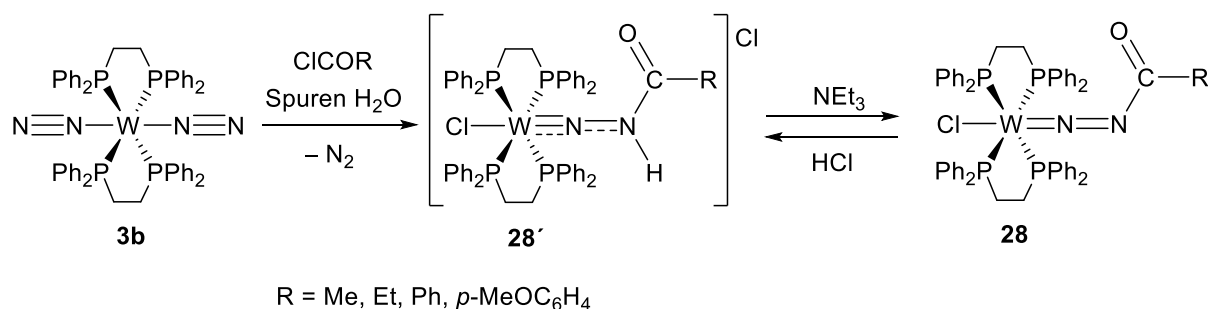
Die theoretischen Befunde konnten durch die Beobachtung der Arbeitsgruppe um *Szymczak* experimentell bestätigt werden. Nach der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{depe})_2\text{N}_2]$ (**32**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu dem Diazenidokomplex $[\text{Fe}(\text{depe})_2(\text{NNB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$ (**35**) wird die Nucleophilie des distalen Stickstoffatoms noch gesteigert. Während der Distickstoffkomplex **32** unreaktiv gegenüber

$\text{H}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) ist, wird das distale Stickstoffatom bei Umsetzung von **33** mit $\text{H}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ protoniert (Schema 10).^[153]

Die Steigerung der Nucleophilie am distalen Stickstoffatom konnte auch in der zuvor beschriebenen Synthese der Boryldiazidenkomplexe **59a,b** und **60a–d** beobachtet werden (2.1 und 2.2). Aufgrund der hohen vorliegenden Elektronendichte am distalen Stickstoffatom N_β , sind diese Komplexe in der Lage, mit Elektrophilen zu reagieren. Dieser Umstand erklärt auch die Reaktivität der Boryldiazidenkomplexe gegenüber Protonierungsreaktionen, während der Distickstoffkomplex **3b** im Festkörper sogar für kurze Zeit luftstabil ist.^[184]

Protonierungsreaktionen

Hidai konnte bereits im Jahr 1972 in der Synthese des Diazidenkomplexes **28** die Protonenaffinität an N_β beschreiben. Bei der Umsetzung des Distickstoffkomplexes **3b** mit Carbonsäurechloriden konnte neben der Bildung des Diazidenkomplexes **28** ebenfalls die Entstehung des Hydrazido(2–)-Komplexes **28'** beobachtet werden (Schema 31). Der Komplex **28'** ist das formale Hydrochlorierungsprodukt von **28**. Dies kann auf die Bildung von Chlorwasserstoff zurückgeführt werden, welche durch Hydrolyse von dem Säurechlorid mit Spuren von Wasser entstehen. Mit der Zugabe von Triethylamin kann der Hydrazido(2–)-Komplex **28'** wiederum deprotoniert werden, unter Erhalt von Komplex **28**.^[144]

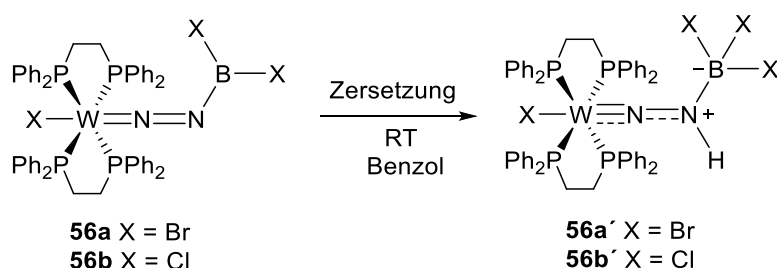


Schema 31 Zersetzungsreaktion zu **28'** bei der Synthese des Diazidenkomplexes **28** nach *Hidai*.^[144]

Die in Schema 31 gezeigte Zersetzungsreaktion erinnert an die Beobachtungen, die während der Synthese der beschriebenen Boryldiazidenkomplexe **56a,b** und **60a–d** gemacht wurden. Allerdings können hier Spuren von Wasser ausgeschlossen werden. Eine systematische Überprüfung der wasserfreien Bedingungen wurde stets mit Hilfe von Karl-Fischer-Titrationen gewährleistet. Die Quelle der Protonen kann nicht eindeutig identifiziert werden. Es sei jedoch

anzumerken, dass es von hoher Wichtigkeit ist, die beschriebenen Reaktionen in silanisierten Glas- oder in PE-Gefäßen durchzuführen, um diese unerwünschten Nebenreaktionen zu minimieren.

Bei der Synthese der (Dihalogenboryl)diazenidokomplexe **56a** und **56b** aus dem Distickstoffkomplex **3b** mit Trihalogenboranen bilden sich langsam in Lösung die rosafarbenen Boratahydrazido(2⁻)-Komplexe **56a'** und **56b'** (Schema 32), welche das formale Hydrobromierungs- bzw. Hydrochlorierungsprodukt der Boryldiazenidokomplexe darstellen. Das Wolframzentrum liegt hier in der formalen Oxidationsstufe +4 vor. Die Bildung dieser Hydrazido(2⁻)-Komplexe konnte NMR-spektroskopisch und kristallographisch nachgewiesen werden.



Schema 32 Zersetzungsreaktion von **56a** und **56b** zu den Boratahydrazido(2⁻)-Komplexen **56a'** und **56b'** in Lösung.

Exemplarisch wird die Diskussion der NMR-spektroskopischen Analyse an Verbindung **56a'** durchgeführt. Der Boratahydrazido(2⁻)-Komplex **56a'** ist nach ³¹P-NMR-spektroskopischer Grundlage nach ca. einer Stunde in Lösung zu ca. 5 % vorhanden. Verbindung **56a'** zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei -22.9 ppm und im ³¹P-NMR-Spektrum bei 26.2 ppm (¹J_{PW} = 277 Hz). Die Kristallstrukturanalyse von **56a** zeigt eine 8%ige Co-Kristallisation von **56a'**.

Beim Versuch der Kristallisation von **56b** konnten Einkristalle des Hydrochlorierungsproduktes **56b'** erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden (Abbildung 27).

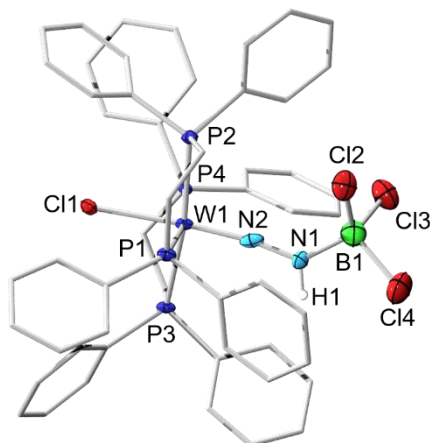
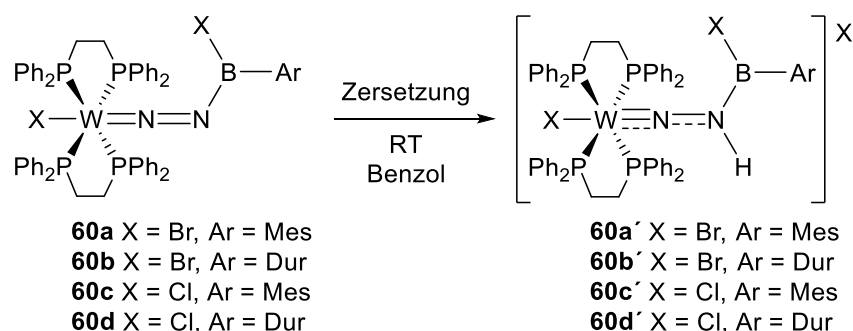


Abbildung 27 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **56b'**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–N2 1.769(6), N1–N2 1.338(8), B1–N1 1.549(11); B1–N1–N2 132.2(6).

Die Bindungsverhältnisse dieses Hydrazido(2⁻)-Komplexes zeigen deutliche Unterschiede zu dem Boryldiazenidokomplex **56b** auf. Die W–N-Bindungslänge beträgt 1.769(6) Å und liegt damit im Bereich zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung, die N–N-Bindung liegt mit einer Länge von 1.338(8) Å im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[187,202] Verglichen mit dem Diazenidokomplex **56b** liegt in **56b'** eine verkürzte W–N-Bindung und eine aufgeweitete N–N-Bindung vor, was auf die stärkere M→N₂-π-Rückbindung zurückzuführen ist. Das Boratom liegt in **56b'** vierfach koordiniert vor. Die Bindung zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom beträgt 1.549(11) Å und ist verglichen mit **56b** (1.352(6) Å) deutlich länger und somit im Bereich einer Einfachbindung einzuordnen.^[187] Der N–N–B-Winkel ist im Zuge der HCl-Anbindung unter Quaternisierung des Boratoms, verglichen mit **56b** (138.5(4)°), nur leicht verringert und beträgt 132.2(6)°. Das Strukturmotiv erinnert an den Boratahydrazido(2⁻)-Komplex **35** von der Arbeitsgruppe um *Szymczak*. In Verbindung **35** liegt ebenfalls ein vierfach koordiniertes Boratom und ein protoniertes N_β-Atom vor. Sowohl die B–N-Bindungslänge (1.577(9) Å) als auch der N–N–B-Winkel (130.7(6)°) sind vergleichbar mit Verbindung **56b'**.^[153]

In KAPITEL II 2.2 wurde bereits erwähnt, dass die in diesem Kapitel beschriebene Zersetzungsreaktion ebenfalls bei den [Aryl(halogen)boryl]diazenidokomplexen **60a–d** auftritt. Im Folgenden wird kurz auf die NMR-spektroskopischen und strukturellen Daten der Zersetzungsprodukte eingegangen. Nach ca. einem Tag in Lösung kann jeweils in Spuren die Bildung der

Borylhydrazido(2-)-Komplexe **60a'-d'** beobachtet werden. Diese fallen in Form von rosafarbenen Feststoffen an (Schema 33).



Schema 33 Zersetzungsreaktion von **60a-d** zu den Borylhydrazido(2-)-Komplexen **60a'-d'** in Lösung.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **56a'** und **56b'** werden dabei die kationischen Borylhydrazido(2-)-Komplexe **60a'-d'** gebildet. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen dieser Verbindungen erfahren im Vergleich zu den Boryldiazidokomplexen **60a-d** eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen: **60a'**: $\delta = 25.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz), **60b'**: $\delta = 26.0$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz), **60c'**: $\delta = 25.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz), **60d'**: $\delta = 25.9$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 278$ Hz). Den ^{11}B -NMR-Spektren kann jeweils kein Signal entnommen werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **60c'** zeigt strukturelle Unterschiede im Vergleich zu **60c** (Abbildung 28). Ebenso wie in **56b'** liegt eine W-N-Bindungslänge zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung vor ($1.764(3)$ Å). Auch die N-N-Bindung ist aufgeweitet und liegt mit einer Länge von $1.364(5)$ Å im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. In dem Borylhydrazido(2-)-Komplex **60c'** ist der Doppelbindungscharakter zwischen dem Bor- und Stickstoffatom ($1.398(5)$ Å) weiterhin vorhanden. Ein Vergleich dieser Bor-Stickstoff-Bindung mit gleicher in **60c** ($1.361(4)$ Å), zeigt eine leichte Bindungsaufweitung für das HCl-Additionsprodukt.

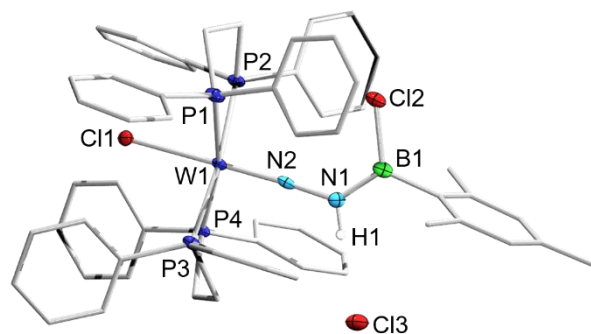
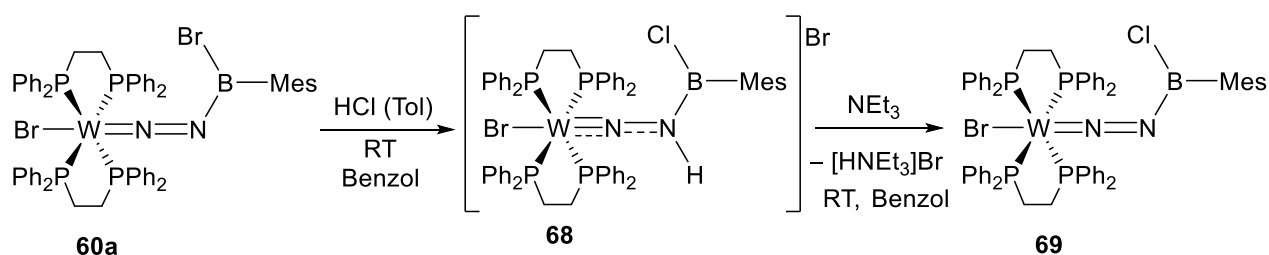


Abbildung 28 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **60c'**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. W1–N2 1.764(3), N1–N2 1.364(5), B1–N1 1.398(5); B1–N1–N2 126.0(3).

Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurde versucht, derartige Borylhydrazido(2–)-Komplexe gezielt darzustellen. Ferner wurde untersucht, ob diese bei Zugabe einer Base wieder deprotoniert werden können.

Für die Synthese eines Borylhydrazido(2–)-Komplexes wurde eine Benzollösung von **60a** mit einer toluolischen HCl-Lösung (1.5 M) umgesetzt (Schema 34). Sofort konnte die Bildung eines rosafarbenen Feststoffs beobachtet werden, bei dem es sich um den Borylhydrazido(2–)-Komplex **68** handelt. Neben der Protonierung des terminalen Stickstoffatoms kam es auch zu einer Halogenaustauschreaktion am Boratom. Verbindung **68** konnte in 75 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 34 Synthese des Borylhydrazido(2–)-Komplexes **68** mit anschließender Deprotonierung zu dem Boryldiazenidokomplex **69**.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **68** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von 24.9 ppm mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplung von $^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz. Auch in dieser Verbindung konnte kein ^{11}B -NMR-Signal detektiert werden. Das ^1H -NMR-Signal des Stickstoff-gebundenen Protons kann anhand eines ^1H - ^{15}N -HSQC-NMR-Experiments zugeordnet werden und tritt als breites Signal bei 6.39 ppm in Resonanz. Die

IR-spektroskopische Untersuchung zeigt verglichen mit dem Edukt **60a** ($\nu(\text{N-N}) = 1541 \text{ cm}^{-1}$) eine Verschiebung der N–N-Streckschwingung zu einer niedrigeren Wellenzahl bei 1345 cm^{-1} , was auf eine Bindungsschwächung hindeutet. Für die N–H-Streckschwingung wird eine breite Bande bei 2677 cm^{-1} detektiert. Beide Streckschwingungsbanden stehen im Einklang mit denen der literaturbekannten Verbindung **28'** (vgl. Schema 31, $\text{R} = \text{Et}$, $\nu(\text{N-N}) = 1365 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N-H}) = 2750 \text{ cm}^{-1}$).^[148]

Für die Untersuchung der Deprotonierung von **68** wurde die Suspension von **68** in Benzol mit einem Überschuss Triethylamin umgesetzt, wobei der rosa gefärbte Feststoff unter Bildung einer orangenen Lösung Löslichkeit zeigt. Der Boryldiazonidokomplex **69** konnte damit in 77 % Ausbeute erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **69** zeigt eine zu **60a** ähnliche Verschiebung des Signals ($\delta = 38.1 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PW}} = 289 \text{ Hz}$)). Auch in diesem Fall konnte kein ^{11}B -NMR-Signal identifiziert werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt eine N–N-Streckschwingung von 1523 cm^{-1} , welche wieder in dem typischen Bereich einer Doppelbindung liegt und im Rahmen von **60a** einzuordnen ist.^[186]

Geeignete Einkristalle von **69** zur Strukturanalyse wurden durch langsames Einengen einer Benzollösung erhalten. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt. Diese Struktur erweist sich als isostrukturell zu den zuvor untersuchten Boryldiazonidokomplexen. Alle Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

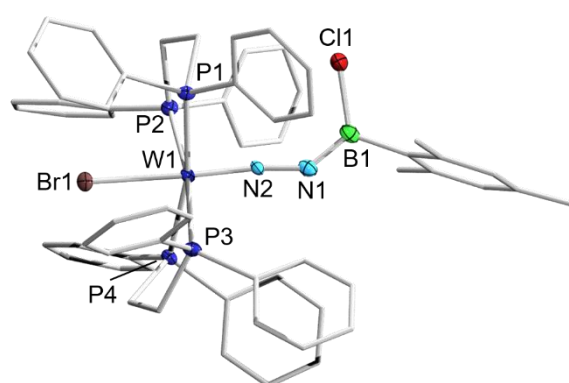
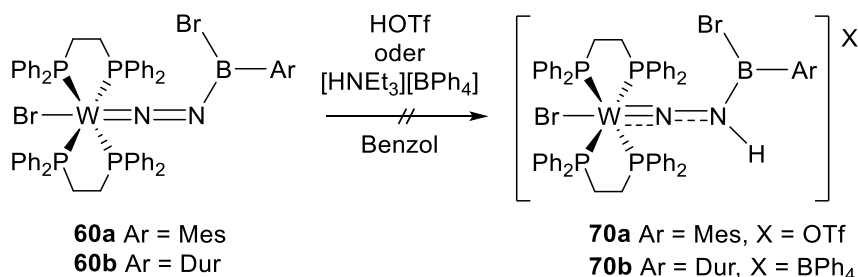


Abbildung 29 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **69**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie ausgewählte Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W1-N2 1.780(4), N1-N2 1.277(5), B1-N1 1.367(6); B1-N1-N2 140.4(4).

Da es bei der Reaktion von **60a** mit HCl zu einer Halogenaustauschreaktion kommt, galt es die Reaktionen gegenüber anderer Brønsted-Säuren zu testen, um das Kation aus **68** in Form von **70a** bzw. **70b** zugänglich zu machen (Schema 35).



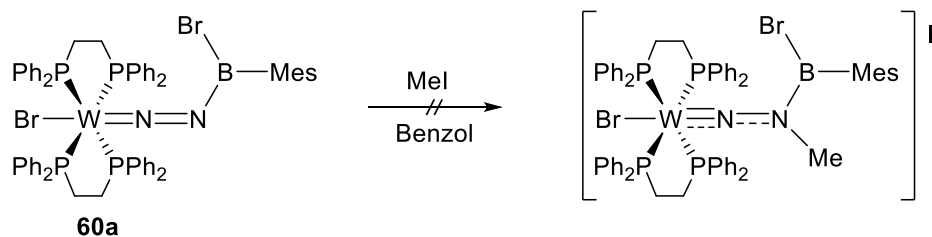
Schema 35 Versuchte Darstellung von **70a** bzw. **70b**.

Bei der Umsetzung von **60a** mit HOTf konnte bei Raumtemperatur laut NMR-spektroskopischer Untersuchung jedoch eine vollständige Zersetzungsreaktion des Komplexes festgestellt werden. Daher wurde die Reaktion von **60b** mit dem milderen Reagenz $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ untersucht. Direkt nach Zugabe des Protonierungsreagenzes konnte NMR-spektroskopisch die Bildung einer neuen Verbindung mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei 25.3 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 276$ Hz) beobachtet werden. Jedoch konnte auch bei einem vierfachen Überschuss $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ nach 48 Stunden bei einer Temperatur von 60 °C laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung ein Umsatz von 15 % festgestellt werden. Möglicherweise stellt sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen **60b** und $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ mit **70b** und NEt_3 ein.

Methylierung

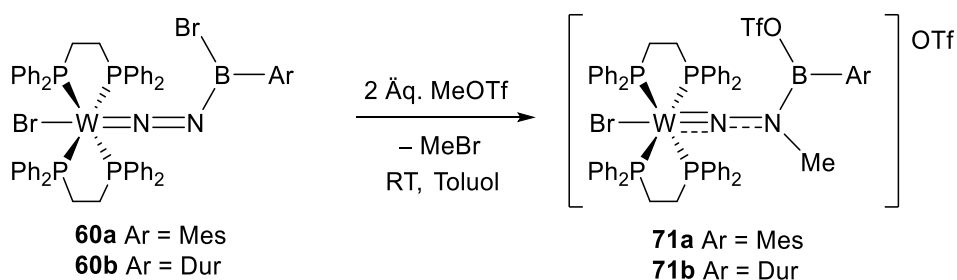
Neben der Protonierung von Diazenidokomplexen kann das terminale Stickstoffatom auch von weiteren Elektrophilen angegriffen. Die ersten literaturbekannten Methylierungsreaktionen von Diazenidokomplexen erfolgten mit Methyljodid.^[203-205] Es wurden beispielsweise die Diazenidokomplexe $[\text{BrM}(\text{dppe})_2(\text{NNEt})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit MeI zu den Hydrazido(2-)-Komplexen $[\text{BrM}(\text{dppe})_2(\text{NNMeEt})]\text{I}$ umgesetzt.^[203]

Im Folgenden wurde untersucht, ob diese Reaktivität auf die Verbindungsklasse der Boryldiazenidokomplexe übertragbar ist. Bei der Reaktion einer Benzollösung der Verbindung **60a** mit Methyljodid konnte NMR-spektroskopisch bereits bei Raumtemperatur eine Zersetzungsreaktion des Komplexes **60a** beobachtet werden (Schema 36).



Schema 36 Versuchte Methylierungsreaktion von **60a**.

Daraufhin wurde MeOTf als Methylierungsreagenz verwendet. Die Reaktion von **60a** bzw. **60b** mit Methyltriflat erfolgte jeweils in Toluol (Schema 37). Hierfür werden zwei Äquivalente MeOTf benötigt, da das erste Äquivalent zunächst unter Bildung von Methylbromid eine Bromid-Triflat-Austauschreaktion eingeht. Das zweite Äquivalent methyliert das distale Stickstoffatom, wobei die kationischen Borylhydrazido(2⁻)-Komplexe **71a** bzw. **71b** erhalten werden. Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur in Toluol. Die Reaktionsprodukte wurden nach zwei (**71a**) bzw. drei Tagen (**71b**) als violette kristalline Feststoffe erhalten. Eine GC/MS-Messung der Reaktionslösung konnte die Bildung von Methylbromid bestätigen.



Schema 37 Synthese der Borylhydrazido(2⁻)-Komplexe **71a** und **71b**.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung beider Verbindungen konnte wiederum im ¹¹B-NMR-Spektrum jeweils keine Resonanz detektiert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **71a** und **71b** zeigt jeweils ein sehr stark verbreitertes Signal bei ca. 20 ppm (Halbwertsbreite (FWHM) ≈ 500 Hz), welches verglichen mit der Ausgangsverbindung eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen aufweist. Exemplarisch wurde eine Hochtemperatur- sowie eine Tieftemperaturmessung des ³¹P-NMR-Spektrums von **71a** aufgenommen. Bei der Messung von **71a** bei -40 °C kann eine Aufspaltung des ³¹P-NMR-Signals in zwei Signalsätze mit jeweils einer Phosphor-Wolfram-Kopplung und einer Phosphor-Phosphor-Kopplung beobachtet werden: δ = 25.2 ppm ($J_{PP} = 141$ Hz, $^1J_{PW} = 282$ Hz), 15.3 ppm ($J_{PP} = 141$ Hz, $^1J_{PW} = 274$ Hz). Die Messung bei 70 °C zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum eine Schärfung des

Signals bei einer Verschiebung von 19.8 ppm (FWMH \approx 100 Hz). Im ^{19}F -NMR-Spektrum können bei Raumtemperatur für **71a** zwei Singulets bei -73.9 ppm und -78.9 ppm bzw. für **71b** bei -71.1 ppm und -75.9 ppm detektiert werden. Das ^1H -NMR-Signal der Methylgruppe am distalen Stickstoffatom geht als Singulett bei 1.56 ppm (**71a**) bzw. 1.57 ppm (**71b**) hervor.

Die Verbindung **71a** konnte analysenrein in Ausbeuten von 91 % erhalten werden. Bei der Isolierung von **71b** konnten laut ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen zwei Zersetzungsprodukte identifiziert werden, die aufgrund nahezu identischer Löslichkeits-eigenschaften nicht von **71b** getrennt werden konnten. Bei den Zersetzungsprodukten handelt es sich um die protonierte Spezies **71b'** (7 %) sowie das Hydrolyseprodukt **71b''** (15 %) (Abbildung 30). Da die Probe keine vergleichbare Qualität von **71a** zeigte, wurde auf die VT-NMR-spektroskopischen Untersuchungen verzichtet.

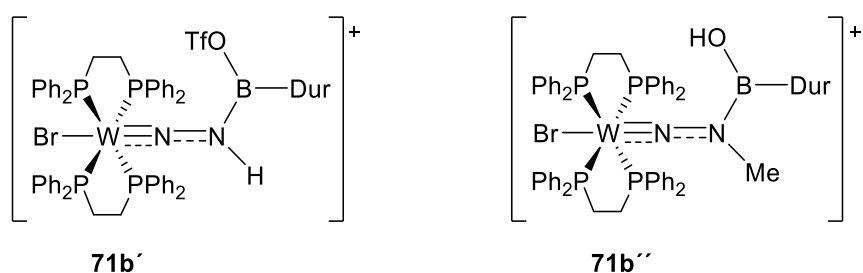


Abbildung 30 Zersetzungsprodukte bei der Umsetzung von **60b** mit MeOTf.

Die IR-spektroskopische Untersuchung von **71a** und **71b** zeigt, dass die charakteristischen N–N-Streckschwingungen von intensiven Banden im Fingerprintbereich überlagert werden, sodass eine eindeutige Zuordnung nicht erfolgen konnte.

Die erhaltenen Einkristalle hatten eine geeignete Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse. Die Festkörperstrukturen von **71a** und **71b** sind in Abbildung 31 dargestellt.

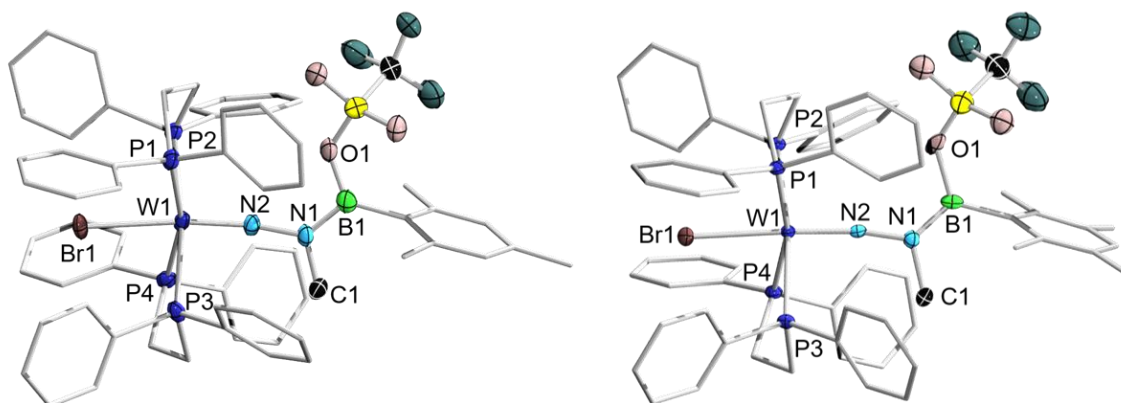
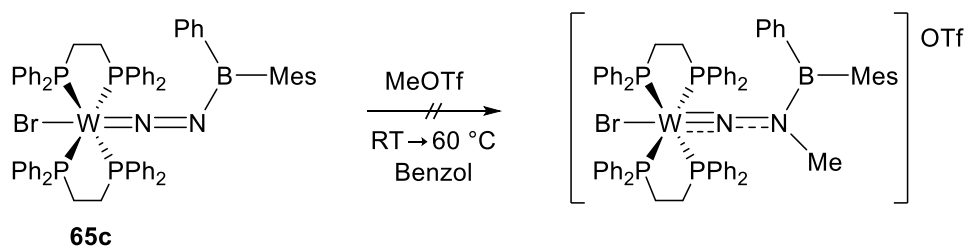


Abbildung 31 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **71a** (links) und **71b** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ausgewählte Ellipsoide der Peripherie und die [OTf]⁻ Gegenionen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **71a**: W1–N2 1.765(4), N1–N2 1.382(5), B1–N1 1.402(6), N1–C1 1.491(4); B1–N1–N2 126.2(3), B1–N1–C1 119.5(4), N2–N1–C1 114.3(3); **71b**: W1–N2 1.769(5), N1–N2 1.369(7), B1–N1 1.40(1), N1–C1 1.502(8); B1–N1–N2 128.1(5), B1–N1–C1 120.2(5), N2–N1–C1 111.7(5).

Die W–N-Bindungen (**71a**: 1.765(4) Å, **71b**: 1.769(5) Å) sind verglichen mit denen der Ausgangsverbindungen **60a** und **60b** verkürzt und liegen in Bereich zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung, wie bereits bei den protonierten Vertretern **56b'** und **60c'** beobachtet. Die N–N-Bindung ist deutlich verlängert, was mit der fehlenden IR-Schwingungsbande im N–N-Doppelbindungsbereich in Einklang steht. Die N–N-Bindungslängen von **71a** bzw. **71b** liegen mit 1.382(5) Å bzw. 1.369(7) Å wie auch in **60c'** im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die B–N-Bindung in **71a** beträgt 1.402(6) Å und ist etwas länger als im Startmaterial **60a** (1.356(5) Å), liegt allerdings noch im charakteristischen Bereich von Aminoboranen.^[187, 188] Über die B–N-Bindung in **71b** lässt sich aufgrund der hohen Standardabweichung keine Aussage treffen. Der N–N–B-Winkel ist mit 126.2(3)° (**71a**) bzw. 128.1(5)° (**71b**) erwartungsgemäß geringer als der Winkel der Boryldiazonidokomplexe. Die Winkelsummen um N_β betragen in beiden Verbindungen $\Sigma = 360^\circ$. N_β liegt dementsprechend trigonal planar vor und ist formal sp²-hybridisiert. Durch die verstärkte Rückbindung vom Metall in das π*-Orbital der N₂-Einheit wird die N–N-Bindungsordnung herabgesetzt, allerdings ist die N–N-Bindungsaufweitung nicht stark genug für eine Pyramidalisierung des N_β.^[206]

Des Weiteren wurde versucht, auch **65c** mit Methyltriflat umzusetzen (Schema 38). Dafür wurde eine Lösung von **65c** in Benzol mit einem Äquivalent Methyltriflat versehen.

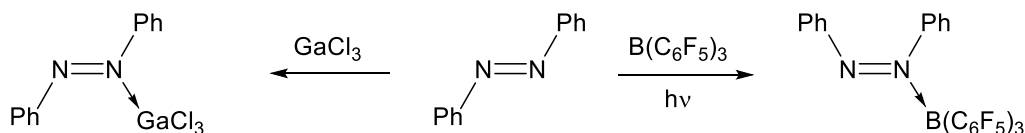


Schema 38 Versuchte Methylierungsreaktion von **65c**.

Bereits bei Raumtemperatur konnte mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung die selektive Bildung eines neuen Produktes mit einer ^{31}P -NMR-Resonanz bei 35.9 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 288$ Hz) identifiziert werden. Es wurde jedoch auch nach mehreren Stunden und Zugabe eines Überschusses Methyltriflat laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie nur ein Umsatz von ca. 30 % beobachtet. Bei Erwärmen der Reaktionsmischung auf 60 °C konnte die Bildung von Zersetzungsprodukten festgestellt werden.

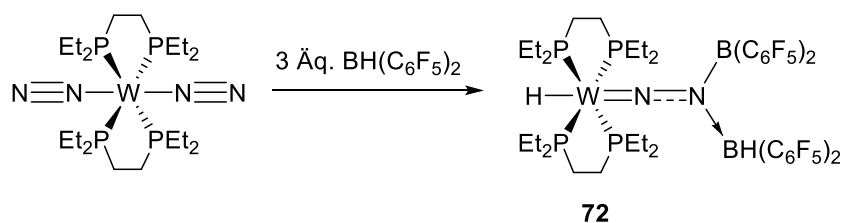
Untersuchung weiterer Lewis-Säuren der Gruppe 13

Neben der Anbindung von kationischen Elektrophilen an eine Diazenidoeinheit ist es auch möglich, neutrale Lewis-Säuren an N_β zu koordinieren. So kann beispielsweise das *trans*-Diphenyldiazene mit Galliumtrichlorid oder Perfluorotriphenylboran Lewis-Säure/Base-Paare eingehen (Schema 39).^[207]



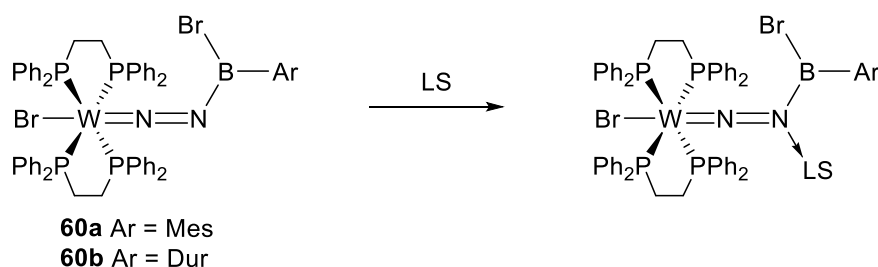
Schema 39 Synthese von Diazen-Addukten.^[207]

Die Arbeitsgruppe um *Simonneau* konnte bei der Umsetzung des Distickstoffkomplexes *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ mit drei Äquivalenten $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ den Borylhydrazido(2-)-Komplex **72** darstellen (Schema 40).^[189]



Schema 40 Synthese des Borylhydrazido(2-)-Komplexes **72** nach *Simonneau*.^[189]

Mit der Umsetzung ausgewählter Boryldiazidokomplexe mit verschiedenen Lewis-Säuren (LS) wurde versucht, ein ähnliches Substitutionsmuster, wie in Verbindung **72** darzustellen. Dazu wurden zunächst die Verbindungen **60a** bzw. **60b** auf ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren untersucht (Schema 41).



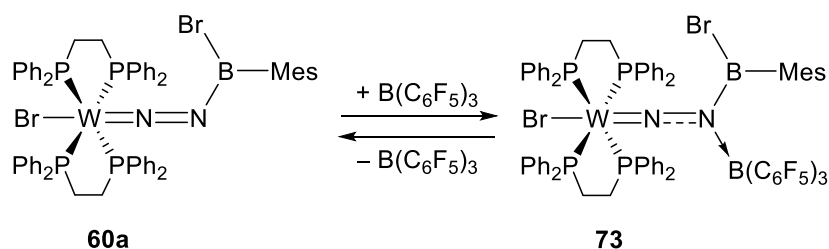
Schema 41 Umsetzung der Boryldiazidokomplexe **60a** bzw. **60b** mit Lewis-Säuren.

In Tabelle 6 sind die Umsetzungen von **60a** bzw. **60b** mit der jeweiligen Lewis-Säure, den Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 6 Untersuchung der Reaktivität der Boryldiazidokomplexe **60a** bzw. **60b** gegenüber Lewis-Säuren.

Eintrag	Komplex	LS	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	60a	B(C ₆ F ₅) ₃	Benzol, RT	73
2	60b	GaBr ₃	Benzol, RT	Zersetzung
3	60a	AlCl ₃	Benzol, RT	Zersetzung
4	60a	GaCl ₃	Benzol, RT	violettes Öl 68b + weiteres Produkt δ(³¹ P) = 30.0 (¹ J _{PW} = 276 Hz), 29.0 (¹ J _{PW} = 275 Hz) ppm

Bei der äquimolaren Reaktion von **60a** mit Perfluorotriphenylboran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) in Benzol konnte bei Raumtemperatur eine Farbänderung der Lösung zu einem tiefen Orange und die Bildung eines orangenen Feststoffs beobachtet werden (Eintrag 1). Obwohl alle Komponenten vollständig gelöst vereinigt wurden, konnte der angefallene Feststoff als das Ausgangsmaterial **60a** identifiziert werden. In der überstehenden Lösung liegt dementsprechend ein Überschuss an Boran in Bezug auf die Stöchiometrie von **60a** vor. Die entstandene Verbindung **73** konnte ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch analysiert werden (Schema 42).



Schema 42 Umsetzung von **60a** mit Perfluorotriphenylboran.

Die Phosphoresonanz von Verbindung **73** geht aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum bei 29.9 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 281$ Hz) hervor, welche im Vergleich mit **60a** ($\delta(^{31}\text{P}) = 37.9$ ppm (s, $^1J_{\text{PW}} = 288$ Hz)) zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Zudem kann nach Integration der ^{31}P -NMR-Signale auch in diesem Fall die Entstehung der protonierten Spezies **60a'** ($\delta(^{31}\text{P}) = 25.1$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz)) beobachtet werden (ca. 8 %). Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen bei -129.9 ppm (d, $J = 19$ Hz), -147.6 ppm (s, br) und -162.5 ppm (s, br) im Verhältnis von 2:1:2. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei 44.0 ppm detektiert. Dies könnte durch den vorliegenden Überschuss an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erklärt werden, wodurch in Lösung ein kontinuierlicher Austausch zwischen dem koordinierten und dem freiem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ vorliegt. Die detektierten Signale sind dementsprechend verbreitert und liegen im Bereich zwischen der Resonanzen von freiem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und der erwarteten Resonanz der Verbindungen **73**. Im ^1H -NMR-Spektrum kann im Vergleich zu **60a** eine Verschiebung aller Signalsätze (Mesityl- sowie dppe-Liganden) zu niedrigeren Frequenzen beobachtet werden. Die *ortho*- und *para*-ständigen CH_3 -Protonen des Mesitylliganden erzeugen sehr ähnliche Resonanzen und zeigen ein breites Signal zwischen 2.17 ppm und 2.10 ppm. Diese Verbreiterung der Signale kann auf eine gehinderte Rotation um die $\text{B}-\text{C}_{\text{Mes}}$ -Bindung durch das Einbringen des sterisch anspruchsvollen Triarylboranliganden an N_β zurückgeführt werden. Bei dem Versuch, durch langsames Einengen der Reaktionslösung, Einkristalle von **73** für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen, konnte lediglich amorphes Material erhalten werden. Beim erneuten Lösen des Feststoffs wurde laut NMR-

spektroskopischer Analyse Zersetzung festgestellt, wobei der Anteil von **60a'** auch als vermehrt identifiziert wurde.

Bei Zugabe von Galliumtribromid zu einer Lösung von **60b** in Benzol (Eintrag 2) wurde eine Braunfärbung der Lösung beobachtet. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden nicht näher definierte Produktgemische unbekannter Verbindungen detektiert. Die Umsetzung von **60a** mit Aluminiumtrichlorid (Eintrag 3) führte zur Bildung eines in Benzol unlöslichen violetten Öls. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung in *ortho*-Difluorbenzol konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls nur Zersetzung beobachtet werden. Bei der Reaktion von **60a** mit Galliumtrichlorid (Eintrag 4) kommt es ebenfalls zur Bildung eines violetten Öls, welches in deuteriertem Dichlormethan gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden. Laut ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektrum liegt ein Produktgemisch aus zwei Verbindungen im Verhältnis von ca. 3:1 vor. Das Hauptprodukt zeigt eine Phosphoresonanz bei 30.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 276$ Hz) und ein breites Protonensignal bei 5.21 ppm. Dabei handelt es sich vermutlich um eine am N_β protonierte Spezies mit $[\text{GaX}_4]^-$ -Anion. Das zweite Produkt zeigt ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 29.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 275$ Hz). Bei dem Versuch, die Verbindungen über Kristallisation zu trennen, konnten in Benzol Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Es konnte der bereits bekannte Borylhydrazido(2-)-Komplex **68b**, identifiziert werden. Neben der Protonierung des distalen Stickstoffatoms hat eine Halogenaustauschreaktion am Boratom stattgefunden und die gemischt halogenierte, anionische Galliumspezies $[\text{GaCl}_2\text{Br}_2]^-$ wurde nachgewiesen (Abbildung 32).

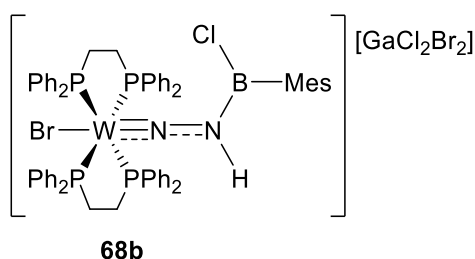
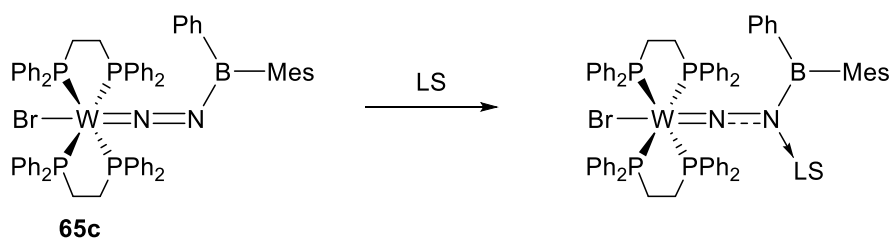


Abbildung 32 Zersetzungsprodukt bei der Umsetzung von **60b** mit GaCl_3 .

Aufgrund der Zersetzungsreaktionen von **60a** und **60b** bei der Umsetzung mit Lewis-Säuren wurde der stabilere Boryldiazidokomplex **65c** ebenfalls auf die Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren untersucht (Schema 43).



Schema 43 Versuchte Umsetzung von **65c** mit Lewis-Säuren.

In Tabelle 7 sind die Umsetzungen von **65c** mit der jeweiligen Lewis-Säure, den Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 7 Untersuchung der Reaktivität des Boryldiazidenkomplexes **65c** gegenüber Lewis-Säuren.

Eintrag	Komplex	LS	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	65c	$B(C_6F_5)_3$	Benzol, RT \rightarrow 60 °C	keine Reaktion
2	65c	$BCl_3 \cdot SMe_2$	Benzol, RT \rightarrow 60 °C	keine Reaktion
3	65c	$BBr_3 \cdot SMe_2$	Benzol, RT \rightarrow 60 °C	keine Reaktion
4	65c	BBr_3	Benzol, RT	violettes Öl, $\delta(^{31}P) = 33.1$ ($^1J_{PW} = 277$ Hz), 26.2 ($^1J_{PW} = 277$ Hz), 24.1 ($^1J_{PW} = 277$ Hz) ppm
5	65c	$GaCl_3$	Benzol, RT	violettes Öl, $\delta(^{31}P) = 29.4$ ($^1J_{PW} = 279$ Hz), 24.6 ($^1J_{PW} = 277$ Hz) ppm

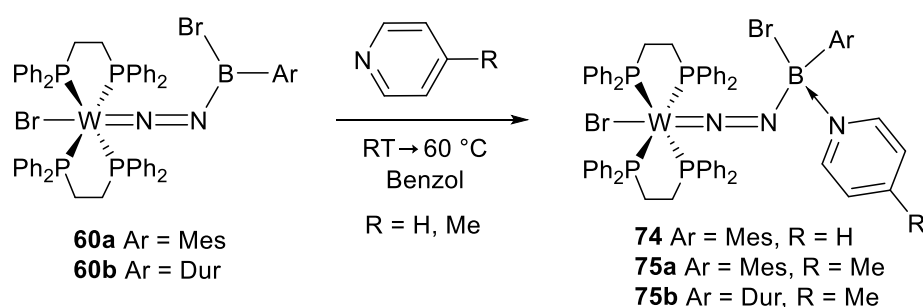
Bei der Umsetzung von **65c** mit perfluoriertem Triphenylboran ($B(C_6F_5)_3$) (Eintrag 1), Trichlorboran-Dimethylsulfid (Eintrag 2), sowie Tribromboran-Dimethylsulfid (Eintrag 3) konnte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C keine Reaktion beobachtet werden. Daher wurde eine Benzollösung von **65c** mit BBr_3 umgesetzt (Eintrag 4). Sofort konnte die Bildung eines violetten Öls beobachtet werden, welches keine Löslichkeit in Benzol zeigt. Daher wurde das Öl in Dichlormethan aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden drei Resonanzen detektiert: $\delta = 33.1$ ppm ($^1J_{PW} = 277$ Hz), 26.2 ppm ($^1J_{PW} = 277$ Hz) und 24.1 ppm ($^1J_{PW} = 277$ Hz) mit relativen Intensitäten von 3:1:2. Die Verbindung mit dem Signal bei 24.1 ppm konnte als protonierte Spezies identifiziert

werden. Aufgrund von ähnlicher Löslichkeitseigenschaften konnten die entstandenen Verbindungen nicht voneinander getrennt werden. Auch die Umsetzung von **65c** mit Galliumtrichlorid in Benzol (Eintrag 5) führte zu der Bildung eines violetten Öls, welches wiederum keine Löslichkeit in Benzol zeigt. Daher wurde dieses im Anschluss ebenfalls in Dichlormethan gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten zwei Signale bei 29.4 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 279$ Hz) und 24.6 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz) im Verhältnis von 1:6 beobachtet werden. Das Hauptprodukt mit der Resonanz bei 24.6 ppm ist wiederum der protonierten Spezies zuzuordnen.

3.2 Reaktivität gegenüber Lewis-Basen

Der Doppelbindungscharakter der B–N-Bindung in den Boryldiazenidokomplexen setzt die Lewis-Acidität am Boratom herab. Um die Lewis-sauren Eigenschaften dennoch etwas systematischer zu erfassen, galt es die Boryldiazenidokomplexe **60a** und **60b** gegenüber verschiedener Lewis-Basen zu testen. Die Wahl fiel dabei auf verschiedene Derivate des Pyridins, PMe_3 und IMe.

Dazu wurde zunächst **60a** mit einem Überschuss an Pyridin in Benzol umgesetzt (Schema 44). Bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur konnte mittels NMR-Spektroskopie die Bildung einer neuen Verbindung mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei 35.3 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 285$ Hz) festgestellt werden. Allerdings war der Umsatz laut ^{31}P -NMR-Spektrum nur zu ca. 15 % fortgeschritten. Auch mit einer Temperaturerhöhung auf 60 °C konnte jedoch kein vollständiger Umsatz erzielt werden.

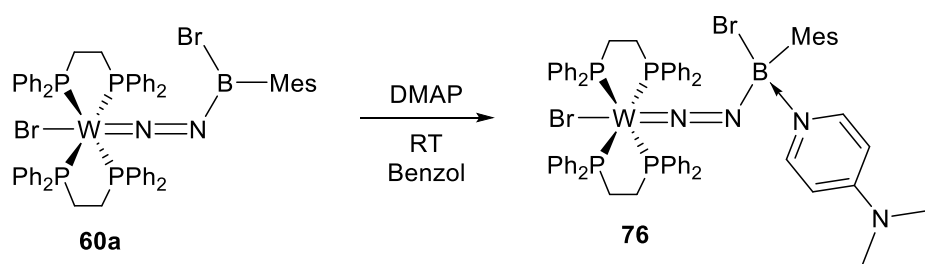


Schema 44 Umsetzung von **60a** bzw. **60b** mit Pyridinbasen.

Daraufhin wurden die Komplexe **60a** und **60b** jeweils mit dem etwas Lewis-basischeren Pyridinderivat 4-Picolin (4-Methylpyridin) umgesetzt. Nach Zugabe des 4-Picolins konnte eine leichte Braunfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum, neben der Ausgangssubstanz (ca. 60 %), die Bildung einer neuen Verbindung (ca. 40 %) mit Resonanzen bei 35.3 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 285$ Hz) (**75a**) bzw. 36.3 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286$ Hz) (**75b**). Auch bei dieser Reaktion konnte eine Temperaturerhöhung keinen vollständigen Reaktionsumsatz erzielen. Aufgrund annähernd identischer Löslichkeitseigenschaften gelang es nicht die entstandenen Addukte von **60a** bzw. **60b** zu trennen. Erst bei einem dreifachen Überschuss von 4-Picolin konnte die Bildung einer tiefbraunen Lösung und ein kompletter Umsatz von **60a** bzw. **60b** beobachtet werden, wobei

laut NMR-spektroskopischer Untersuchung auch Zersetzungsprodukte erkennbar waren, welche nicht von dem Lewis-Addukt getrennt werden konnten.

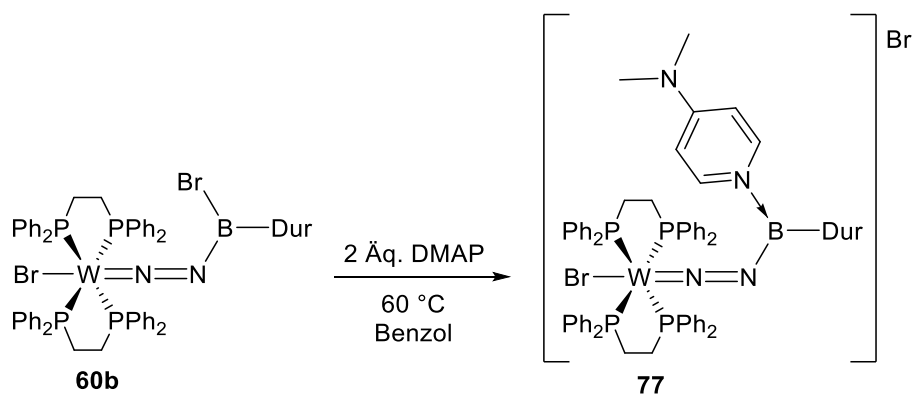
Daraufhin wurden die Boryldiazenidokomplexe **60a** und **60b** mit dem elektronenreicheren 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) umgesetzt, dem Lewis-basischsten in dieser Reihe. Im Falle von **60a** konnte bei Raumtemperatur in Benzol direkt nach Zugabe von DMAP ein Farbumschlag von orange nach hellgrün beobachtet werden (Schema 45).



Schema 45 Synthese des DMAP-Addukts **76**.

Es gelang, das Addukt **76** in einer Ausbeute von 75 % als hellgrünen Feststoff zu isolieren. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Verschiebung von 36.6 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 287$ Hz). Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte wiederum kein Signal detektiert werden. Das IR-Spektrum zeigt im Vergleich zu **60a** eine leichte Verschiebung der N–N-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen bei 1511 cm^{-1} (**60a**: $\nu(\text{N–N}) = 1541\text{ cm}^{-1}$), was eine leichte Aufweitung der N–N-Bindung andeutet.

Unter analogen Reaktionsbedingungen wurde auch **60b** mit DMAP umgesetzt. Bei Raumtemperatur konnte allerdings kein Umsatz festgestellt werden. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei der Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch keine vollständige Umsetzung festgestellt werden. Erst die Zugabe eines weiteren Äquivalents DMAP konnte bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ den Boreniumdiazenidokomplex **77** in Form von grün-braunen Kristallen in Ausbeuten von 94 % bilden (Schema 46).



Schema 46 Synthese des Boreniumdiazendiokomplexes **77**.

Das DMAP-Molekül verdrängt in diesem Fall den das Bromidsubstituenten am Boratom und dient gleichzeitig der Stabilisierung der positiven Ladung. Diese Eigenschaft von Pyridin-basierten Basen gegenüber Halogenboranen ist schon seit vielen Jahren literaturbekannt. Bereits Mitte der 70er Jahre wurden bei Zugabe von Pyridin bzw. Pyridinderivaten zu verschiedenen Halogenboranen Boreniumkationen erzeugt.^[208-210]

Die isolierte Verbindung **77** wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 24.4 ppm detektiert und die Phosphorresonanz beträgt im ^{31}P -NMR-Spektrum 39.7 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286 \text{ Hz}$). Die Infrarot-Messung ergibt eine N–N-Streckschwingung von 1478 cm^{-1} . Dies deutet auf eine deutliche Aufweitung der N–N-Bindung im Vergleich zu **60b** ($\nu(\text{N–N}) = 1546 \text{ cm}^{-1}$) hin.

Die isolierten Einkristalle hatten geeignete Qualität, um diese röntgenkristallographisch zu untersuchen. Die Festkörperstruktur von **77** ist in Abbildung 33 dargestellt.

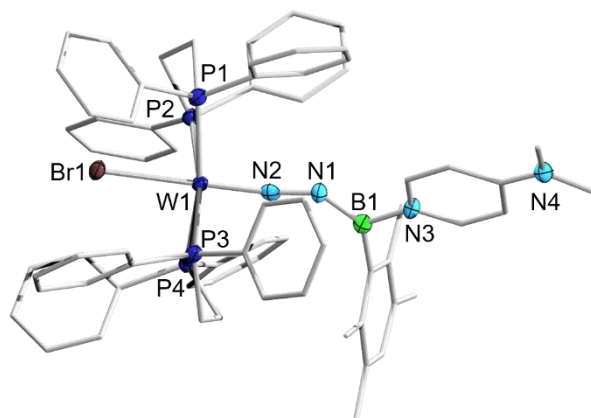
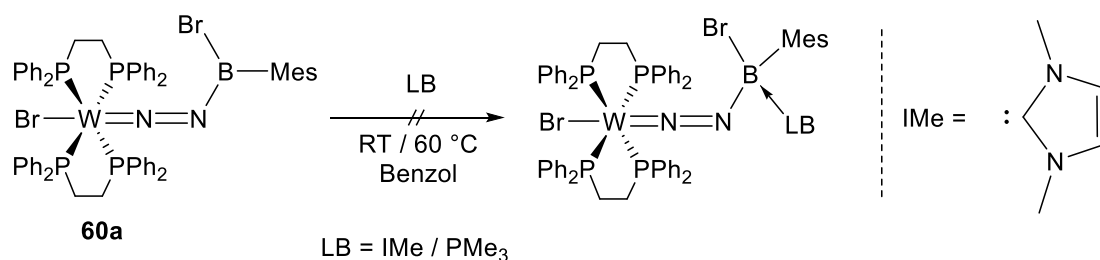


Abbildung 33 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **77**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ausgewählte Ellipsoide der Peripherie und das Bromid-Gegenion nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–N2 1.797(3), N1–N2 1.283(5), B1–N1 1.377(6), B1–N3 1.543(6); B1–N1–N2 147.0(6).

Strukturell ist der Aufbau von **77** vergleichbar mit **60b**. Wie schon die IR-spektroskopische Bestimmung der N–N-Streckschwingung verdeutlicht hat, liegt die N–N-Bindungslänge (1.283(5) Å) im Bereich einer Doppelbindung und im vergleichbaren Rahmen der Ausgangsverbindung **60b** (1.252(5) Å). Die W–N-Bindung entspricht mit 1.797(3) Å weiterhin einer Doppelbindung. Der Winkel um N_β ist nur leicht aufgeweitet und beträgt 147.0(6)°. Der Atomabstand zwischen dem Bor- und dem distalen Stickstoffatom zeigt mit Einbezug der Standardabweichung keine Veränderung und liegt im Bereich einer Doppelbindung (**77**: 1.377(6) Å; **60b**: 1.375(6) Å). Der Abstand vom Bor- zum endocyclischen Stickstoffatom des DMAP-Liganden ist mit 1.543(6) Å deutlich länger und liegt im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung.^[188]

Auf Grundlage der Bildung von **77** wurde auch versucht, den Boryldiazenidokomplex **60a** mit zwei Äquivalenten DMAP bei 60 °C umzusetzen, um den Mesityl-substituierten Borenium-diazenidokomplex darzustellen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jedoch, dass unabhängig der eingesetzten Äquivalente an DMAP und der Reaktionstemperatur lediglich das DMAP-Addukt **76** gebildet wird und eine zu **77** analoge Bromidverdrängung ausbleibt.

Ferner wurde die Reaktivität von **60a** gegenüber weiteren Lewis-Basen, wie IMe (*N,N'*-Dimethylimidazolin-2-yliden) oder Trimethylphosphan untersucht (Schema 47). Im Falle einer erfolgreichen Anbindung galt es zu überprüfen, ob die gewählten Basen eine zu **77** analoge Verdrängung zeigen.



Schema 47 Umsetzung von **60a** mit Lewis-Basen.

Bei der äquimolaren Umsetzung von **60a** mit IMe in Benzol, konnte NMR-spektroskopisch lediglich die vollständige Zersetzung von **60a**, unter Freisetzung von dppe, beobachtet werden. In der Umsetzung von **60a** mit einem Äquivalent PMe₃ in Benzol wurde bei Raumtemperatur keine Reaktion festgestellt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf 60 °C wurde wiederum lediglich Zersetzung, unter Freisetzung von dppe beobachtet. Problematisch ist hierbei die Konkurrenzreaktion des NHCs bzw. Phosphans mit den dppe-Liganden am Metallzentrum.

Untersuchung der Bindungssituation von **77**

Analog zu den Boryldiazidokomplexen **60a** und **60d** wurde auch die Bindungssituation des Boreniumdiazidokomplexes **77** mittels quantenmechanischer Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* untersucht.

Die Geometrieoptimierungen und Frequenzanalysen wurden ausgehend von den gesammelten Daten der Kristallstrukturanalyse auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP/SDD(W)-Niveau durchgeführt. Die gefundenen Strukturen zeigten im Fall von Minimumstrukturen keine imaginären Frequenzen. Darauf aufbauend wurden Rechnungen der *Energy Decomposition Analysis* (EDA) in Kombination mit *Natural Orbitals for Chemical Valence* (NOCV) auf dem B3LYP-D3(BJ)/ZORA/TZ2P-Niveau durchgeführt.^[191-193]

Unter Verwendung der EDA-NOCV-Methode wurde die Bindung zwischen dem Boratom und DMAP-Molekül von Verbindung **77** näher betrachtet. Die erhaltenen Daten sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Dafür wurde **77** in das geladene Fragment $[\text{BrWN}_2\text{BDur}]^+$ und [DMAP] unterteilt. Die gesamte Wechselwirkungsenergie der Bindung beträgt $\Delta E_{\text{int}} = -84.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die attraktive Wechselwirkung setzt sich zu ähnlichen Teilen aus den elektrostatischen (49.0 %) und Orbitalwechselwirkungen (46.3 %) zusammen.

Tabelle 8 EDA-NOCV Ergebnisse für **77**.

Energieterm [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]	77 [$\text{BrWN}_2\text{BDur}]^+ + \text{DMAP}$
ΔE_{int}	-84.2
ΔE_{Pauli}	236.3
ΔE_{disp}^*	-14.9 (4.6 %)
$\Delta E_{\text{elstat}}^*$	-157.10 (49.0 %)
ΔE_{Orb}^*	-148.4 (46.3 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(1)}^\ddagger \sigma$	-102.8 (69.2 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(2)}^\ddagger \pi$	-16.2 (10.9 %)
$\Delta E_{\text{Orb}(\text{Rest})}^\ddagger$	-29.5 (19.9 %)

* Die Werte in Klammern geben den Anteil des Beitrags in Bezug auf die gesamte attraktive Wechselwirkung wieder. ‡ Die Werte in Klammern geben den Anteil des Beitrags in Bezug auf die gesamte Orbitalwechselwirkung wieder (ΔE_{Orb}).

In Abbildung 34 sind die Deformationsdichten der beiden Hauptbindungskonfigurationen $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$ mit den dazugehörigen Energiebeiträgen, die zu der gesamten Orbitalwechselwirkung beitragen, dargestellt. Der Elektronenfluss verläuft von rot nach blau.

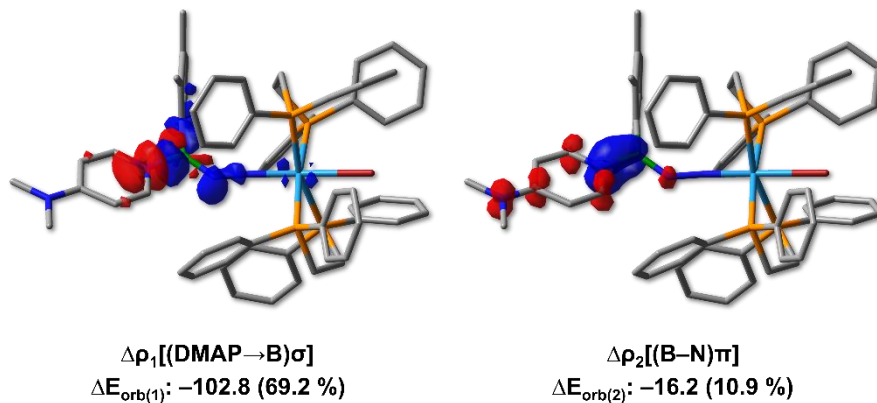


Abbildung 34 Darstellung der Deformationsdichten $\Delta\rho_i$ der zwei Hauptbindungskonfigurationen mit den dazugehörigen Energiebeiträgen ΔE_{Orb} in der EDA-NOCV Beschreibung von **77** durch $[\text{BrWN}_2\text{BDur}]^+$ und DMAP Fragmente. ISO-Wert: 0.003. Der Elektronenfluss verläuft von rot nach blau.

Die Orbitalwechselwirkung wird dominiert von der dativen Bindung ausgehend vom Pyridyl-Stickstoff- zum Boratom ($\Delta E_{\text{Orb}(1)}$), welche 69.2 % der gesamten Orbitalwechselwirkung ausmacht. Die π -Wechselwirkung zwischen dem Pyridylstickstoff- und Boratom ($\Delta E_{\text{Orb}(2)}$) ist mit 10.9 % relativ gering, erklärt aber den Doppelbindungscharakter dieser B–N-Bindung.

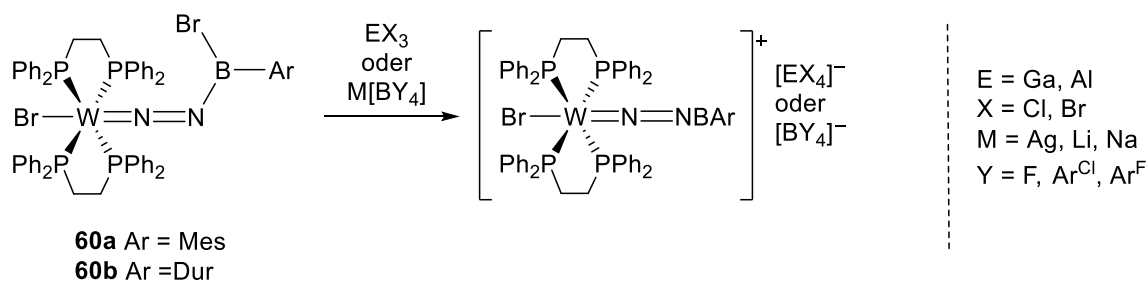
3.3 Reaktionen der Element–Halogen-Bindungen

Nach der erfolgreichen Verdrängung des Bromidsubstituenten am Boratom mit DMAP, wurde versucht, derartige Verbindungen auch über eine andere Route gezielt zu generieren. Im zweiten Teil dieses Kapitels wurde zudem versucht, den Wolfram-gebundene Bromidliganden zu abstrahieren bzw. zu substituieren.

Reaktionen an der Bor–Brom-Bindung

Wie bereits in KAPITEL II 2.3 beschrieben, kann das Bor-gebundene Bromatom in **60a** mit Einsatz von Aryllithiumverbindungen durch verschiedene Arylreste in einer Salzeliminierungsreaktion substituiert werden (Schema 27). Im Folgenden galt es zu versuchen, das Bromatom in Abwesenheit eines koordinierenden Nucleophils bzw. in Gegenwart einer Lewis-Base zu abstrahieren.

Zunächst wurde die Reaktivität von **60a** bzw. **60b** gegenüber gängigen Halogenid-abstraktionsreagenzien untersucht, um ein Boriniumkation darzustellen (Schema 48).



Schema 48 Versuchte Halogenidabstraktion von **60a** bzw. **60b**.

In Tabelle 9 sind die Umsetzungen von **60a** bzw. **60b** mit den jeweiligen Substraten, den Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 9 Versuchte Halogenidabstraktion von **60a** bzw. **60b**.

Eintrag	Komplex	Substrat	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	60b	GaBr ₃	Benzol, RT	Zersetzung
2	60a	AlCl ₃	Benzol, RT	Zersetzung
3	60a	GaCl ₃	Benzol, RT	violettes Öl 68b + weiteres Produkt $\delta(^{31}\text{P}) = 30.0$ ($^1J_{\text{PW}} = 276$ Hz), 29.0 ($^1J_{\text{PW}} = 275$ Hz) ppm
4	60a	Ag[BF ₄]	Benzol, RT	Zersetzung
5	60a	Li[BAr ^{Cl} ₄]	Benzol, RT	Protonierung an N _β
6	60a	Na[BAr ^{Cl} ₄]	Benzol, RT	Zersetzung
7	60a	Na[BAr ^F ₄]	Benzol, RT	Protonierung an N _β

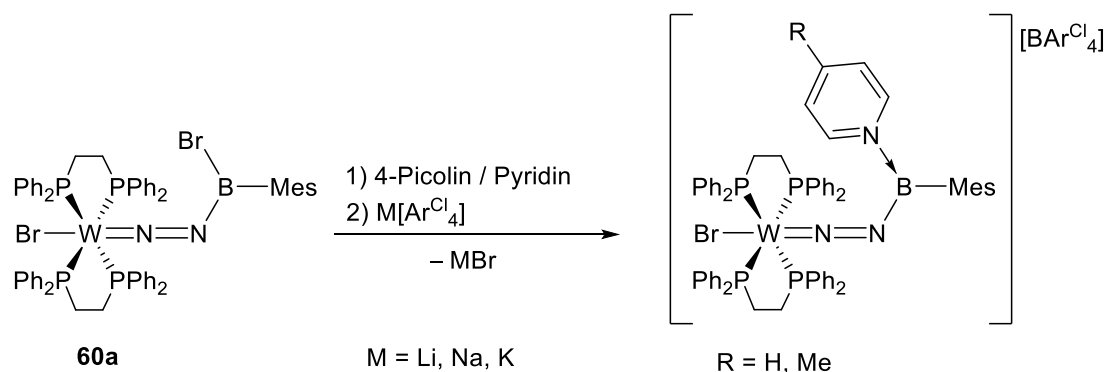
(Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃, Ar^{Cl} = 3,5-Cl₂C₆H₃)

Eintrag 1–3 sind hier zur Vollständigkeit aufgeführt. Diese Reaktionen wurden bereits bei der Umsetzung mit Lewis-Säuren beschrieben (Tabelle 6, Eintrag 2–4). Die Substrate stellen allerdings auch Halogenidabstraktionsreagenzien dar. Bei der Umsetzung von **60b** mit GaBr₃ sowie **60a** mit AlCl₃ wurde lediglich Zersetzung festgestellt. Für die Reaktion von **60a** mit GaCl₃ konnte mittels NMR-Spektroskopie die Bildung von zwei Verbindungen ($\delta(^{31}\text{P}) = 30.0$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 276$ Hz), 29.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 275$ Hz)) beobachtet werden. Mittels Kristallstrukturanalyse konnte die protonierte Spezies **68b** identifiziert werden (Abbildung 32).

Daraufhin wurde versucht, den Bromidsubstituenten am Boratom unter Einsatz von Metallboratsalzen zu abstrahieren (Eintrag 4–7). Bei der Umsetzung von **60a** mit Silbertetrafluoroborat konnte bei Raumtemperatur eine schnelle Reaktion unter Braunfärbung beobachtet werden (Eintrag 4). Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich laut NMR-spektroskopischer Untersuchung um Zersetzungsprodukte. Bei der Reaktion von **60a** mit Li[BAr^{Cl}₄] konnte die Bildung eines rosafarbenen Feststoffs beobachtet werden (Eintrag 5). Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt zwei sehr ähnliche Phosphorresonanzen bei 26.32 ppm und 26.30 ppm, mit jeweils einer P-W-Kopplung von $^1J_{\text{PW}} = 276$ Hz. Vermutlich handelt es sich hierbei aufgrund der Rosafärbung und den Phosphorresonanzen um eine am N_β-Atom protonierte Spezies. Bei der Umsetzung von **60a** mit Na[BAr^{Cl}₄] konnte bereits bei

Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Zersetzung der eingesetzten Verbindung festgestellt werden (Eintrag 6). Bei der Verwendung von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum die selektive Bildung eines Produkts mit einem Signal bei 29.3 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 279$ Hz) beobachtet werden (Eintrag 7). Das ^{11}B -NMR-Spektrum dieser Probe weist neben der Resonanz für das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion ($\delta(^{11}\text{B}) = -5.8$ ppm) kein detektierbares Signal auf. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -62.7 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte ein breites Singulett bei 3.61 ppm detektiert werden. Durch die Aufnahme des ^1H - ^{15}N -HSQC-NMR-Experiments kann dieses Signal einem Stickstoff-gebundenen Proton zugeordnet werden, was wiederum auf eine Protonierungsreaktion am N_β -Atom schließen lässt. Obwohl in silanisierten Glasgefäßen gearbeitet wurde, kann die Glasoberfläche nicht vollständig als Protonierungsquelle ausgeschlossen werden.

Um eine potentielle positive Ladung am Boratom ausreichend zu stabilisieren, wurde **60a** zunächst mit Stickstoff-zentrierten Lewis-Basen umgesetzt und im Anschluss mit Halogenid-abstraktionsreagenzien versetzt (Schema 49).



Schema 49 Versuchte Halogenidabstraktion von **60a** in Gegenwart einer Lewis-Base.

In Tabelle 10 sind die Umsetzungen von **60a** mit den jeweiligen Substraten, den Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen aufgelistet.

Tabelle 10 Versuchte Halogenidabstraktion von **60a** in Gegenwart einer Lewis-Base.

Eintrag	Komplex	Substrat	Reaktionsbedingungen	Beobachtung
1	60a	1) 4-Picolin 2) Na[BAr ^{Cl} ₄]	Benzol, RT	1) teilweise Adduktbildung 75a 2) $\delta(^{31}\text{P}) = 37.9$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286$ Hz)
2	60a	1) Pyridin 2) Li[BAr ^{Cl} ₄]	Benzol, RT	1) teilweise Adduktbildung 74 2) $\delta(^{31}\text{P}) = 37.9$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286$ Hz)
3	60a	1) 4-Picolin 2) K[BAr ^{Cl} ₄]	Benzol, RT	1) teilweise Adduktbildung 75a 2) $\delta(^{31}\text{P}) = 37.9$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286$ Hz)

(Ar^{Cl} = 3,5-Cl₂C₆H₃)

Es wurde versucht, den Bromidsubstituenten am Boratom in Gegenwart einer Pyridin-basierten Lewis-Base zu abstrahieren. Im ersten Schritt wurde **60a** mit der Pyridinbase umgesetzt, und im Anschluss das Halogenidabstraktionsreagenz zu der Reaktionsmischung gegeben. In allen drei Reaktionen konnten analoge Beobachtungen gemacht werden: Sowohl bei der Zugabe von Pyridin, als auch von 4-Picolin wird zunächst die unvollständige Umsetzung zum Addukt **74** bzw. **75a** ($\delta(^{31}\text{P}) = 35.3$ ppm ($^1J_{\text{PW}} = 285$ Hz)) beobachtet. Bei anschließender Umsetzung mit Alkalimetall-[BAr^{Cl}₄]-Salzen kann im ³¹P-NMR-Spektrum jedoch wieder ein Signal bei 37.9 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286$ Hz) detektiert werden. In Abbildung 35 ist exemplarisch das ³¹P-NMR-Verlaufsspektrum der Reaktion von **60a** mit 4-Picolin und K[BAr^{Cl}₄] abgebildet (Eintrag 3). Das untere Spektrum zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum des Boryldiazidenkomplexes **60a**. In dem mittleren Spektrum ist das ³¹P-NMR-Spektrum nach der Zugabe von 4-Picolin dargestellt. Neben dem unverbrauchten Startmaterial kann die Ausbildung des Lewis-Säure/Basen-Addukts **75a** beobachtet werden. Das obere ³¹P-NMR-Spektrum wurde nach der Zugabe von K[BAr^{Cl}₄] aufgenommen und zeigt ein Signal bei 37.9 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 286$ Hz), welches die identische ³¹P-NMR-Verschiebung wie **60a** aufweist. Dies lässt auf eine Rückgewinnung von **60a** schließen.

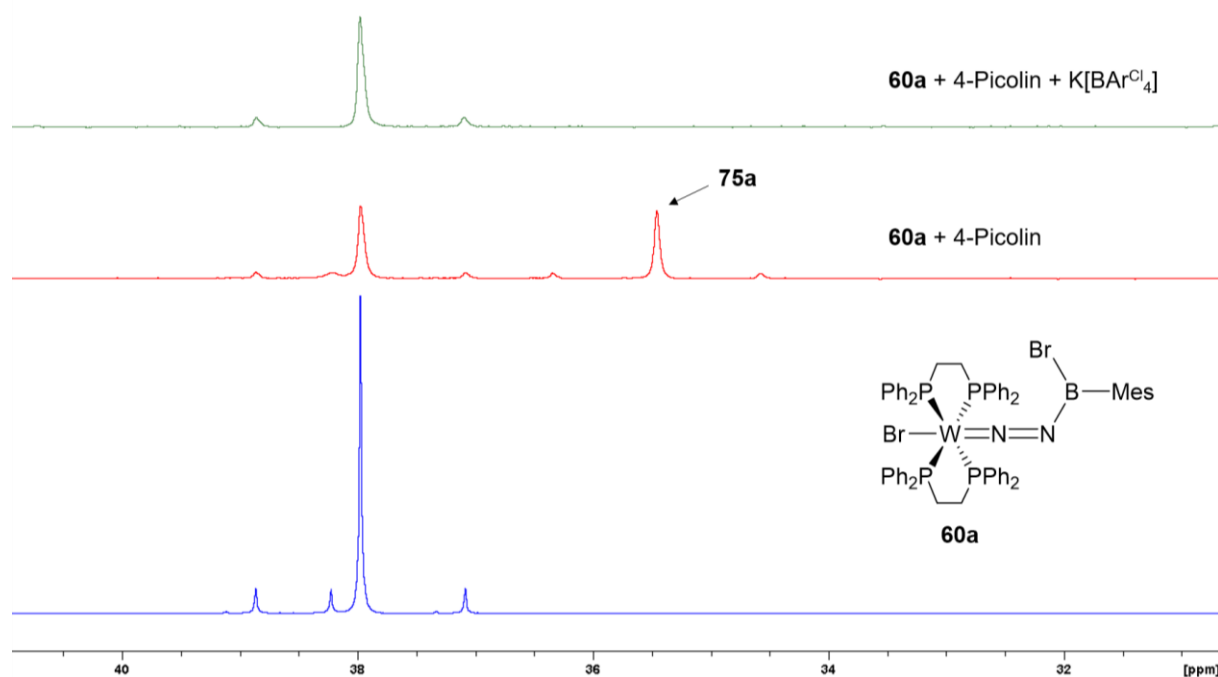
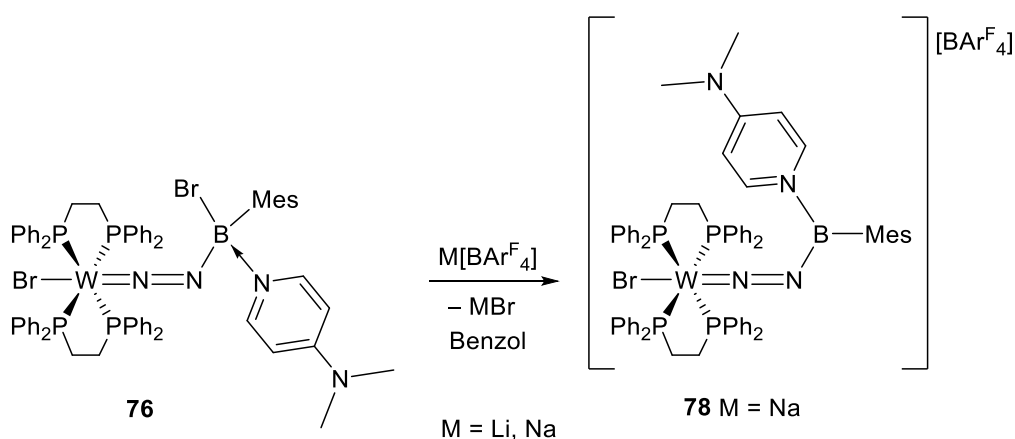


Abbildung 35 Ausschnitte des ³¹P-NMR-Verlaufsspektrums der Reaktion von **60a** mit 4-Picolin und K[BAr^{Cl}₄]; Unten: **60a**; Mitte: **60a** + 4-Picolin; Oben: **60a** + 4-Picolin + K[BAr^{Cl}₄].

Zudem wurde versucht, den Bromidsubstituenten am Boratom ausgehend vom isolierten DMAP-Addukt **76** mit den Alkalimetall-[BAr^F₄]-Salzen Li[BAr^F₄] bzw. Na[BAr^F₄] zu abstrahieren (Schema 50).



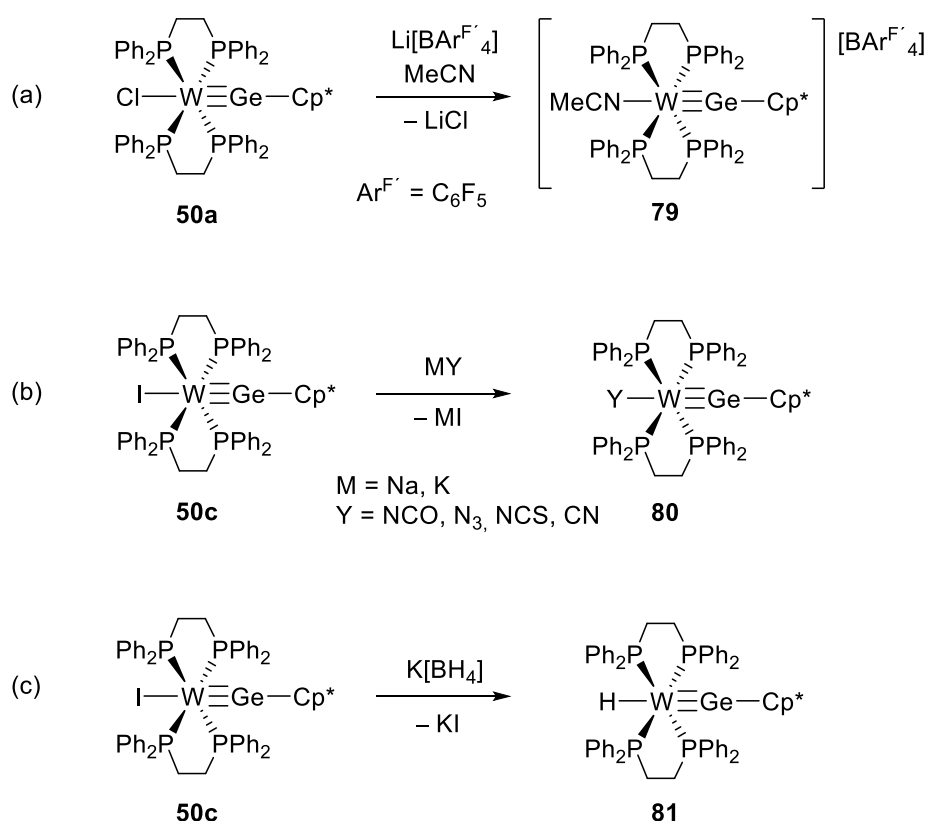
Schema 50 Reaktionen an der B–Br-Bindung des Addukts **76**.

Die Reaktionen von **76** mit M[BAr^F₄] (M = Li, Na; Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) erfolgten jeweils in Benzol. Bei der Verwendung von Li[BAr^F₄] wurde bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet. Nach vier Tagen thermischen Bedingungen von 60 °C konnte laut NMR-spektroskopischer Untersuchung Protonierung festgestellt werden. Bei der Umsetzung von **76**

mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ konnte bereits bei Raumtemperatur ein Farbumschlag von hellgrün nach gelb und die Bildung des Boreniumdiazenidokomplexes **78** beobachtet werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung von 27.0 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 278$ Hz). Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann neben dem Signal des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions ($\delta(^{11}\text{B}) = -5.9$ ppm) ein breites Signal bei 31.8 ppm detektiert werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -62.9 ppm. Mit der Messung eines ^1H - ^{15}N -HSQC- sowie eines ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Experiments konnte die Bildung einer $\text{N}_\beta\text{-H}$ -Spezies aufgeschlossen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine Aufspaltung der Resonanzen des Mesitylliganden beobachtet werden. Sowohl die CH-Protonen, als auch die *ortho*- CH_3 -Protonen, sind magnetisch nicht äquivalent. Vermutlich liegt das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion in dieser Verbindung nicht mehr als rein nicht-koordinierendes Anion vor, sondern bildet vielmehr eine Wechselwirkung mit dem Borenium-Kation aus, wodurch die Rotation um die B-C_{Mes} -Bindung gehindert ist. Die ^{11}B -Resonanz des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions in Verbindung **78** zeigt mit einem Signal bei 5.9 ppm im Vergleich zum eingesetzten $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -11.3$ ppm) eine deutliche Verschiebung zu höheren Frequenzen. Die ^1H -NMR-Signale des $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anions weisen mit einer Resonanz bei 8.41 und 7.63 ppm ebenso eine deutliche Verschiebung verglichen mit denen von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\delta(^1\text{H}) = 7.56, 7.53$ ppm) auf. Auch nach wiederholten Versuchen der Kristallisation konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, um die Struktur von **78** bestätigen. Beim erneuten Lösen der Verbindung konnte eine partielle Zersetzung beobachtet werden.

Reaktionen an der Wolfram–Brom-Bindung

Im Folgenden wird die Reaktivität des Wolfram-gebundenen Bromidliganden untersucht. Um die Wolfram–Brom-Bindung zu adressieren, gibt es mehrere potentielle Ansatzpunkte. Die Arbeitsgruppe um *Filippou* konnte anhand einer Verbindungsklasse, den Germalidinkomplexen **50a,c**, drei mögliche Reaktionswege aufzeigen, welche in Schema 51 dargestellt sind.

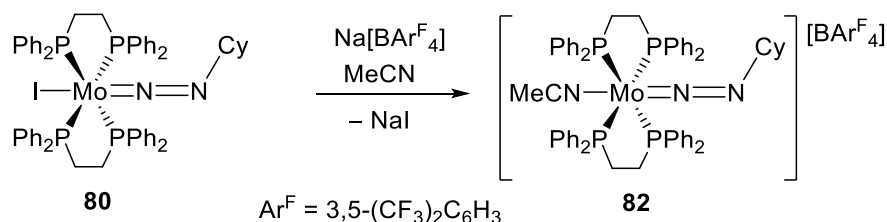


Schema 51 Halogenidsubstitutionsreaktionen am Beispiel des Germalidinkomplexes **50** nach *Filippou*: (a) Halogenidabstraktionsreaktion in Gegenwart einer Lewis-Base, (b) Nukleophile Substitution mit Pseudohalogeniden, (c) Hydrierungsreaktion.^[211]

Der Arbeitsgruppe um *Filippou* gelang es, mit dem Einsatz eines Halogenidabstraktionsreagenzes wie $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}'}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}'} = \text{C}_6\text{F}_5$), den Chloridliganden von **50a** in Gegenwart des zwei-Elektronen-Donor-Liganden Acetonitril zu abstrahieren und den kationischen Germalidinkomplex **79** darzustellen (Schema 51a). Zudem war es möglich, über eine nukleophile Substitution mit Hilfe von Alkalimetallsalzen den Iodidliganden in **50c** durch Pseudohalogenide zu ersetzen (**80**, Schema 51b). Ebenso konnte mit dem Einsatz von

Kaliumborhydrid der Wolfram-gebundene Iodidligand in **50c** durch das Hydridanion substituiert werden, um den Hydrido-Germylidinkomplex **81** zu erhalten (Schema 51c).^[211]

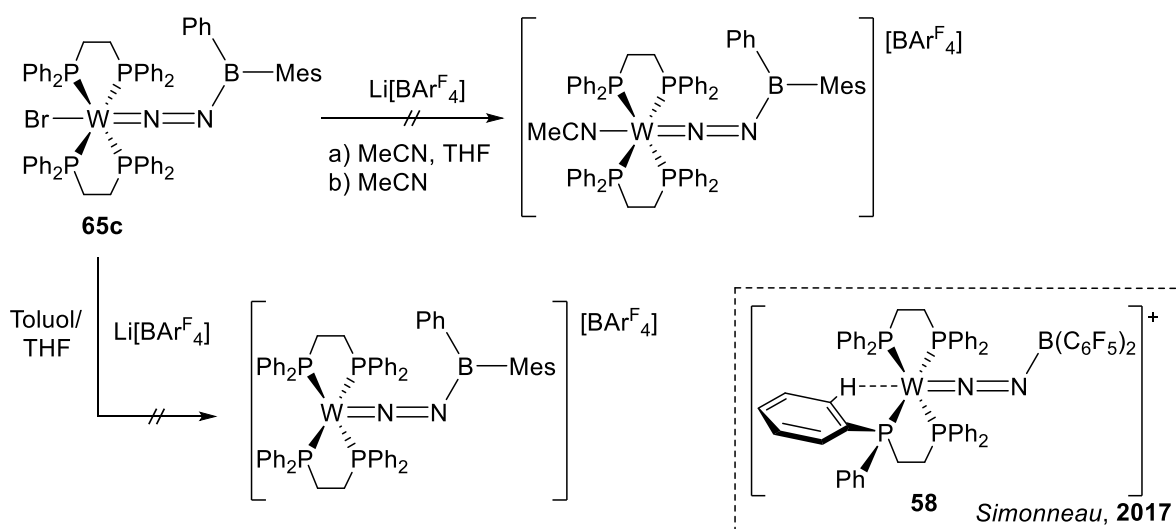
Analog zu der in Schema 51a dargestellten Reaktion, gelang es der Arbeitsgruppe um *Chirik* auch, den Iodidliganden des Diazenidokomplexes **82** mit Hilfe von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) zu abstrahieren und nach Koordination von Isonitril an das Wolframzentrum den kationischen Komplex **83** zu synthetisieren (Schema 52).^[212]



Schema 52 Halogenidabstraktionsreaktion von **82** nach *Chirik*.^[212]

Um die Wolfram–Brom-Bindung an einem Boryldiazenidokomplex zu adressieren, wurde der (Diarylboryl)diazenidokomplex **65c** ausgewählt, um die Konkurrenzreaktion des Bor-gebundenen Halogens bei den [Aryl(halogen)boryl]diazenidokomplexen auszuschließen.

Zunächst wurde in Analogie zu den Reaktionen in Schema 51a und Schema 52 versucht, den Bromidliganden von **65c** unter Zugabe von $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) in Gegenwart des zwei-Elektronen-Donor-Liganden Acetonitril in THF zu abstrahieren (Schema 53, oben).

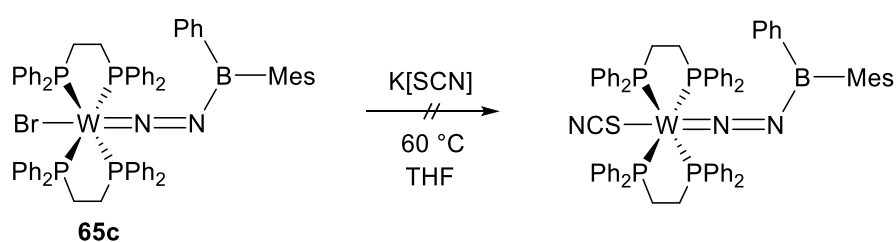


Schema 53 Versuchte Bromidabstraktionsreaktion von **65c**; Kationischer Boryldiazenidokomplex **58** nach *Simonneau*.^[154]

Bei Raumtemperatur konnte laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Analyse keine Reaktion von **65c** mit $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ festgestellt werden. Bei Erwärmen des Reaktionsgemisches auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte lediglich Zersetzung, unter Freisetzung von dppe beobachtet werden. Auch der Versuch, die Reaktion in Acetonitril als Lösungsmittel mit Zugabe von $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ durchzuführen, führte zu einem vergleichbaren Ergebnis. Als Kontrollreaktion wurde **65c** in Acetonitril ohne Zugabe weiterer Reagenzien auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei ebenfalls die Freisetzung von dppe beobachtet werden konnte, weshalb im Weiteren auf den Einsatz von MeCN verzichtet wurde.

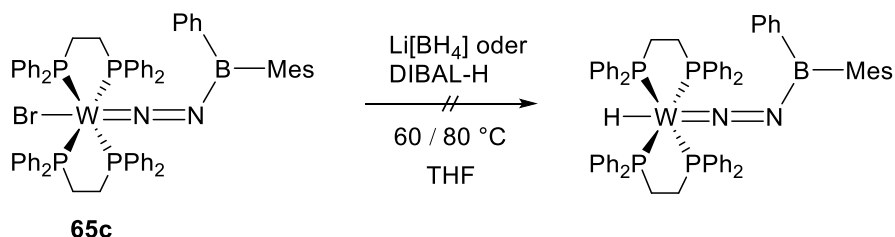
Die Arbeitsgruppe um *Simonneau* konnte zeigen, dass diese Verbindungsklasse auch ohne Liganden in *trans*-Position zur Diazenidoeinheit stabil ist. Der kationische Boryldiazenidokomplex **58** bildet eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und einer *ortho*-C-H-Bindung eines Phenylrestes des dppe-Liganden aus (Schema 53).^[154] Die Umsetzungen von **65c** mit einem Überschuss $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ erfolgte zunächst in THF bei $60\text{ }^\circ\text{C}$, doch auch nach sieben Tagen unter thermischen Bedingungen konnte keine Reaktion festgestellt werden (Schema 53, unten). Daraufhin wurde eine analoge Umsetzung in Toluol durchgeführt und auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei diese Reaktionsbedingungen ausschließlich zu Zersetzungsreaktionen führten.

Nach dem Vorbild der Reaktion in Schema 51b wurde eine Lösung von **65c** in THF mit Kaliumthiocyanat bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt (Schema 54). Nach vier Tagen Reaktionszeit konnte jedoch keine Umsetzung festgestellt werden.



Schema 54 Versuchte Bromidsubstitutionsreaktion von **65c**.

In Anlehnung an die in Schema 51c dargestellte Reaktion wurde versucht, den Bromidliganden in **65c** ebenfalls durch einen Hydridliganden zu ersetzen (Schema 55).

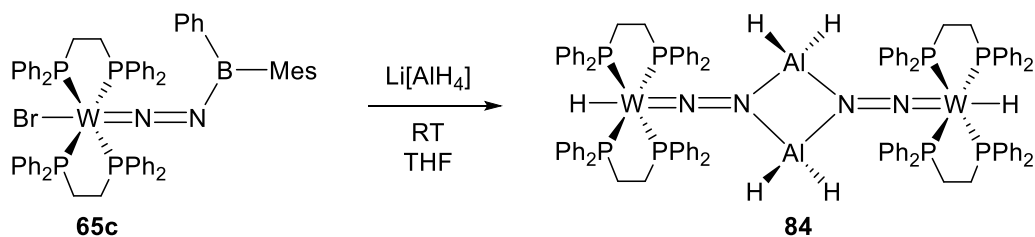


Schema 55 Versuchte Hydrierungsreaktion von **65c**.

Dafür wurde **65c** zunächst mit Lithiumborhydrid in THF versetzt, wobei auch unter Erwärmen der Reaktionsmischung auf 60 °C keine Reaktion beobachtet werden konnte. Nach weiterem Erhitzen auf 80 °C wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch lediglich Zersetzungsprozesse des Boryldiazidenkomplexes festgestellt.

Als ein alternatives Hydrierungsreagenz wurde DIBAL-H (Diisobutylaluminiumhydrid) eingesetzt. Bei der Umsetzung einer Benzollösung von **65c** mit DIBAL-H (1.1 M in Toluol) bei 60 °C, konnte nach vier Tagen Reaktionszeit NMR-spektroskopisch die Bildung von zwei Produkten beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden Resonanzen bei 52.7 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 296$ Hz) und 52.2 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 316$ Hz) in einem Verhältnis von etwa 3:2 detektiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte ein Signal bei 87.9 ppm beobachtet werden. Es wurde versucht, die Produkte mittels fraktionierter Kristallisation voneinander zu trennen. Aufgrund nahezu identischer Löslichkeitseigenschaften erwiesen sich die dabei erhaltenen kristallinen Feststoffe laut NMR-spektroskopischer Untersuchung weiterhin als Produktgemisch. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt keine Veränderung, im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte jedoch kein Signal mehr detektiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Quintetts im hydridischen Bereich ($\delta = -2.52$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 32$ Hz), -2.49 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 32$ Hz)) hervor. Da jedoch noch weitere Nebenprodukte zu erkennen sind, war eine Zuordnung der Resonanzen nicht möglich.

Daraufhin wurde eine Lösung von **65c** in THF mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt (Schema 56). Direkt nach der Zugabe von $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ konnte bei Raumtemperatur eine Rotfärbung der Lösung unter Gasentwicklung beobachtet werden. Nach der Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur ist die Umsetzung vollständig. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung konnte als Verbindung **84** identifiziert werden. Dabei bildete sich nicht der Hydrido(boryldiazeno)komplex, sondern unter Abspaltung der Boryleinheit der Aluminyl-diazidenkomplex **84**. Verbindung **84** konnte als orangener, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 80 %iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 56 Synthese des Aluminyldiazenidokomplexes **84**.

Die NMR-spektroskopische Analyse von **84** zeigt ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 55.5 ppm ($^1J_{\text{PW}} = 297$ Hz). Die Aluminiumresonanz geht aus dem ^{27}Al -NMR-Spektrum als breites Signal bei 102.3 ppm hervor. Die Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome zeigen ein breites Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.52 ppm, wobei das Metall-gebundene Hydridanion als Quintett bei -1.67 ppm mit einer ^1H - ^{31}P -Kopplung von $^2J_{\text{HP}} = 30$ Hz in Resonanz tritt. Der Aluminyldiazenidokomplex **84** bewies im Vergleich zu den Boryldiazenidokomplexen **56** und **60** eine höhere Stabilität in Lösung, da über eine Dauer von 14 Tagen ^1H -NMR-spektroskopisch ausschließlich die intakte Verbindung **84** nachweisbar ist.

Für die Zuordnung der IR-Schwingungsbanden von **84** wurden DFT-Rechnungen von *Merlin Heß* durchgeführt. Die Strukturoptimierung und Frequenzanalyse erfolgte mit dem PBE0-Funktional. Der def2-TZVP-Basissatz und sein korrespondierendes effektives Kernpotential def2-ECP wurden für das Wolframatom verwendet, während def2-SVP auf alle anderen Atome angewendet wurde. Die Dispersionskorrekturen wurden bei der Geometrieoptimierung berücksichtigt, indem das D3-Modell von Grimme zusammen mit der Becke-Johnson-Dämpfung (BJ) verwendet wurde. Die Frequenzanalyse zeigt, dass es sich bei den Schwingungen mit den Wellenzahlen 1630 cm^{-1} und 1553 cm^{-1} um eine Superposition aus den Schwingungen der N–N- und W–H-Bindungen handelt. Die aufgenommenen IR-Banden bei 1619 cm^{-1} und 1585 cm^{-1} können dementsprechend diesen Schwingungen zugeordnet werden, welche in der typischen Region einer N–N-Doppelbindung liegen. Die berechneten Al–H-Streckschwingungen sind deutlich weniger intensiv und werden bei 1885 cm^{-1} und 1828 cm^{-1} detektiert. Dieser Bereich für die Al–H-Streckschwingungen wird im gemessenen IR-Spektrum von intensiveren Banden überdeckt, wodurch keine eindeutige Zuordnung erfolgen kann.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur konnten Einkristalle von **84** erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 36). Wie es für diese Verbindungsklasse üblich ist, zeigt die Festkörperstruktur eine

Dimerisierung zweier Aluminyldiazenidokomplexe unter Ausbildung eines N_2Al_2 -Ring-systems. Zwei Aluminylgruppen verbrücken dabei zwei WN_2 -Einheiten.

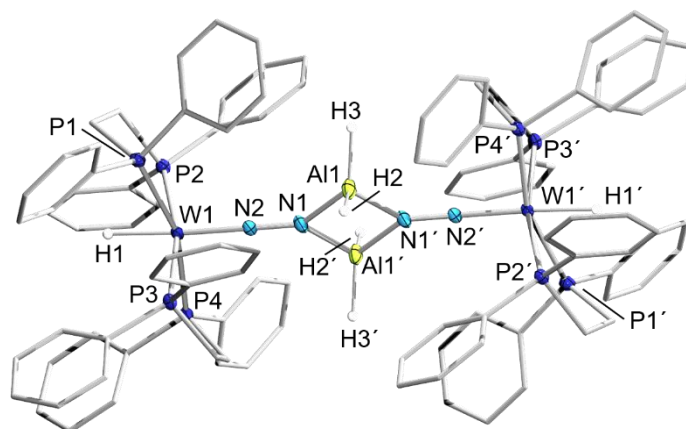


Abbildung 36 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **84**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–N2 1.831(2), N1–N2 1.284(2), Al1–N1 1.916(2), Al1'–N1 1.923(2); Al1–N1–N2 132.9(2), Al1'–N1–N2 132.0(2). N1–Al1–N1' 84.93(9), Al1–N1–Al1' 95.07(9).

Das Wolframatom befindet sich im Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders mit P–W–N–Winkeln von 90° bis 107° . Der N–N-Atomabstand in **84** liegt mit $1.284(2)$ Å im typischen Bereich einer Doppelbindung, was die IR-spektroskopischen Befunde bestätigt. Die W–N-Bindungslänge in **84** beträgt $1.831(2)$ Å und liegt damit im Bereich einer Doppelbindung. Im Vergleich zu den Boryldiazenidokomplexen, wie beispielsweise **56a** ($1.786(3)$ Å), ist die W–N-Bindung jedoch signifikant länger. Die N–Al-Bindungslängen betragen $1.916(2)$ und $1.923(2)$ Å und liegen im typischen Bereich einer Einfachbindung.^[187] Die Dimerisierung der Struktur verhindert die Beteiligung der Grenzstruktur $M^+ \equiv N-N=E^-$ (**B**, Abbildung 18), welche bei den monomeren Boryldiazenidokomplexen einen großen Beitrag ausmacht. Dadurch wird in dem Aluminyldiazenidokomplex **84** ein größerer W–N-Atomabstand festgestellt und das Vorhandensein einer Aluminium–Stickstoff-Einfachbindung bestimmt.

Neben den vielen Beispielen, in denen Aluminiumverbindungen (wie AlR_3 , R = Aryl, Alkyl) Lewis-Säure/Base-Paare mit Distickstoffkomplexen eingehen, existieren nur wenige Verbindungen, in denen eine kovalente Aluminium–Stickstoff-Bindung ausgebildet wird.^[149-151] Ein Beispiel stellt das Produkt der Hydroaluminierung (**39b**) des *end-on/side-on*-Distickstoffkomplexes **9** mit DIBAL-H dar. Verbindung **39b** ist jedoch nur für wenige Stunden

in Lösung stabil, da diese unter Abspaltung von *iso*Buten und H₂ sowie der Spaltung der N–N-Bindung umlagert.^[158] Die halogenierten Aluminyldiazenidokomplexe von *Hidai*, wie beispielsweise **42**, stellen weitere Exemplare dieser Verbindungsklasse dar (Abbildung 37).^[160] Zudem konnte die Arbeitsgruppe um *Klein* bei der Umsetzung von [(PMe₃)₃CoN₂]K mit Diorganyl(halogen)aluminium ClAlR₂ (R = Me, Et, CH₂*i*Pr) über eine Salzeliminierungsreaktion Verbindung **85** synthetisieren (Abbildung 37).^[213] Die beiden Verbindungen **42** und **85** liegen im Festkörper ebenfalls in einer dimeren Struktur unter Ausbildung einer N₂Al₂-Ringeinheit vor.

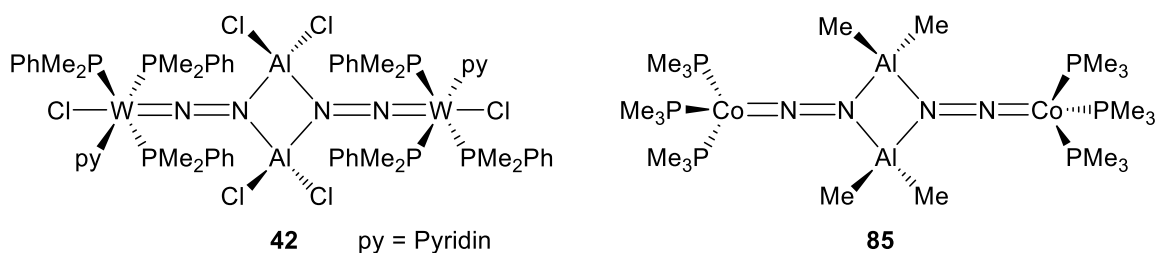


Abbildung 37 Aluminyldiazenidokomplexe nach *Hidai* (**42**) und *Klein* (**85**).^[160, 213]

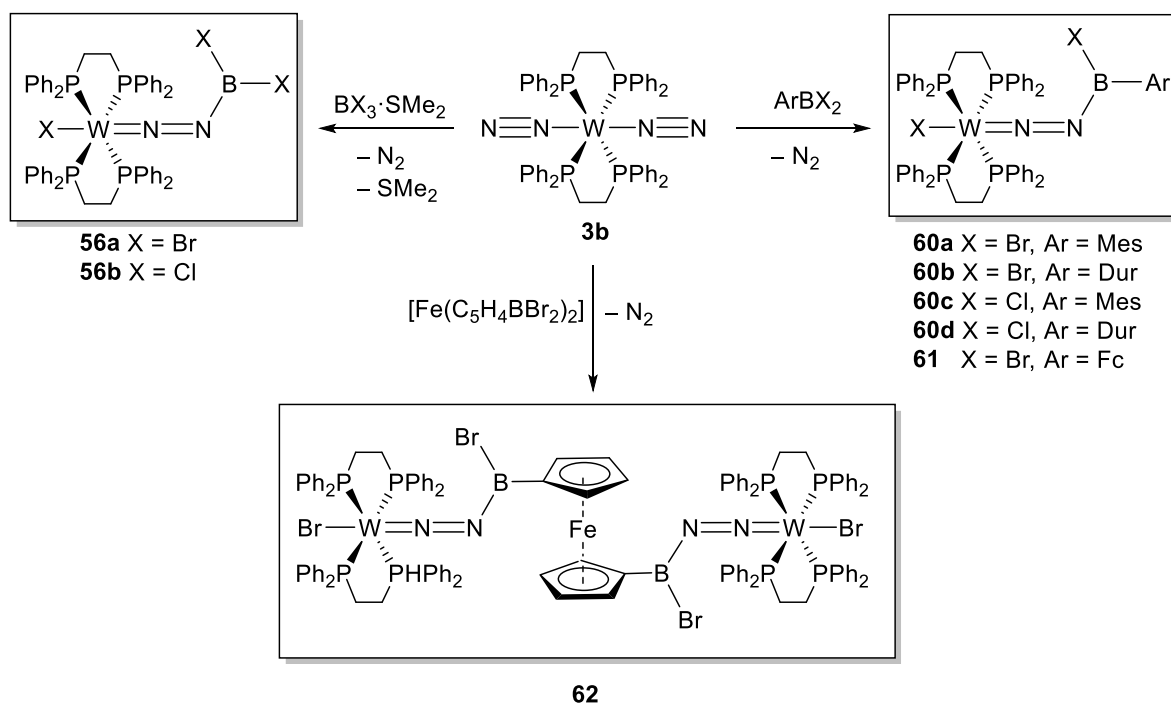
Beim Vergleich der IR-spektroskopischen Daten von **84** mit N–N-Streckschwingungen literaturbekannter Verbindungen, liegen diese in einem vergleichbaren Bereich (**42**: $\nu(\text{N–N}) = 1400, 1350 \text{ cm}^{-1}$; **85** $\nu(\text{N–N}) = 1570, 1525 \text{ cm}^{-1}$).^[160, 214]

Aufgrund der geringen Qualität der Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von **42**^[160] werden die kristallographischen Daten von **84** mit Verbindung **85** verglichen. In beiden Verbindungen liegt eine N–N-Doppelbindung mit einer Länge von $1.252(6) \text{ \AA}$ vor. Die N–Al-Bindungen von **85** liegen in einem vergleichbaren Bereich ($1.915(5), 1.931(4) \text{ \AA}$). Die N₂–N₁–Al₁- bzw. N₂–N₁–Al₁'-Winkel von **84** betragen ca. 130° , welche im selben Bereich wie in Verbindung **85** Einordnung finden. Das N₂Al₂-Ringsystem bildet eine nahezu regelmäßige quadratische Anordnung. Der N₁–Al₁–N₁'- sowie der Al₁–N₁–Al₁'-Winkel mit $84.93(9)$ und $95.07(9)^\circ$ sind vergleichbar mit den analogen Winkeln in **85** (N–Al–N: $81.7(2)$; Al–N–Al: $98.3(2)$).^[213]

III ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Boryldiazenidokomplexen. Im ersten Abschnitt wird die Synthese von neuartigen Boryldiazenidokomplexen behandelt. Im zweiten Teil werden Studien zu den Reaktivitäten dieser Verbindungen gegenüber Elektrophilen, Lewis-Basen sowie Reaktionen an den Element-Halogen-Bindungen vorgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erste 1,3-B-X-Funktionalisierung eines Distickstoffkomplexes realisiert. Dafür wurde *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**3b**) mit Tri- und Dihalogenboranen umgesetzt, unter Bildung der in Schema 57 dargestellten Boryldiazenidokomplexe **56a,b**, **60a–d** und **61**. Mit der Umsetzung von **3b** mit 1,1'-Bis(dibromoboryl)ferrocen konnte zudem der Ferrocenyl-verbrückte Di(boryldiazenido)komplex **62** synthetisiert werden.

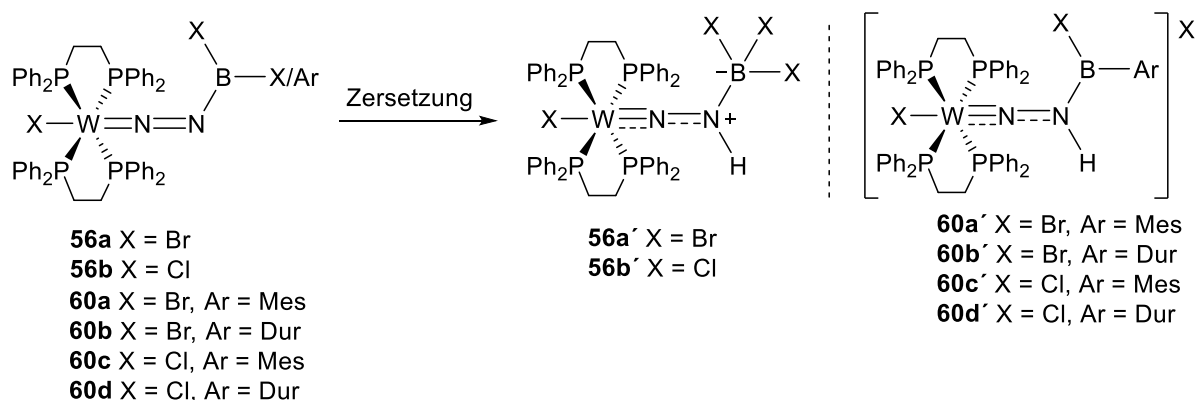


Schema 57 Synthese von Boryldiazenidokomplexen.

Aus den experimentellen Daten der Verbindungen **56a,b**, **60a–d**, **61** und **62** geht jeweils eine Wolfram-Stickstoff- und Distickstoff-Doppelbindung hervor. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **3b** wird eine W–N-Bindungsverkürzung und N–N-Bindungsaufweitung deutlich. Um diese Befunde zu erklären, wurden quantenmechanische Rechnungen (EDA-NOCV) durchgeführt. Aus den Rechnungen geht hervor, dass der π -Rückbindungsanteil vom

Wolframatom zur Diazenidoeinheit deutlich größer ist, als der zur Distickstoffeinheit. Die B–N-Bindung in den Boryldiazenidokomplexen besitzt einen Doppelbindungscharakter, wobei das Stickstoffatom formal ein freies Elektronenpaar besitzt, was auf die starke Beteiligung der Grenzstruktur $M^+ \equiv N-N=B^-$ zurückzuführen ist.

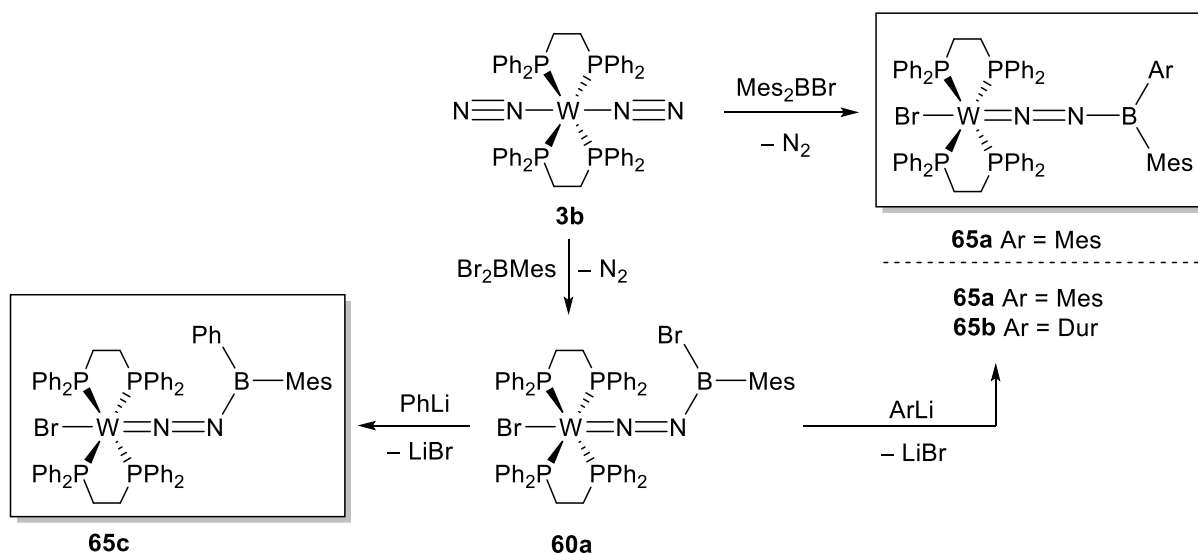
Diese Boryldiazenidokomplexe erwiesen sich am distalen Stickstoffatom N_β als äußerst empfindlich gegenüber Protonierungsquellen. Von den Verbindungen **56a,b** und **60a–d** konnten jeweils die in Schema 58 dargestellten Hydrazido(2–)-Komplexe **56a',b'** bzw. **60a'–d'** als Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Die Protonenquelle konnte nicht eindeutig identifiziert werden, wobei die Glasoberfläche der Reaktionsgefäße nicht ausgeschlossen werden kann. Die Zersetzungsreaktionen konnten durch den Einsatz von silanisierten Glas- oder PE-Gefäßen jedoch minimiert werden.



Schema 58 Zersetzungsreaktionen der Boryldiazenidokomplexe **56a,b** und **60a–d**.

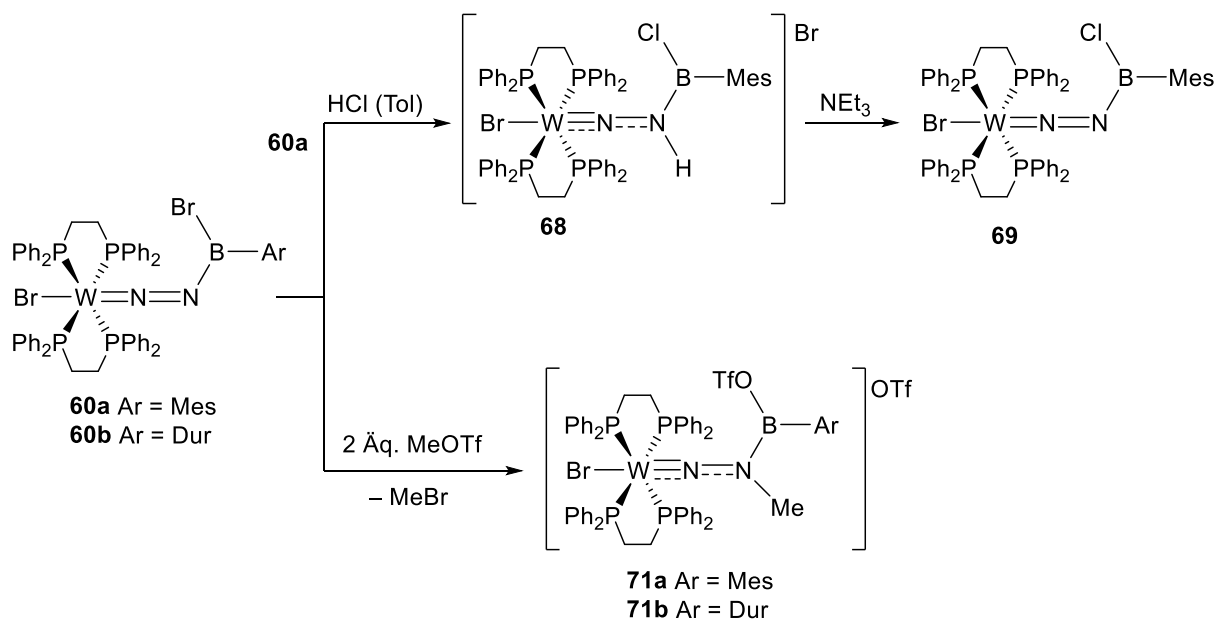
Die Reaktion des Distickstoffkomplexes **3b** mit dem Diaryl(halogen)boran Mes_2BBr führt ebenfalls zur Bildung des Boryldiazenidokomplexes **65a**, wobei kein vollständiger Reaktionsumsatz erreicht wurde (Schema 59, oben). Daraufhin wurde ausgehend von Verbindung **60a** der Bor-gebundene Bromidsubstituent durch Umsetzung mit Aryllithiumverbindungen in einer Salzeliminierungsreaktion substituiert (Schema 59, unten). Auf diesem Syntheseweg waren die (Diarylboryl)diazenidokomplexe **65a–c** zugänglich. Während der strukturelle Aufbau des Phenyl-substituierten Komplexes **65c** äquivalent zu den halogenierten Derivaten **56a,b** und **60a–d** ist, bewirken die sterisch anspruchsvolleren Mesityl- oder Durylsubstituenten in den Verbindungen **65a,b** eine nahezu lineare Anordnung der $BrWNNB$ -Einheit. Diese Linearität liegt in durch Hauptgruppenelemente funktionalisierten Diazenidokomplexen sehr selten vor. Die sterische Abschirmung um das Boratom könnte der Grund für die Stabilität der

Verbindungen **65a** und **65b** gegenüber Hydrolysereaktionen in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sein.



Schema 59 Synthese der (Diarylboryl)diazenidokomplexe **65a–c**.

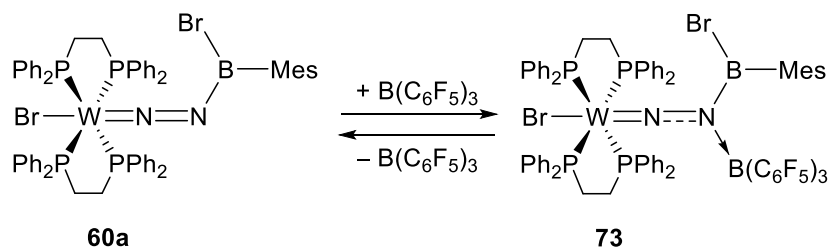
Für die Untersuchung der Reaktivität gegenüber Elektrophilen wurde **60a** unter anderem mit einer toluolischen HCl-Lösung umgesetzt, wobei das Hydrochlorierungsprodukt **68** dargestellt werden konnte (Schema 60, oben). Neben der Protonierung des distalen Stickstoffatoms kommt es zu einer Halogenaustauschreaktion am Boratom. Der Borylhydrazido(2-)-Komplex **68** kann bei Zugabe einer Base, wie Triethylamin wiederum deprotoniert werden, wodurch der gemischt halogenierte Boryldiazenidokomplex **69** entsteht.



Schema 60 Reaktivität der Boryldiazenidokomplexe gegenüber Elektrophilen. Protonierung des distalen Stickstoffatoms von **60a** mit anschließender Deprotonierung (oben); Methylierung des distalen Stickstoffatoms von **60a,b** (unten).

Die Umsetzung von **60a** bzw. **60b** mit zwei Äquivalenten Methyltriflat lieferte die Hydrazido(2-)-Komplexe **71a** bzw. **71b** (Schema 60, unten). Hierbei geht ein Äquivalent MeOTf unter Abspaltung von Methylbromid eine Bromid-Triflat-Austauschreaktion ein. Das zweite Äquivalent MeOTf methyliert das distale Stickstoffatom und generiert die kationischen Komplexe **71a,b**. Die Bindungssituation dieser Verbindungen zeigt deutliche Unterschiede zu denen der Boryldiazenidokomplexe. Aus den experimentellen Daten geht eine W–N-Bindungslänge im Bereich zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung und eine N–N-Bindungslänge zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung hervor. Bei dem Vergleich vom Distickstoff- **3b**, mit dem Diazendio- **60a** und dem Hydrazido(2-)-Komplex **71a** kann eine sukzessive Steigerung der π -Rückbindung aus den d-Orbitalen des Wolframatoms in die π^* -Orbitale der N–N-Einheit beobachtet werden. Experimentell kann dies an der Verkürzung der W–N-Bindung mit gleichzeitiger Aufweitung der N–N-Bindung in den Festkörperstrukturen sowie an der Verschiebung der IR-Streckschwingungsbande der N–N-Bindung zu niedrigeren Wellenzahlen verifiziert werden.

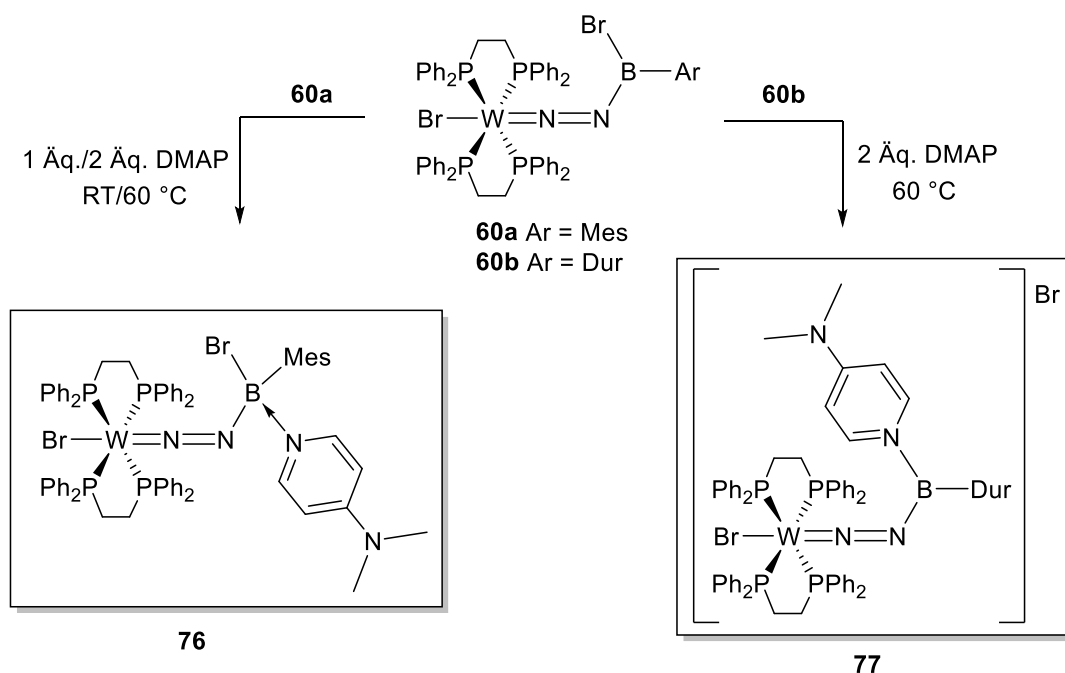
Neben der Umsetzung der Boryldiazenidokomplexe mit Protonierungs- und Methylierungsreagenzien wurde auch die Reaktion gegenüber neutralen Lewis-Säuren untersucht. Lediglich in der Reaktion von **60a** mit dem perfluoriertem Triarylboran $B(C_6F_5)_3$ konnte ein Lewis-Säure/Base-Addukt (**73**) dargestellt werden (Schema 61).



Schema 61 Synthese des Lewis-Säure/Basen-Addukts **73**.

Um die Lewis-Acidität des Boratoms in Boryldiazenidokomplexen zu untersuchen, wurden die Verbindungen **60a** und **60b** mit verschiedenen Lewis-Basen umgesetzt. Unter Verwendung von Pyridin oder 4-Picolin konnte lediglich die unvollständige Umsetzung zu Lewis-Säure/Base-Addukten beobachtet werden. In Gegenwart von Lewis-Basen, wie IMe oder PMe_3 beginnen sich die Komplexe dagegen unselektiv unter Freisetzung von dpppe zu zersetzen.

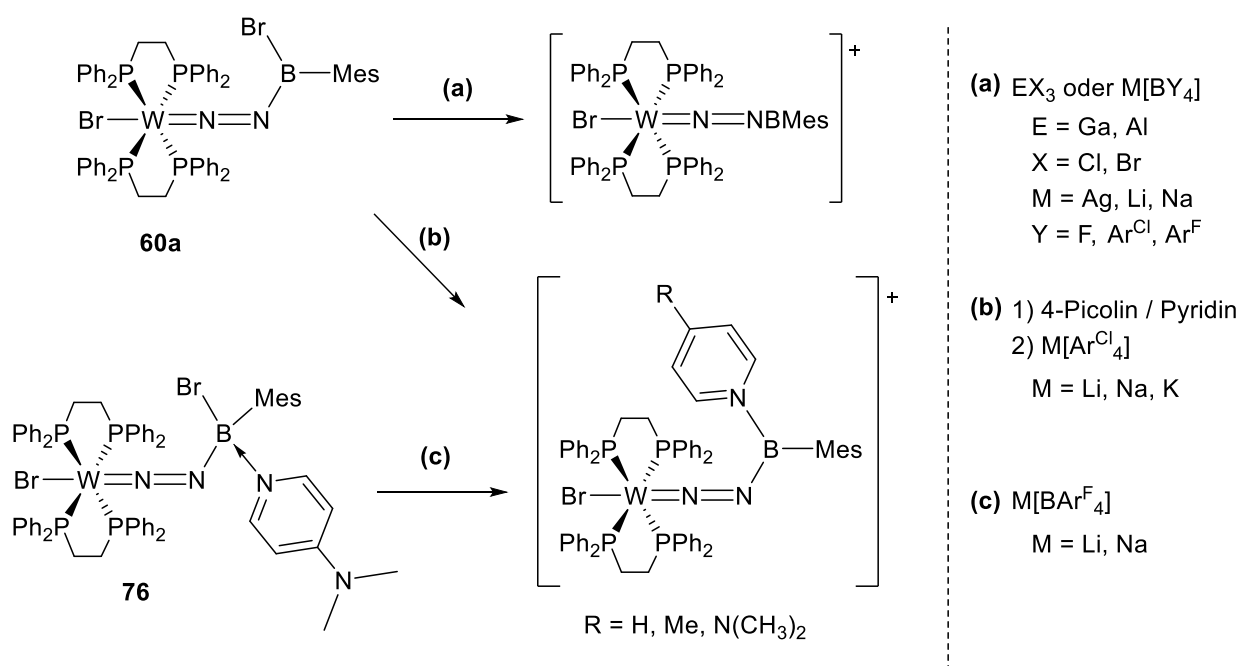
Bei der Umsetzung der Boryldiazenidokomplexe **60a,b** mit DMAP konnten in Abhängigkeit des Arylsubstituenten zwei verschiedene Reaktionsprodukte gebildet werden (Schema 62). Der Mesityl-substituierte Komplex **60a** reagiert mit DMAP unabhängig der Reaktionsbedingungen und der Äquivalente zu dem Lewis-Säure/Base-Addukt **76**. Im Gegensatz dazu reagiert der Duryl-substituierte Komplex **60b** lediglich bei erhöhten Temperaturen mit zwei Äquivalenten DMAP unter Bildung des Boreniumdiazenidokomplexes **77**. Im Zuge der Reaktion wird der Bromidsubstituent am Boratom durch ein DMAP-Molekül verdrängt.



Schema 62 Umsetzung von **60a** bzw. **60b** mit DMAP.

Der strukturelle Aufbau von **77** ist vergleichbar mit den neutralen Boryldiazenidokomplexen. Die N–N-, sowie die W–N-Bindung liegt im Bereich einer Doppelbindung und die B–N β -Bindung besitzt weiterhin einen Doppelbindungscharakter. Die B–N_{DMAP}-Bindung ist im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung einzuordnen. Um die Bindungssituation zwischen dem Bor- und dem Pyridyl-Stickstoffatom genauer zu untersuchen, wurden quantenmechanische Rechnungen (EDA-NOCV) an **77** durchgeführt. Die Rechnungen zeigen, dass die Bindung durch einen dativen Bindungsmodus dominiert wird, jedoch auch ein geringer Anteil an π -Wechselwirkungen vorliegt, wodurch die experimentell gefundenen Daten verifiziert werden.

Ferner wurde über verschiedene Syntheserouten versucht, die Bor–Brom-Bindung von dem Boryldiazenidokomplex **60a** bzw. von dessen DMAP-Addukt **76** zu adressieren um Borinium- bzw. zu **77** analoge Boreniumdiazenidokomplexe zugänglich zu machen (Schema 63). Dabei führten alle Versuche Boreniumdiazenidokomplexe darzustellen lediglich zu Zersetzungsreaktionen, unter Bildung von am N β protonierten Verbindungen (Route **a**). Über die Route **b** wurde versucht, die potentiell entstehende positive Ladung am Boratom zu stabilisieren, indem **60a** zunächst mit Pyridinbasen und im Anschluss mit Alkalimetallboratsalzen umgesetzt wurde. Allerdings konnte unter diesen Bedingungen kein Boreniumdiazenidokomplex dargestellt werden.



Schema 63 Reaktionen an der Bor–Brom-Bindung der Komplexe **60a** und **76**.

Über die Route **c** wurde das DMAP-Addukt **76** mit Alkalimetall-[BAr^F₄]-Salzen umgesetzt. Unter Verwendung von Na[BAr^F₄] konnte der Boreniumdiazenidokomplex **78** dargestellt werden (Abbildung 38).

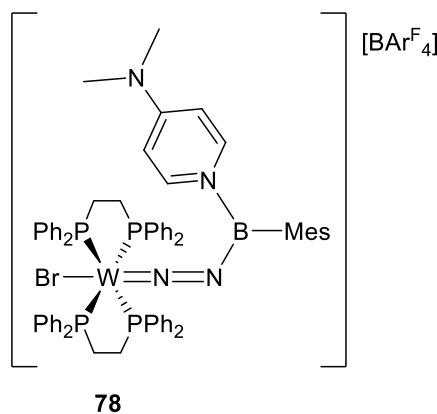
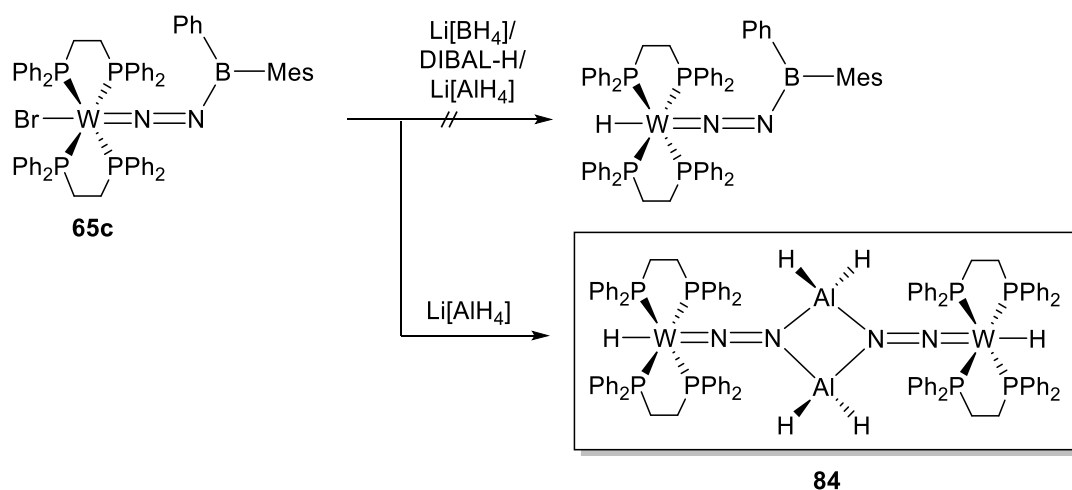


Abbildung 38 Boreniumdiazenidokomplex **78**.

Neben der Untersuchung der Reaktionen an der B–X-Bindung wurde auch die Reaktivität der W–X-Bindung getestet. Für die gezielte Adressierung der W–X-Bindung wurde der Diarylsubstituierte Boryldiazendokomplex **65c** untersucht, um eine Konkurrenzreaktion der B–X-Bindung auszuschließen. Dafür wurde über verschiedene Reaktionsrouten versucht den Bromidliganden zu abstrahieren bzw. zu substituieren. Unter Verwendung von Li[BAr^F₄] und MeCN konnte lediglich Zersetzung, unter Freisetzung von dppe beobachtet werden. Bei der Umsetzung von **65c** mit Li[BAr^F₄] oder K[SCN] erwies sich der Komplex als zu reaktionsträge. Daraufhin wurde die Umsetzung des Komplexes **65c** mit verschiedenen Hydrierungsreagenzien untersucht (Schema 64). Im Fall von Li[BH₄] wurde keine Reaktion und unter Verwendung von DIBAL-H wurde lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet. Die Umsetzung von **65c** mit Lithiumaluminiumhydrid führte nicht zu der Bildung des Hydrido(boryldiazenido)komplexes, sondern unter Abspaltung des Borylrestes zu dem Aluminyldiazenidokomplex **84**.



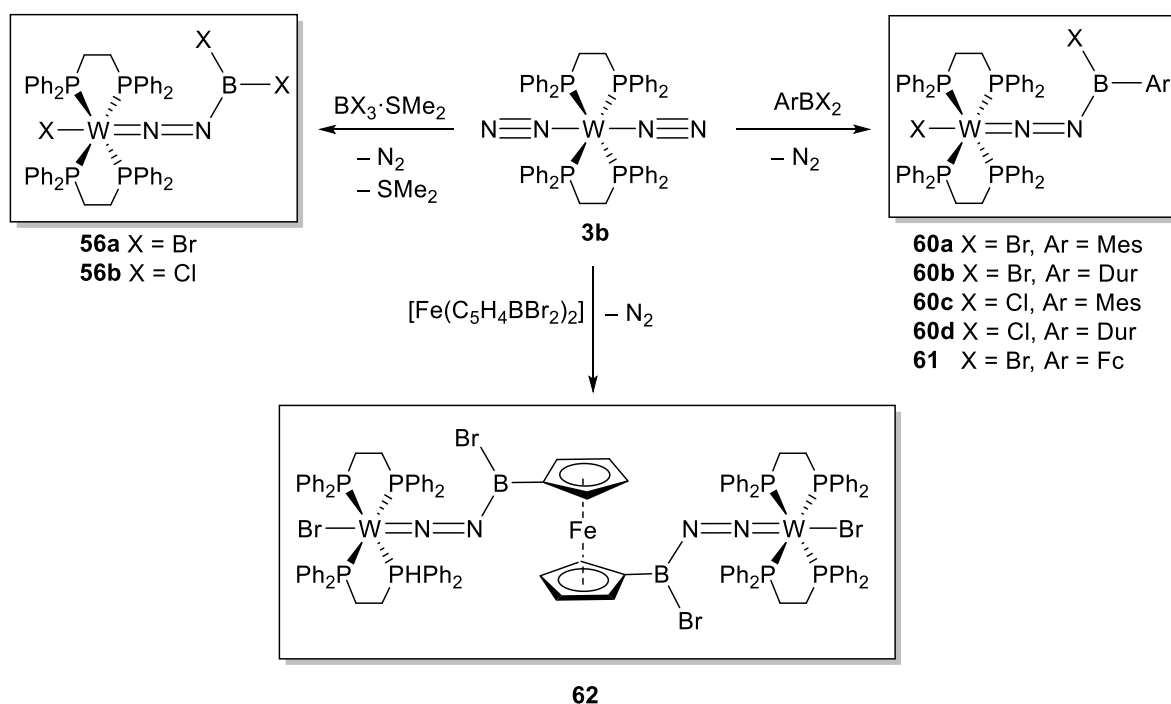
Schema 64 Versuchte Hydrierungsreaktion von **65c** (oben); Synthese des Aluminyldiazenidokomplexes **84** (unten).

Der Komplex **84** liegt im Festkörper als Dimer unter Ausbildung eines N₂Al₂-Ringsystems vor, was typisch für diese Verbindungsklasse ist. Aus den experimentellen Daten geht jeweils eine W–N- und N–N-Doppelbindung hervor. Beim Vergleich des Aluminyldiazenidokomplexes **84** mit dem (Dibromboryl)diazenidokomplex **56a** fällt eine leichte Aufweitung der W–N-Bindung auf, die wahrscheinlich auf die Dimerisierung zurückzuführen ist, die die Beteiligung der Grenzstruktur M⁺≡N–N=E[–] verhindert.

IV SUMMARY

The present work deals with the synthesis, characterization and reactivity of boryldiazenido complexes. In the first section, the synthesis of novel boryldiazenido complexes is discussed. In the second part, studies on the reactivities of these compounds toward electrophiles, Lewis bases, and reactions at the element–halogen bonds are presented.

In this work, the first 1,3-B–X functionalization of a dinitrogen complex was realized. For this purpose, *trans*-[W(N₂)₂(dppe)₂] (**3b**) was reacted with tri- and dihaloboranes to form the boryldiazenido complexes **56a,b**, **60a–d** and **61** shown in Scheme 1. By using 1,1'-bis(dibromoboryl)ferrocene, it was also possible to synthesize the ferrocenyl-bridged di(boryldiazenido) complex **62**.

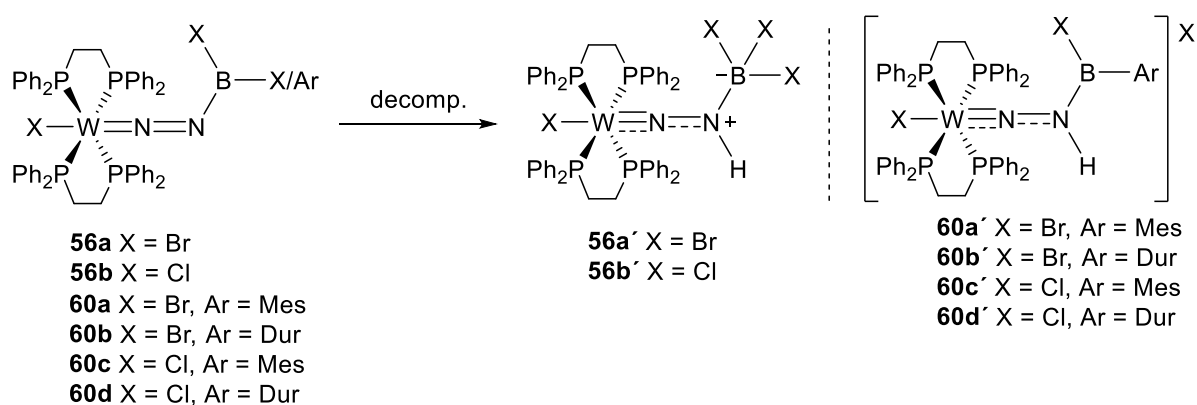


Scheme 1 Synthesis of boryldiazenido complexes.

From the experimental data of compounds **56a,b**, **60a–d**, **61** and **62**, a tungsten–nitrogen and nitrogen–nitrogen double bond is evident in each case. Compared to the starting compound **3b**, a W–N bond shortening and N–N bond elongation is evident. Quantum mechanical calculations (EDA-NOCV) were performed to explain these findings. The calculations show that the π -backbonding from the tungsten atom to the diazenido unit is significantly larger than that to the dinitrogen unit in the precursor complex. The B–N bond in the boryldiazenido complexes

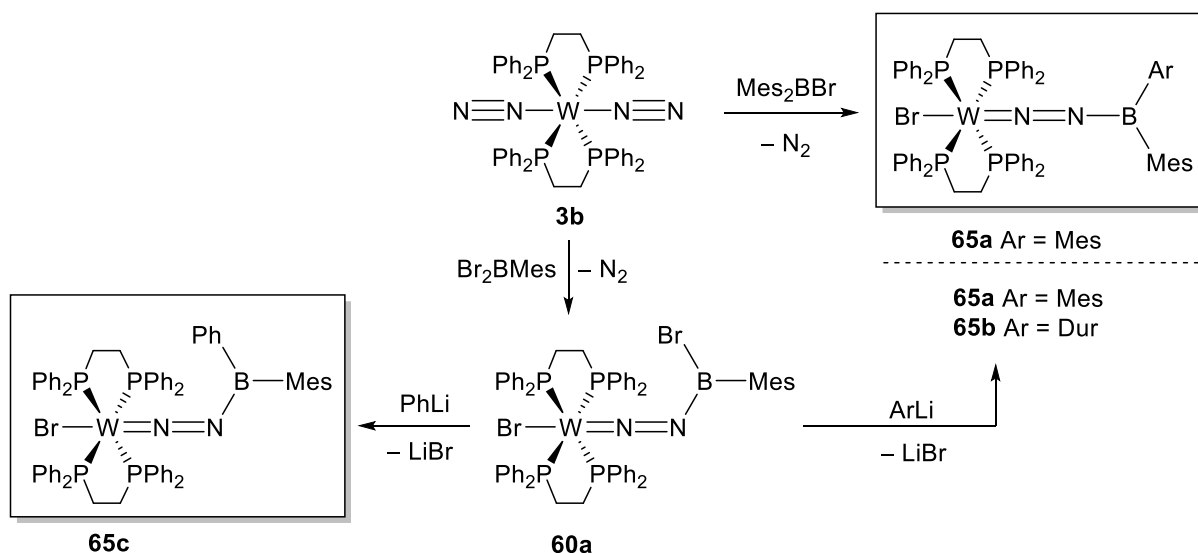
has distinct double bond character, with the nitrogen atom formally bearing free electron pair, which is due to the strong participation of the $M^+ \equiv N=N=B^-$ resonance structure.

These boryldiazenido complexes were found to be extremely sensitive to protonation sources at the distal nitrogen atom N_β . Of compounds **56a,b** and **60a–d**, the hydrazido(2-) complexes **56a',b'** and **60a'–d'**, shown in Scheme 2 were identified as decomposition products. The proton source could not be clearly identified, although the glass surface of the reaction vessels cannot be excluded. However, the decomposition reactions could be minimized by using silanized glass or PE vessels.



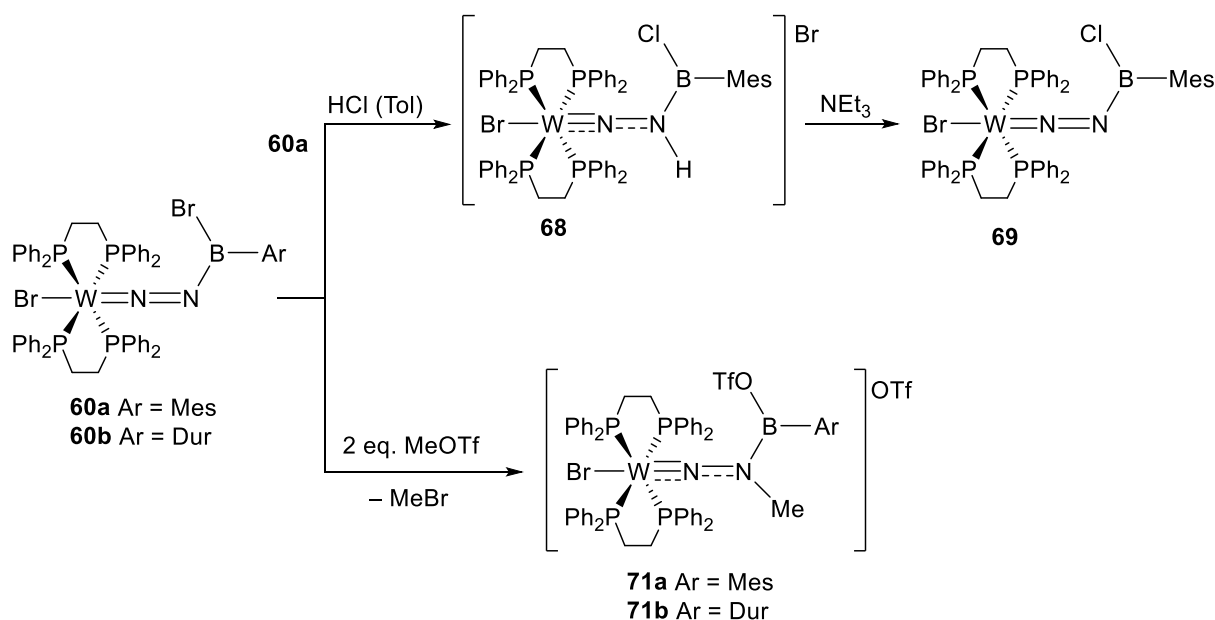
Scheme 2 Decomposition of boryldiazenido complexes **56a,b** and **60a–d**.

The reaction of the dinitrogen complex **3b** with the diaryl(halo)borane Mes_2BBr also leads to the formation of the boryldiazenido complex **65a**, although complete reaction conversion was not achieved (Scheme 3, top). Starting from compound **60a**, the boron-bonded bromine atom could be substituted by reaction with aryllithium compounds via a salt elimination reaction (Scheme 3, bottom). By this synthetic route, the diarylboryldiazenido complexes **65a–c** were accessible. While the structural arrangement of the phenyl-substituted complex **65c** is equivalent to the halogenated derivatives **56a,b** and **60a–d**, the more sterically demanding mesityl or duryl substituents in compounds **65a,b** result in a nearly linear arrangement of the $BrWNNB$ unit. This linearity is very rarely present in diazenido complexes functionalized by maingroup elements. The steric shielding around the boron atom could be the reason for the resistance of compounds **65a** and **65b** towards hydrolysis in the presence of atmospheric moisture.



Scheme 3 Synthesis of diarylboryldiazenido complexes **65a–c**.

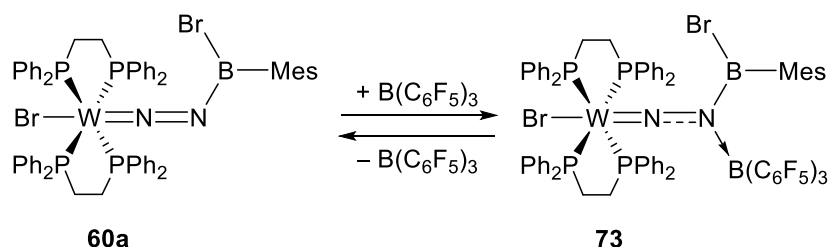
For the investigation of the reactivity towards electrophiles, **60a** was reacted with a toluene HCl solution, yielding the hydrochlorination product **68** (Scheme 4, top). In addition to protonation of the distal nitrogen atom, a halogen exchange reaction occurs at the boron atom. The borylhydrazido(2⁻) complex **68** can be deprotonated upon addition of a base, such as triethylamine, resulting in the mixed halogenated boryldiazenido complex **69**.



Scheme 4 Reactivity of boryldiazenido complexes towards electrophiles. Protonation of the distal nitrogen atom of **60a** with subsequent deprotonation (top); Methylation of the distal nitrogen atom of **60a,b** (bottom).

Reaction of **60a** and **60b** with two equivalents of methyl triflate afforded the hydrazido(2-) complexes **71a** and **71b**, respectively (Scheme 4, bottom). Here, one equivalent of MeOTf undergoes a bromide-triflate exchange reaction with cleavage of methyl bromide. The second equivalent of MeOTf methylates the distal nitrogen atom and generates the cationic complexes **71a,b**. The bonding situation in these compounds shows clear differences from those of the boryldiazenido complexes. From the experimental data, the W–N bond lengths are in between those of double and triple bonds and the N–N bond lengths are between those of single and double bonds. When comparing the dinitrogen- (**3b**), with the diazenido- (**60a**) and the hydrazido(2-) complexes (**71a**), a successive increase of the π -backbonding from the d orbitals of the tungsten atom to the π^* orbitals of the N–N unit can be observed. This was verified experimentally by the shortening of the W–N bond and simultaneous elongation of the N–N bond in the solid-state structures, as well as by a shift of the IR stretching vibration band of the N–N bond to lower wavenumbers.

In addition to the reaction of the boryldiazenido complexes with protonation and methylation reagents, the reaction towards neutral Lewis acids was also investigated. Only the reaction of **60a** with the perfluorinated triarylborane $B(C_6F_5)_3$ led to a Lewis acid/base adduct (**73**) (Scheme 5).

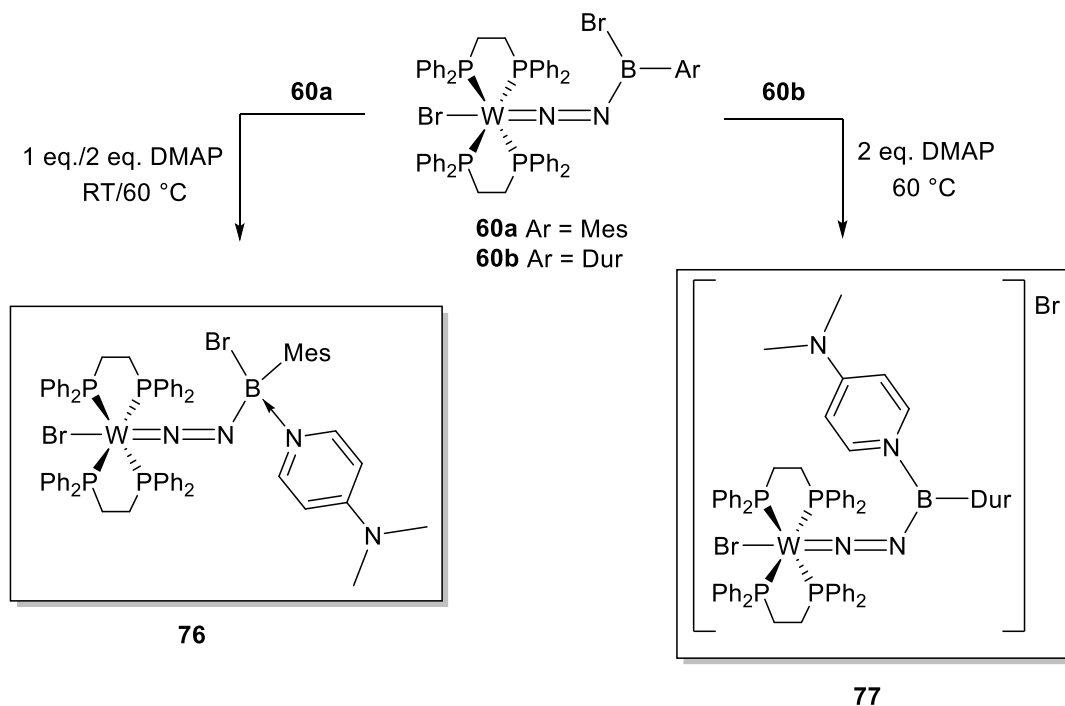


Scheme 5 Synthesis of Lewis acid/base adduct **73**.

To investigate the Lewis acidity of the boron atom in boryldiazenido complexes, compounds **60a** and **60b** were reacted with Lewis bases. Using pyridine or 4-picoline, only incomplete conversion to Lewis adducts was observed. In contrast, in the presence of Lewis bases, such as IMe or PMe_3 , the complexes begin to decompose unselectively with release of dppe.

In the reaction of the boryldiazenido complexes **60a,b** with DMAP, two different reaction products were formed depending on the aryl substituent (Scheme 6). The mesityl-substituted complex **60a** reacts with DMAP regardless of the reaction conditions and amount to form the Lewis acid/base adduct **76**. In contrast, the duryl-substituted complex **60b** reacts only at

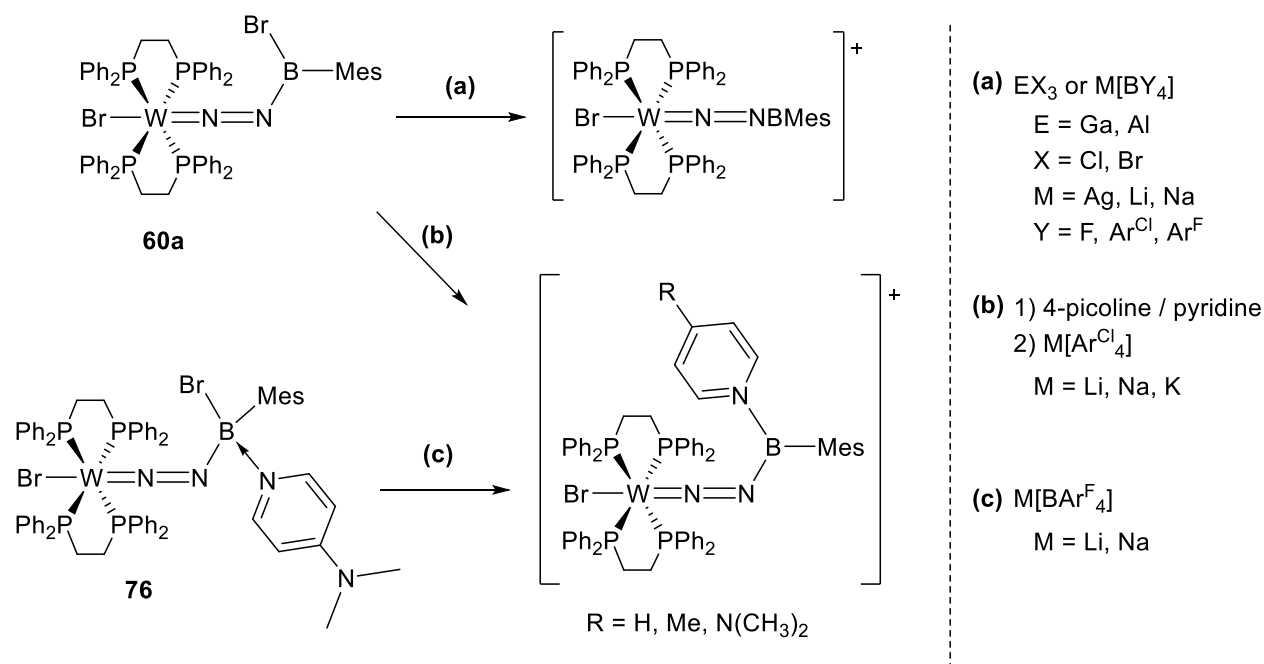
increased temperatures with two equivalents of DMAP to form the borenium diazenido complex **77**. During the reaction, the boron-bonded bromine atom is displaced by a DMAP molecule.



Scheme 6 Reaction of **60a** or **60b** with DMAP.

Compound **77** is structurally similar to the neutral boryldiazenido complexes. The N–N and W–N distances are in the typical region of double bonds while the B–N_β bond retains its double bond character. The B–N_{DMAP} distance is in between that expected for a single and a double bond. In order to investigate the bonding situation between the boron and the pyridyl nitrogen atom in more detail, quantum mechanical calculations (EDA-NOCV) were performed on **77**. The calculations show that the bonding is dominated by a dative bonding mode, but that there is also a small amount of π interaction, in line with experimental findings.

Furthermore, multiple synthetic routes were used to address the boron-bromid bond of the boryldiazenido complex **60a** and its DMAP adduct **76**, in order to make borinium or borenium diazenido complexes accessible (Scheme 7). All attempts to synthesize borinium diazenido complexes led only to decomposition, with the formation of compounds protonated at N_β (route **a**). Route **b** was used to stabilize the potential positive charge on the boron atom by reacting **60a** first with pyridine bases and then with alkali metal borate salts. However, no borenium-diazenido complex could be prepared under these conditions.



Scheme 7 Reaction at the boron-bromide bond of the complexes **60a** and **76**.

Via route **c**, DMAP adduct **76** was reacted with alkali metal $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ salts. Using $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, the borenium diazenido complex **78** was obtained (Figure 1).

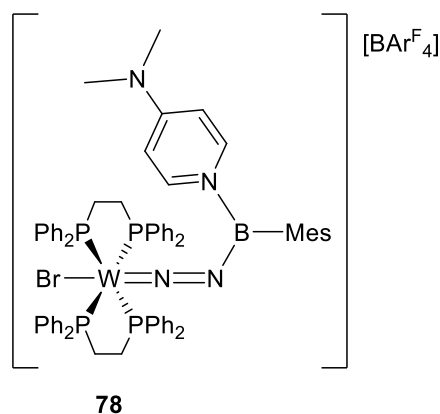
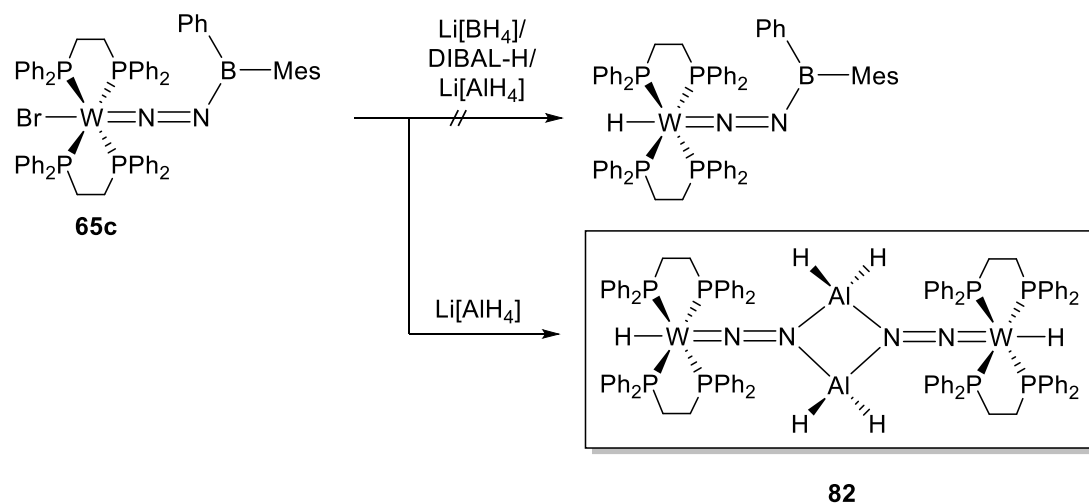


Figure 1 Boreniumdiazenido complex **78**.

In addition to investigations of reactions at the B-X bond, the reactivity of the W-X bond was also tested. To specifically address the W-X bond, the diaryl-substituted boryldiazendo complex **65c** was employed, thereby excluding a competitive reaction of the B-X bond. For this purpose, different reaction routes were used to abstract or substitute the bromide ligand. Using $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ and MeCN , only decomposition was observed, with release of dppe. When **65c** was reacted with $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ or $\text{K}[\text{SCN}]$, the complex proved to be too inert. Subsequently,

the reaction of complex **65c** with hydrides was investigated (Scheme 8). In the case of $\text{Li}[\text{BH}_4]$, no reaction was observed, and only a non-selective reaction was observed with DIBAL-H. The reaction of **65c** with lithium aluminum hydride did not lead to the formation of a hydridoboryldiazenido complex but to the aluminyldiazenido complex **84** with cleavage of the boryl group.



Scheme 8 Attempted hydrogenation reaction of **65c** (top); Synthesis of aluminyldiazenido complex **84** (bottom).

The solid-state structure of complex **84** shows a dimeric structure with the formation of an N_2Al_2 ring system, which is typical for this class of compounds. The experimental data suggests the presence of W–N and N–N double bonds. When comparing the aluminyldiazenido complex **84** with the dibromoboryldiazenido complex **56a**, a slight elongation of the W–N bond is noticeable, which is probably due to the dimeric structure preventing the involvement of the $\text{M}^+\equiv\text{N}-\text{N}=\text{E}^-$ resonance structure.

V EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen, wurden sämtliche Arbeiten, sofern nicht anders angegeben unter inerten Bedingungen (Argon 5.0) unter Verwendung der gängigen Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* oder *Inert* durchgeführt. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Boryldiazidenkomplexe gegenüber Protonierungsquellen wurden die Reaktionen in PE-Gefäßen, Teflon Bechergläsern oder in silanisierten Glasgefäßen durchgeführt. Die synthetisierten Verbindungen sind empfindlich gegenüber vermindertem Druck, weshalb das Lösungsmittel nicht unter Anlegen von Vakuum entfernt werden kann.

Alle verwendeten **Lösungsmittel** wurden über geeignete Trocknungsmittel (Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über NaK_{2.8}-Legierung, Dichlormethan über Phosphorpentoxid, THF über Natrium/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon) unter Argonatmosphäre getrocknet und destilliert und anschließend unter Argon Atmosphäre über Molekularsieb (4 Å) gelagert. **Deuterierte Lösungsmittel** (d₆-Benzol, d₂-Dichlormethan) wurden durch drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast und unter Argon Atmosphäre über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

2 Analytische Methoden

Alle **NMR** spektroskopischen Untersuchungen in Lösung wurden entweder auf einem *Bruker Avance 500* Spektrometer (^1H : 500.1 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 202.5 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{19}F : 470.6 MHz, ^{27}Al : 130.3 MHz) oder einem *Bruker Avance 400* Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.6 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162.0 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, ^{19}F : 376.5 MHz) bei 293 K, sofern nicht anders angegeben, durchgeführt. Die chemische Verschiebung (δ) der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden bezüglich Tetramethylsilan *via* Restprotonen im Solvent (^1H) oder dem Solvent selbst ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) kalibriert. Die ^{31}P -, ^{11}B -, ^{19}F -, ^{15}N - und ^{27}Al -NMR-Spektren wurden durch die externen Standards 85 % H_3PO_4 , $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$, CFCl_3 , MeNO_2 bzw. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte zusätzlich durch DEPT-135 oder 2D-NMR-Experimente (^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^{15}N -HSQC, ^1H - ^{15}N -HMBC).

Die **Festkörper $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-** und **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektren** (CP = cross polarization, RSHE = rotor synchronized Hahn-Echo, MAS = magic-angle spinning) wurden auf einem *Bruker DSX-400* Spektrometer ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162.0 MHz $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 128.4 MHz) von *Dr. Rüdiger Bertermann* durchgeführt. Hierbei wurde ein 4 mm (o. d.) ZrO_2 Rotor verwendet, der bei einer Frequenz von 14.5 kHz rotiert wurde. Die chemische Verschiebung wurde extern durch Adamantan kalibriert und das Feld so eingestellt, dass das ^{13}C -Tiefelfeld-Signal bei 38.48 ppm erscheint.

IR-Messungen wurden unter Schutzgas Atmosphäre (Argon) in einer Glovebox an einem *Jasco FT/IR-6200* oder *Bruker Alpha Spektrometer* durchgeführt. Die Substanzen wurden als Feststoff auf einem Diamant-ATR-Probenkopf in der Region von 4000 bis 400 cm^{-1} gemessen.

UV/Vis-Messungen wurden unter Schutzgas Atmosphäre (Argon) in einer Glovebox in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO V-660* oder einem *Mettler-Toledo UV5* Spektrometer durchgeführt.

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

Cyclovoltammetrische Messungen wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein

Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt. Der Aufbau der Zelle besteht aus eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dieht. Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat ($[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, 0.1 M) wurde als Leitsalz eingesetzt. Die gemessenen Potentiale wurden auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar referenziert.

Die **Röntgenkristallographischen Daten** wurden entweder auf einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator, auf einem *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder auf einem *XtaLAB Synergy, Dualflex* Diffraktometer mit Hybrid Pixel Array Detektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 154.184 \text{ pm}$) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken erweitert.^[215] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen, sofern sie nicht anhand entsprechender Restelektronendichte lokalisiert werden konnten. Die in Journalen veröffentlichten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *POV-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in KAPITEL VI entnommen werden.

3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in der Arbeitsgruppe etablierten Vorschriften dargestellt:

trans-[W(N₂)₂(dppe)₂],^[184] MesBBr₂,^[216] DurBBr₂,^[216] MesLi,^[217] BCl₃·SMe₂,^[218]
2,6-Mes₂C₆H₃BCl₂, 2,6-Tipp₂C₆H₃BCl₂

BBr₃ wurde käuflich erworben und zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

Pyridin und Triethylamin wurden käuflich erworben, destilliert und unter einer Atmosphäre von Argon über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

GaBr₃, GaCl₃ und AlCl₃ wurden käuflich erworben und vor Gebrauch sublimiert.

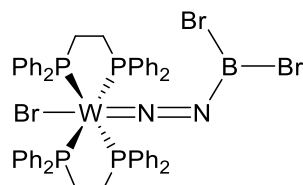
Folgende Verbindungen wurden von freundlicherweise von Mitgliedern der Forschungsgruppe bereitgestellt:

PhBCl₂, MesBCl₂, DurBCl₂, ThBCl₂, Mes₂BBr, FcBBr₂, Br₂BFcBBr₂, Cl₂BC₁₀H₁₂BCl₂, DurLi, PhLi, dppe, toluolische HCl (1.5 M), B(C₆F₅)₃, Cl₂BNiPr₂, Cl₂BN(TMS)₂, ClB(NMe₂)₂, IMe, 2,6-Ph₂C₆H₃BCl₂

Alle übrigen Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4 Synthese und Charakterisierung

Synthese von **59a**



Eine Lösung von **3b** (30 mg, 29 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (20 mg, 63 μmol) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und die Bildung einer roten Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde die Lösung mit Pentan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Pentan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **59a** in 66 % Ausbeute (24 mg, 19 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

Anmerkung: 59a zersetzt sich langsam in Lösung zu 59a'. Das Zersetzungsprodukt kann im NMR-Spektrum (5 %) und in der Kristallstruktur (8 %) beobachtet werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 160.5 MHz): 6.7 (s br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 32.2$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 287$ Hz) ppm.

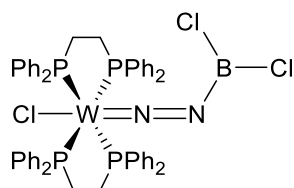
^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.56\text{--}7.52$ (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.21–7.17 (m, 16H, *o*-CH Ph + *m*-CH Ph), 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 2.73–2.62 (m, 4H, CH_2), 2.54–2.43 (m, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): 136.7 (m, PC_q), 136.1 (m, PC_q), 134.4 (m, *o*-CH Ph), 134.1 (m, *o*-CH Ph), 130.3 (s, *p*-CH Ph), 129.2 (s, *p*-CH Ph), 128.8 (m, *m*-CH Ph), 127.7 (*m*-CH Ph)*, 32.2–32.1 (m, CH_2) ppm. *Anmerkung: Das markierte Signal (*) wird von der Lösungsmittelresonanz überlagert und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HSQC identifiziert.*

Elementaranalyse für $[\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{BBr}_3\text{N}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1259.23$) [%]: berechnet C 49.60, H 3.84, N 2.22; gefunden C 49.60, H 4.00, N 2.34.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1567$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 310, 360$ nm.

Synthese von 59b

Eine Lösung von **3b** (30 mg, 29 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (7 mg, 56 μmol) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und die Bildung einer roten Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Lösung mit Pentan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Pentan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **59b** in 52 % Ausbeute (17 mg, 15 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 160.5 MHz): 20.5 (br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 35.6$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 289$ Hz) ppm.

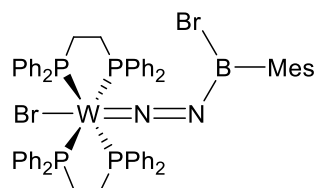
^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.56\text{--}7.52$ (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.22–7.18 (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 2.63–2.52 (m, 4H, CH_2), 2.52–2.42 (m, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): 136.5 (m, PC_q), 136.4 (m, PC_q), 134.3 (m, *o*-CH Ph), 134.1 (m, *o*-CH Ph), 130.1 (s, *p*-CH Ph), 129.1 (s, *p*-CH Ph), 128.6 (m, *m*-CH Ph), 127.7 (*m*-CH Ph)*, 31.6–31.9 (m, CH_2) ppm. Anmerkung: Das markierte Signal (*) wird von der Lösungsmittelresonanz überlagert und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HSQC identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{P}_4\text{W} \cdot (\text{Pentan})]$ ($M_w = 1167.03$) [%]: berechnet C 58.66, H 5.18, N 2.40; gefunden C 58.40, H 5.10, N 2.32.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1531$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 299, 345$ nm.

Synthese von 60a

Eine Lösung von **3b** (40 mg, 39 μmol) in Benzol (1 mL) wurde bei Raumtemperatur mit MesBBr₂ (15 mg, 52 μmol) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und die Bildung einer roten Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde die Lösung mit Pentan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Pentan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **60a** in 82 % Ausbeute (41 mg, 32 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 160.5 MHz): nicht detektiert.

Festkörper-¹¹B{¹H}-RSHE/MAS-NMR (128 MHz): Isotrope chemische Verschiebung $\delta_{\text{so}} = 19.0$ ppm, Quadrupol-Kopplungskonstante $C_Q = 2.74$ MHz, Quadrupol-Asymmetrie-Parameter $\eta_{\text{Quad}} = 0.59$.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 202.5 MHz): $\delta = 37.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 288$ Hz) ppm.

Festkörper-³¹P{¹H}-CP/MAS-NMR (162.0 MHz): $\delta = 45.2, 36.4, 34.0, 21.0$ ppm.

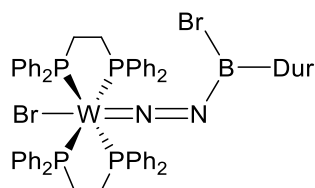
¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): $\delta = 7.91\text{--}7.85$ (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.92–6.98 (m, 14H, *o*-CH Ph + *p*-CH Ph + CH Mes), 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 2.86–2.71 (m, 4H, CH₂), 2.71–2.58 (m, 4H, CH₂), 2.57 (s, 6H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): $\delta = 141.2$ (BC_q)*, 139.2–138.9 (m, PC_q), 138.7 (s, C_q Mes), 136.8–136.5 (m, PC_q), 136.2 (s, C_q Mes), 135.0 (m, *o*-CH Ph), 134.3 (m, *o*-CH Ph), 130.0 (s, *p*-CH Ph), 128.9 (s, *p*-CH Ph), 128.5 (m, *m*-CH Ph), 127.4 (m, *m*-CH Ph), 127.4 (s, CH Mes), 34.3–34.1 (m, CH₂), 23.9 (s, CH₃), 21.5 (s, CH₃) ppm. *Anmerkung: Das markierte Signal (*) ist die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels ¹H-¹³C-HMBC identifiziert.*

Elementaranalyse für $[\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{BBr}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1298.51$) [%]: berechnet C 56.42, H 4.58, N 2.16; gefunden C 56.20, H 4.77, N 2.04.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1541 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$.

Synthese von 60b

Eine Lösung von **3b** (40 mg, 39 μmol) in Benzol (1 mL) wurde bei Raumtemperatur mit DurBBr_2 (15 mg, 49 μmol) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und die Bildung einer roten Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde die Lösung mit Hexan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **60b** in 85 % Ausbeute (40 mg, 33 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 37.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 289$ Hz) ppm.

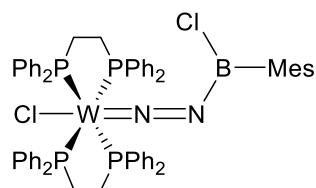
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.88$ (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.10–7.03 (m, 12H, *m*-CH Ph + *p*-CH Ph), 7.00 (s, 1H, CH Dur)*, 6.98–6.93 (m, 12H, *o*-CH Ph + *p*-CH Ph), 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 2.85–2.75 (m, 4H, CH_2), 2.70–2.60 (m, 4H, CH_2), 2.44 (s, 6H, CH_3), 2.30 (s, 6H, CH_3) ppm. Anmerkung: Das markierte Signal (*) wird von den Satelliten der Lösungsmittelresonanz überlagert und wurde mittels $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$ identifiziert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 141.5$ (s, BC_q), 139.4 (PC_q)*, 137.1 (PC_q)*, 135.0 (m, *o*-CH Ph), 134.4 (s, C_q Dur) 134.2 (m, *o*-CH Ph), 132.5 (s, C_q Dur), 130.8 (s, CH Dur), 130.0 (s, *p*-CH Ph), 128.9 (s, *p*-CH Ph), 128.5 (m, *m*-CH Ph), 127.5 (m, *m*-CH Ph), 34.1 (m, CH_2), 20.9 (s, CH_3), 20.1 (s, CH_3) ppm. Anmerkung: Die markierten Signale (*) sind die Resonanzen der Phosphor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome und wurden mittels $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$ identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{62}\text{H}_{61}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_w = 1223.61$) [%]: berechnet C 56.74, H 4.68 N 2.13; gefunden C 56.65, H 4.70, N 2.01.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1546 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$.

Synthese von 60c

Eine Lösung von **3b** (30 mg, 29 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit MesBCl_2 (7 mg, 35 μmol) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 4 h bei 60 °C konnte ein Farbumschlag von orange zu rot beobachtet werden. Anschließend wurde die Lösung mit Hexan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **60c** in 76 % Ausbeute (27 mg, 22 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 41.3$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) ppm.

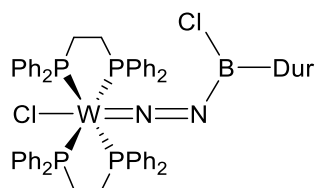
^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.93$ (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.96–6.93 (m, 6H, CH Mes + *p*-CH Ph), 6.89–6.83 (m, 16H, *o*-CH Ph + *m*-CH Ph), 2.76–2.63 (m, 4H, CH_2), 2.61 (s, 6H, CH_3), 2.59–2.49 (m, 4H, CH_2), 2.31 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 140.1$ (BC_q)*, 139.2 (s, C_q Mes), 139.1–138.9 (m, PC_q), 136.3–136.0 (m, PC_q), 136.1 (C_q Mes)*, 135.0 (m, *o*-CH Ph), 134.1 (m, *o*-CH Ph), 130.0 (s, *p*-CH Ph), 128.8 (s, *p*-CH Ph), 128.5 (m, *m*-CH Ph), 127.5 (m, *m*-CH Ph), 127.3 (s, CH Mes), 33.5–33.3 (m, CH_2), 23.9 (s, CH_3), 21.5 (s, CH_3) ppm. *Anmerkung: Die markierten Signale (*) sind die Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome und wurden mittels ^1H - ^{13}C -HMBC identifiziert.*

Elementaranalyse für $[\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_w = 1209.60$) [%]: berechnet C 60.57, H 4.92, N 2.32; gefunden C 60.35, H 5.04, N 2.32.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1519$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 334$ nm.

Synthese von 60d

Eine Lösung von **3b** (30 mg, 29 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit DurBCl_2 (7 mg, 33 μmol) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 4 h bei 60 °C konnte ein Farbumschlag von orange zu rot beobachtet werden. Anschließend wurde die Lösung mit Hexan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **60d** in 72 % Ausbeute (26 mg, 21 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 41.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 291$ Hz) ppm.

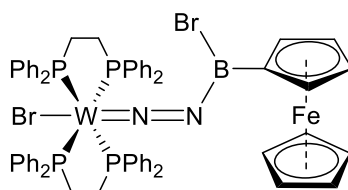
^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.96\text{--}7.92$ (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 7.01 (s, 1H, CH Dur), 6.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.91–6.84 (m, 16H, *o*-CH Ph + *m*-CH Ph), 2.85–2.75 (m, 4H, CH_2), 2.70–2.60 (m, 4H, CH_2), 2.50 (s, 6H, CH_3), 2.31 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 143.9$ (BC_q)*, 138.3 (PC_q)*, 136.3 (PC_q)*, 135.1 (m, *o*-CH Ph), 134.8 (s, C_q Dur), 134.1 (m, *o*-CH Ph), 132.4 (s, C_q Dur), 130.7 (s, CH Dur), 130.0 (s, *p*-CH Ph), 128.7 (s, *p*-CH Ph), 128.5 (m, *m*-CH Ph), 127.5 (m, *m*-CH Ph), 33.3 (m, CH_2), 20.9 (s, CH_3), 20.2 (s, CH_3) ppm. Anmerkung: Die markierten Signale (*) sind die Resonanzen der Bor- bzw. Phosphor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome und wurden mittels ^1H - ^{13}C -HMBC identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{62}\text{H}_{61}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1223.61$) [%]: berechnet C 60.86, H 5.02, N 2.29; gefunden C 60.22, H 5.06, N 2.26.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1527$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 348$ nm.

Synthese von 61

Eine Lösung von **3b** (30 mg, 29 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit FcBBr_2 (13 mg, 37 μmol) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und die Bildung einer roten Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Lösung mit Hexan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **61** in 72 % Ausbeute (28 mg, 21 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 128.4 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 35.6$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) ppm.

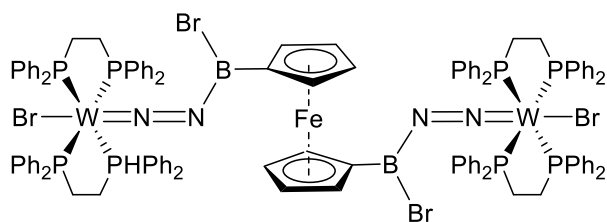
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta = 7.83\text{--}7.78$ (m, 8H, *o-CH* Ph), 7.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 8H, *m-CH* Ph), 7.14–7.06 (m, 12H, *o-CH* Ph + *p-CH* Ph), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, *p-CH* Ph), 6.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 8H, *m-CH* Ph), 4.70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, *CH* Cp), 4.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, *CH* Cp), 4.27 (s, 5H, *CH* Cp), 2.84–2.72 (m, 4H, CH_2), 2.70–2.57 (m, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 138.1$ (PC_q)*, 137.4 (PC_q)*, 134.9 (m, *o-CH* Ph), 134.1 (m, *o-CH* Ph), 130.0 (s, *p-CH* Ph), 128.8 (s, *p-CH* Ph), 128.6 (m, *m-CH* Ph), 127.6 (m, *m-CH* Ph), 74.7 (s, *CH* Cp), 71.7 (s, *CH* Cp), 69.5 (s, *CH* Cp), 33.4–33.1 (m, CH_2) ppm. *Anmerkung: Die markierten Signale (*) sind die Resonanzen der Phosphor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome und wurden mittels $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$ identifiziert. Die Resonanz des Bor-gebundenen quartären Kohlenstoffatoms wurde nicht gefunden.*

Elementaranalyse für $[\text{C}_{62}\text{H}_{57}\text{BBr}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{WFe} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)]$ ($M_w = 1442.46$) [%]: berechnet C 56.62, H 4.40, N 1.94; gefunden C 57.25, H 4.45, N 1.92.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1524$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 300, 358, 440$ nm.

Synthese von **62**

Eine Lösung von **3b** (20 mg, 19 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)_2]$ (5 mg, 10 μmol , 0.5 eq) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und die Bildung einer roten Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Lösung mit Hexan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **62** in 63 % Ausbeute (15 mg, 6 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 128.4 MHz): nicht detektiert.

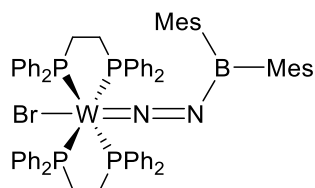
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 35.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 290$ Hz) ppm.

^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta = 7.83$ (s br, 16H, *o*-CH Ph), 7.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 16H, *m*-CH Ph), 7.14 (s br, 16H, *o*-CH Ph), 7.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, *p*-CH Ph), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 8H, *p*-CH Ph), 6.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 16H, *m*-CH Ph), 4.88 (s, 4H, CH Cp), 4.75 (s, 4H, CH Cp), 2.86–2.73 (m, 8H, CH₂), 2.73–2.60 (m, 8H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 138.3$ – 137.2 (m, PC_q), 134.9–134.8 (m, *o*-CH Ph), 134.1–134.0 (m, *o*-CH Ph), 130.1 (s, *p*-CH Ph), 128.8 (s, *p*-CH Ph), 128.7 (m, *m*-CH Ph), 127.5 (m, *m*-CH Ph), 75.5 (s, CH Cp), 74.4 (s, CH Cp), 33.4–33.1 (m, CH₂) ppm. *Anmerkung: Die Resonanz des Bor-gebundenen quartären Kohlenstoffatoms wurde nicht gefunden.*

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1528$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 304, 438$ nm.

Synthese von 65a

Eine Lösung von **60a** (30 mg, 23 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit MesLi (6 mg, 47 μmol) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 3 h auf 60 °C konnte ein Farbumschlag von orange zu grün-braun beobachtet werden. Das entstandene LiBr wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft. Der entstandene grün-braune Feststoff wurde mit Hexan (3 x 1.5 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **65a** in 62 % Ausbeute (19 mg, 14 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 32.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 288$ Hz) ppm.

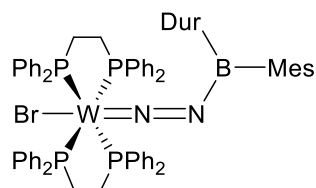
^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.51\text{--}7.48$ (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.08–7.04 (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.84–6.80 (m, 16H, *m*-CH Ph), 6.78 (s, 4H, CH Mes), 2.80–2.65 (m, 4H, CH_2), 2.65–2.52 (m, 4H, CH_2), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.93 (s, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 146.9$ (BC_q)* 140.8 (s, C_q Mes), 138.6–138.2 (m, PC_q), 137.3–136.9 (m, PC_q), 135.8 (s, C_q Mes), 134.3 (m, *o*-CH Ph), 134.2 (m, *o*-CH Ph), 129.5 (s, *p*-CH Ph), 128.7 (s, *p*-CH Ph), 128.7 (m, *m*-CH Ph), 128.5 (s, CH Mes), 127.3 (m, *m*-CH Ph), 30.4–30.1 (m, CH_2), 23.1 (s, CH_3), 21.3 (s, CH_3) ppm. *Anmerkung: Das markierte Signal (*) ist die Resonanzen des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HMBC identifiziert.*

Elementaranalyse für $[\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{BBrN}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1338.79$) [%]: berechnet C 62.85, H 5.27, N 2.09; gefunden C 63.17, H 5.27, N 1.92.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1654$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 315, 401$ (Schulter) nm.

Synthese von **65b**

Eine Lösung von **60a** (20 mg, 15 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit DurLi (4 mg, 29 μmol) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 3 h auf 60 °C konnte ein Farbumschlag von orange zu grün-braun beobachtet werden. Das entstandene LiBr wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft. Der entstandene grün-braune Feststoff wurde mit Hexan (3 x 1.5 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **65b** in 53 % Ausbeute (11 mg, 8 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 32.4$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 292$ Hz) ppm.

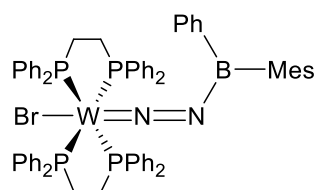
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.52\text{--}7.49$ (m, 8H, *o-CH* Ph), 7.08–7.01 (m, 12H, *o-CH* Ph + *p-CH* Ph), 6.98 (s, 1H, *CH* Dur), 6.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p-CH* Ph), 6.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 8H, *m-CH* Ph), 6.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 8H, *m-CH* Ph), 6.76 (s, 2H, *CH* Mes), 2.81–2.66 (m, 4H, CH_2), 2.66–2.51 (m, 4H, CH_2), 2.24 (s, 3H, CH_3 Mes), 2.28 (s, 6H, CH_3 Dur), 1.93 (s, 6H, CH_3 Mes), 1.91 (s, 6H, CH_3 Dur) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): 150.2 (BC_q Dur)*, 147.1 (BC_q Mes)*, 141.0 (s, C_q Mes), 138.6–138.3 (m, PC_q), 137.3–136.9 (m, PC_q), 136.5 (s, C_q Dur), 135.7 (s, C_q Mes), 134.4 (m, *o-CH* Ph), 134.2 (m, *o-CH* Ph), 133.0 (s, C_q Dur), 130.7 (s, *CH* Dur), 129.5 (s, *p-CH* Ph), 128.7 (s, *CH* Mes), 128.7 (s, *p-CH* Ph), 128.6 (m, *m-CH* Ph), 127.3 (m, *m-CH* Ph), 30.3–30.2 (m, CH_2), 23.3 (s, CH_3 Mes), 21.3 (s, CH_3 Mes), 20.6 (s, CH_3 Dur), 19.8 (s, CH_3 Dur) ppm.
Anmerkung: Die markierten Signale () sind die Resonanzen der Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome und wurden mittels $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$ identifiziert.*

Elementaranalyse für $[\text{C}_{71}\text{H}_{72}\text{BBBrN}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_w = 1351.82$) [%]: berechnet C 63.08, H 5.37, N 2.07; gefunden C 63.15, H 5.39, N 1.86.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 313, 400$ (Schulter) nm.

Synthese von **65c**

Eine Lösung von **60a** (30 mg, 23 μmol) in Benzol (1 mL) wurde bei Raumtemperatur mit PhLi (2 mg, 24 μmol) umgesetzt, wobei ein Farbumschlag von orange zu grün-braun zu beobachten war. Das entstandene LiBr wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft. Der entstandene grün-braune Feststoff wurde mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **65c** in 74 % Ausbeute (22 mg, 17 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 39.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 292$ Hz) ppm.

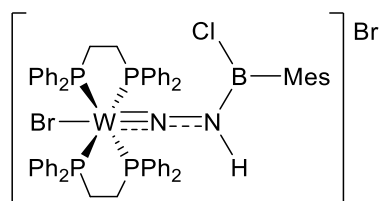
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.00\text{--}7.96$ (m, 8H, *o-CH* PPh), 7.81–7.79 (m, 2H, *CH* BPh), 7.31–7.28 (m, 1H, *CH* BPh), 7.23–7.20 (m, 2H, *CH* BPh), 7.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m-CH* PPh), 7.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p-CH* PPh), 6.97–6.93 (m, 8H, *o-CH* PPh), 6.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, *p-CH* PPh), 6.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m-CH* PPh), 6.57 (s, 2H, *CH* Mes), 2.81–2.71 (m, 4H, *CH*₂), 2.23 (s, 3H, *CH*₃), 2.17–2.06 (m, 4H, *CH*₂), 1.83 (s, 6H, *CH*₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 145.8$ (BC_q Ph)*, 144.7 (BC_q Mes)*, 140.0–139.8 (m, PC_q), 139.2 (s, C_q Mes), 137.8–137.6 (m, PC_q), 135.4 (m, *o-CH* PPh), 135.1 (s, C_q Mes), 134.7 (s, *CH* BPh), 134.2 (m, *o-CH* PPh), 129.9 (s, *p-CH* PPh), 128.8 (s, *CH* BPh), 128.6 (s, *p-CH* PPh), 128.5 (m, *m-CH* PPh), 127.7 (s, *CH* BPh), 127.2 (m, *m-CH* PPh), 127.0 (s, *CH* Mes), 34.1–33.8 (m, *CH*₂), 22.7 (s, *CH*₃), 21.3 (s, *CH*₃) ppm. Anmerkung: Die markierten Signale (*) sind die Resonanzen der Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatome und wurden mittels $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$ identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{BBrN}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1295.71$) [%]: berechnet C 62.11, H 4.98, N 2.16; gefunden C 61.72, H 5.12, N 2.31.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1565$ cm^{-1} .

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 311, 396 \text{ nm}$.

Synthese von **68**

Eine Lösung von **60a** (40 mg, 31 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit toluolischen HCl-Lösung (1.5 M, 0.05 mL, 75 μmol) umgesetzt, wobei umgehend die Bildung eines rosafarbenen Feststoffes zu beobachten war. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Benzol (4 x 8 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **68** in 75 % Ausbeute (31 mg, 23 μmol) zu erhalten.

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 128.4 MHz): nicht detektiert.

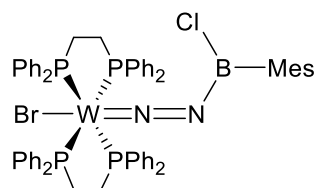
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = 24.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 277$ Hz) ppm.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 7.56\text{--}7.49$ (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 7.32–7.26 (m, 12H, *m*-CH Ph + *p*-CH Ph), 7.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.08 (s br, 8H, *o*-CH Ph), 6.66 (s, 2H, CH Mes), 6.39 (s br, 1H, NH), 3.12–3.00 (m, 4H, CH_2), 3.00–3.87 (m, 4H, CH_2), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.77 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 139.7$ (s, C_q Mes), 139.2 (s, C_q Mes), 140.0–133.8 (m, PC_q), 133.7–133.6 (m, *o*-CH Ph), 131.5 (s, *p*-CH Ph), 130.7 (s, *p*-CH Ph), 129.7–129.6 (m, *m*-CH Ph), 128.6–128.5 (m, *m*-CH Ph), 127.5 (s, CH Mes), 32.0–31.7 (m, CH_2), 23.2 (s, CH_3), 21.3 (s, CH_3) ppm.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-H}) = 2677$ cm^{-1} (w); $\nu(\text{N-N}) = 1345$ cm^{-1} .

UV/Vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 474$ nm.

Synthese von **69**

Eine Lösung von **60a** (40 mg, 31 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer toluolischen HCL-Lösung (1.5 M, 0.05 mL, 75 μmol) umgesetzt, wobei umgehend die Bildung eines rosafarbenen Feststoffes zu beobachten war. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Benzol (1 x 8 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in 4 mL Benzol suspendiert und mit NEt_3 (0.2 mL, 145 mg, 143 μmol) versetzt, wobei die Bildung einer orangenen Lösung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Lösung mit Hexan (5 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in Benzol (1 mL) gelöst und das entstandene $[\text{HNEt}_3]\text{Br}$ wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **69** in 77 % Ausbeute (30 mg, 24 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 128.4 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 38.1$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 289$ Hz) ppm.

^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta = 7.94$ – 7.89 (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.98–6.94 (m, 14H, *o*-CH Ph + *p*-CH Ph + CH Mes), 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 2.85–2.71 (m, 4H, CH_2), 2.64–2.51 (m, 4H, CH_2), 2.54 (s, 6H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3) ppm.

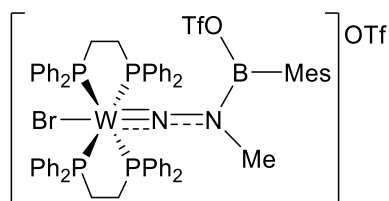
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 140.0$ (BC_q)*, 139.4–139.0 (m, PC_q), 139.2 (s, C_q Mes), 136.9–136.5 (m, PC_q), 136.1 (s, C_q Mes), 135.1–135.0 (m, *o*-CH Ph), 134.3–134.2 (m, *o*-CH Ph), 130.0 (s, *p*-CH Ph), 128.9 (s, *p*-CH Ph), 128.5–128.4 (m, *m*-CH Ph), 127.5–127.4 (m, *m*-CH Ph), 127.3 (s, CH Mes), 34.0–33.7 (m, CH_2), 23.1 (s, CH_3), 21.5 (s, CH_3) ppm.

Anmerkung: Das markierte Signal (*) ist die Resonanz des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HMBC identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{BBrClN}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_w = 1254.06$) [%]: berechnet C 58.42, H 4.74 N 2.23; gefunden C 58.40, H 5.13, N 2.34.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1523 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$.

Synthese von **71a**

Eine Lösung **60a** (30 mg, 23 μmol) in Toluol (1.5 mL) wurde bei Raumtemperatur mit MeOTf (9 mg, 55 μmol , 2.4 eq) versetzt. Nach 2 d Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnten violette Kristalle erhalten werden. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der kristalline Feststoff mit Benzol (2 x 4 mL) und Hexan (4 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter Normalbedingungen konnte **71a** (32 mg, 21 μmol , 91 %) als violetter, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Einkristalle hatten geeignete Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse.

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 202.5 MHz, 233 K): $\delta = 25.2$ ($J_{\text{PP}} = 141$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 282$ Hz), 15.3 ($J_{\text{PP}} = 141$ Hz, $^1J_{\text{PW}} = 274$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 202.5 MHz, 343 K): $\delta = 19.8$ (FWMH ≈ 100 Hz) ppm.

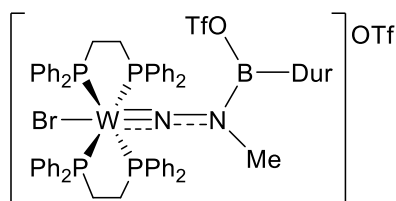
$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 470.6 MHz): $\delta = -73.9$ (s), -78.9 (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 7.63\text{--}7.57$ (m, 8H, *o-CH* Ph), 7.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p-CH* Ph), 7.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m-CH* Ph), 7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *p-CH* Ph), 7.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, *m-CH* Ph), 6.92 (s br, 8H, *o-CH* Ph), 6.77 (s, 2H, *CH* Mes), 3.16–2.99 (m, 4H, CH_2), 2.99–2.84 (m, 4H, CH_2), 2.22 (s, 3H, CH_3 Mes), 2.17 (s, 6H, CH_3 Mes), 1.56 (s, 3H, NCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 141.2$ (s, C_q Mes), 139.5 (s, C_q Mes), 135.0–134.7 (m, PC_q), 133.9–133.6 (m, PC_q), 133.6 (m, *o-CH* Ph), 133.5 (m, *o-CH* Ph), 132.0 (m, *p-CH* Ph), 130.7 (m, *p-CH* Ph), 129.9 (m, *m-CH* Ph), 128.4 (m, *m-CH* Ph), 127.9 (s, *CH* Mes), 126.9 (BC_q)*, 42.9 (s, NCH_3), 31.5–31.2 (m, CH_2), 23.7 (s, CH_3 Mes), 21.3 (s, CH_3 Mes) ppm.
Anmerkung: Das markierte Signal (*) ist die Resonanzen des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\text{-HMBC}$ identifiziert.

Elementaranalyse für $[C_{64}H_{62}BBrF_6N_2O_6P_4S_2W]$ ($M_w = 1531.77$) [%]: berechnet C 50.18, H 4.08, N 1.83, S 4.19; gefunden C 49.87, H 4.29, N 1.88, S 3.99.

UV/Vis (DCM): $\lambda_{\max} = 480$ (Schulter), 535 nm.

Synthese von 71b

Eine Lösung **60b** (30 mg, 25 μmol) in Toluol (1.5 mL) wurde bei Raumtemperatur mit MeOTf (9 mg, 55 μmol , 2.2 eq) versetzt. Nach 3 d Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnte die Bildung von violetten Kristallen beobachtet werden. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der kristalline Feststoff mit Benzol (2 x 4 mL) und Hexan (4 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter Normalbedingungen konnte das Rohprodukt von **71b** (31 mg) als violetter, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Einkristalle hatten geeignete Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse.

Anmerkung: 71b ist stark Hydrolyseempfindlich und zersetzt sich sogar während der Synthese in der Glovebox zu 71b' und 71b''. Die Zersetzungsprodukte können in den NMR-Spektren mit 7 % (71b') bzw. 15 % (71b'') beobachtet und nicht vollständig von 71b abgestrennt werden. Die Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten für 71b konnte erfolgen, jedoch keine passende Elementaranalyse erhalten werden.

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 128.4 MHz): nicht detektiert.

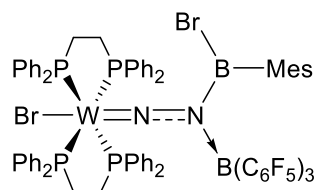
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = 20.0$ (s br) ppm.

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 376.5 MHz): $\delta = -71.1$ (s), -75.9 (s) ppm.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 7.62$ (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 7.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.34–7.25 (m, 5H, *p*-CH Ph + CH Dur), 7.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 6.92 (s br, 8H, *o*-CH Ph), 3.16–3.00 (m, 4H, CH_2), 3.00–2.84 (m, 4H, CH_2), 2.14 (s, 6H, CH_3 Dur), 2.06 (s, 6H, CH_3 Dur), 1.57 (s, 3H, NCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 135.1$ (s, C_q Mes), 134.5 (s, C_q Mes), 134.0–133.9 (m, PC_q), 133.7–133.6 (m, PC_q), 133.6–133.5 (m, *o*-CH Ph), 133.5–133.4 (m, *o*-CH Ph), 132.0 (s, *p*-CH Ph), 130.6 (s, *p*-CH Ph), 130.4 (s, CH Mes), 130.0–129.9 (m, *m*-CH Ph), 128.4–128.2 (m, *m*-CH Ph), 43.0 (s, NCH_3), 31.6–31.1 (m, CH_2), 22.1 (s, CH_3 Dur), 19.4 (s, CH_3 Dur) ppm.

Anmerkung: Die Resonanz des Bor-gebundenen quartären Kohlenstoffatoms wurde nicht gefunden.

Synthese von **73**

Eine Lösung **60a** (20 mg, 15 μmol) in d_6 -Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (8 mg, 16 μmol , 1.1 eq) versetzt, wobei ein Farbumschlag von orange zu tiefem orange und die Bildung eines orangenen Niederschlags zu beobachten war. Bei dem Feststoff handelt es sich um **60a**, welcher zum Teil aus der Reaktionslösung ausfällt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht.

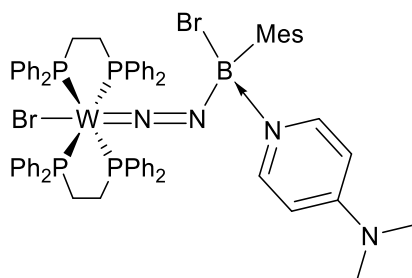
Anmerkung: Die Versuche der Isolierung mittels Fällung oder Kristallisation von 73 schlugen fehl. Das erneute Lösen des erhaltenen Feststoffs zeigte die Bildung von Zersetzungsprodukten, weshalb 73 nicht analysenrein isoliert werden konnte und damit keine vollständige Charakterisierung erfolgte.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 128.4 MHz): 44.0 (s br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 29.9$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 281$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 376.5 MHz): $\delta = -129.9$ (d, $J = 19$ Hz), -147.6 (s br), -162.5 (s br) ppm.

^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): $\delta = 7.41$ (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.06–6.98 (m, 20H, *o*-CH Ph + *m*-CH Ph + *p*-CH Ph), 6.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, *m*-CH Ph) 6.79 (s, 2H, CH Mes), 2.80–2.64 (m, 4H, CH_2), 2.51–2.36 (m, 4H, CH_2), 2.17–2.10 (s br, FWHM = 6.6 Hz, 9H, CH_3) ppm.

Synthese von **76**

Eine Lösung von **60a** (27 mg, 20 μmol) in Benzol (1 mL) wurde bei Raumtemperatur mit DMAP (2.5 mg, 20 μmol) umgesetzt, wobei ein Farbumschlag von orange zu grün-braun zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 20 min wurde die Lösung mit Pentan (2 mL) versetzt, wobei ein hellgrüner Niederschlag entstand. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Pentan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **76** in 75 % Ausbeute (22 mg, 15 μmol) zu erhalten.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 128.4 MHz): nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 36.6$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 287$) ppm.

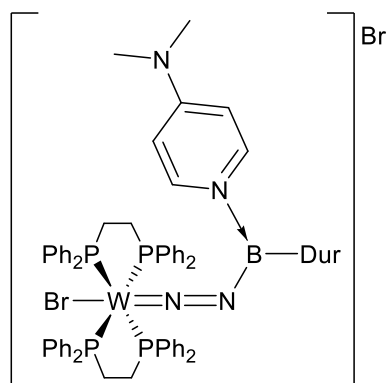
^1H -NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz): 7.83 (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.36–7.32 (m, 6H, *p*-CH Ph + CH DMAP), 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.06 (s br, 8H, *o*-CH Ph), 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.87–6.81 (m, 10H, *m*-CH Ph + CH DMAP), 6.55 (s, 2H, CH Mes), 3.29 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.89–2.76 (m, 4H, CH_2), 2.49–2.34 (m, 4H, CH_2), 2.15 (s, 3H, CH_3 Mes), 1.76 (s, 6H, CH_3 Mes) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 157.3$ (s, C_q DMAP), 140.5 (s, CH DMAP), 140.0 (s, C_q Mes), 137.6 (s, C_q Mes), 137.7–137.3 (m, PC_q), 137.2–136.8 (m, PC_q), 136.4 (BC_q)*, 135.1–135.0 (m, *o*-CH Ph), 134.3–134.2 (m, *o*-CH Ph), 131.0 (s, *p*-CH Ph), 129.0 (br s, *p*-CH Ph + *m*-CH Ph), 127.6 (s, CH Mes), 127.5–127.4 (m, *m*-CH Ph), 108.7 (s, CH DMAP), 41.9 (s, NCH_3), 34.2–33.8 (m, CH_2), 22.8 (s, CH_3 Mes), 21.3 (s, CH_3 Mes) ppm. Anmerkung: Das markierte Signal (*) ist die Resonanzen des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HMBC identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{68}\text{H}_{69}\text{BBr}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1420.68$) [%]: berechnet C 57.49, H 4.90, N 3.94; gefunden C 57.95, H 5.08, N 3.96.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1511 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 326, 380 \text{ nm}$.

Synthese von **77**

Eine Lösung **60b** (20 mg, 16 μmol) in Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit DMAP (5 mg, 41 μmol , 2.5 eq) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 6 h bei 60 °C konnten grün-braune Kristalle erhalten werden. Nach Waschen der Kristalle mit Benzol (2 x 4 mL) und Hexan (4 mL) und Trocknen unter Normalbedingungen konnte **77** (22 mg, 15 μmol , 94 %) als grün-braune Kristalle isoliert werden. Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Einkristalle hatten geeignete Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): $\delta = 24.4$ ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 202.5 MHz): $\delta = 39.7$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 286$) ppm.

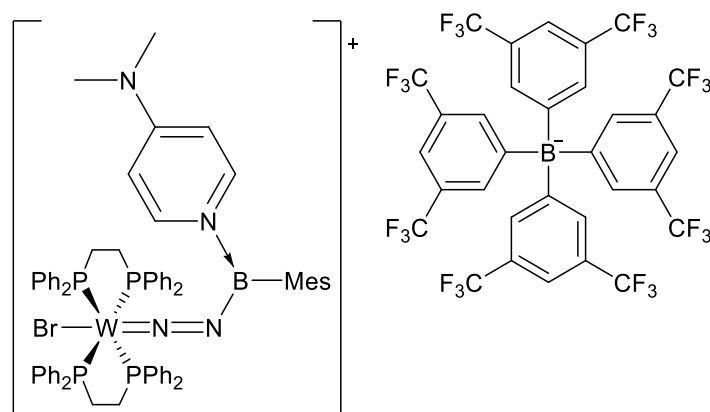
^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): 7.73–7.67 (m, 8H, *o*-CH Ph), 7.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, DMAP(CHCN)), 7.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 6.81–6.76 (m, 8H, *o*-CH Ph), 6.64 (s, 1H, CH Dur), 6.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, DMAP(NCH)), 3.28 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.93–2.78 (m, 4H, CH_2), 2.24–2.11 (m, 4H, CH_2), 1.88 (s, 6H, CH_3 Dur), 1.41 (s, 6H, CH_3 Dur) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 157.5$ (s, C_q DMAP), 142.2 (s, CH DMAP), 137.3–137.0 (m, PC_q), 136.0–135.6 (m, PC_q), 135.3 (s, C_q Dur), 135.3 (m, *o*-CH Ph), 134.1 (m, *o*-CH Ph), 133.7 (s, C_q Dur), 132.6 (BC_q)*, 132.3 (s, CH Dur), 130.6 (s, *p*-CH Ph), 129.5 (s, *p*-CH Ph), 128.6 (m, *m*-CH Ph), 127.5 (m, *m*-CH Ph), 107.4 (s, CH DMAP), 40.9 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34.4–34.1 (m, CH_2), 19.5 (s, CH_3 Dur), 19.4 (s, CH_3 Dur) ppm. Anmerkung: Das markierte Signal (*) ist die Resonanzen des Bor-gebundenen, quartären Kohlenstoffatoms und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HMBC identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{69}\text{H}_{71}\text{BBr}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{W}]$ ($M_{\text{W}} = 1434.71$) [%]: berechnet C 57.76, H 4.99 N 3.91; gefunden C 57.63, H 5.00, N 4.03.

IR (Festkörper): $\nu(\text{N-N}) = 1478 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis (DCM): $\lambda_{\text{max}} = 314$ (Schulter), 379 nm.

Synthese von **78**

Eine Lösung **60a** (20 mg, 15 μmol) in d_6 -Benzol (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (13 mg, 15 μmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag von orange zu gelb zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht.

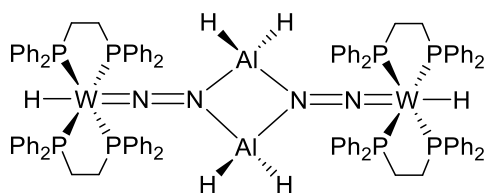
*Anmerkung: Die Versuche der Isolierung mittels Fällung oder Kristallisation von **78** schlugen fehl. Das erneute Lösen des erhaltenen Feststoffs zeigte die Bildung von Zersetzungsprodukten, weshalb **78** nicht analysenrein isoliert werden konnte und damit keine vollständige Charakterisierung erfolgte.*

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 160.5 MHz): $\delta = 31.8$ (br), -5.9 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 27.0$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 278$) ppm.

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 376.5 MHz): $\delta = -62.9$ (s) ppm.

^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): 8.41 (s br, 8H, $\text{CH BAr}^{\text{F}}_4$), 7.73 (s br, 2H, DMAP) 7.63 (s br, 4H, $\text{CH BAr}^{\text{F}}_4$), 7.09–7.03 (m, 8H, o -CH Ph), 7.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, p -CH Ph) 6.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, p -CH Ph), 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, m -CH Ph),), 6.89 (s br, 1H, CH Mes), 6.87–6.80 (m, 16H, m -CH Ph + o -CH Ph), 6.76 (s br, 1H, CH Mes), 5.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 2H, DMAP), 2.67 (s br, 3H, CH_3 Mes), 2.50–2.40 (m, 4H, CH_2), 2.37 (s br, 3H, CH_3 Mes), 2.21–2.19 (m, 3H, CH_3 Mes), 2.17–2.05 (m, 4H, CH_2), 2.03 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Synthese von **84**

Eine Lösung von **65c** (20 mg, 15 μmol) in THF (0.6 mL) wurde bei Raumtemperatur mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (4 mg, 105 μmol , 7 Äq.) umgesetzt, wobei umgehend Gasentwicklung und ein Farbumschlag von grün-braun zu rot zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wurde die Lösung filtriert und mit Hexan (2 mL) versetzt, wobei ein orangener Niederschlag entstand. Der Feststoff wurde mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft. Der Feststoff wurde mit Benzol (0.6 mL) extrahiert, filtriert und anschließend mit Hexan gefällt. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Hexan (3 x 4 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Normalbedingungen verdampft, um **84** in 80 % Ausbeute (12 mg, 6 μmol) zu erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 130.3 MHz): $\delta = 102.3$ (s br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 202.5 MHz): $\delta = 55.5$ (s, $^1J_{\text{PW}} = 297$ Hz) ppm.

^1H -NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.73$ (s br, 8H, *o*-CH Ph), 7.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 7.06 (s br, 8H, *o*-CH Ph), 6.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, *p*-CH Ph), 6.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H, *m*-CH Ph), 4.52 (s br, 2H, AlH_2), 2.66–2.52 (m, 8H, CH_2), –1.67 (quin, $J_{\text{PH}} = 28.3$ Hz, 1H, WH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 140.9$ – 140.5 (m, PC_q), 139.9– 139.6 (m, PC_q), 134.3 (m, *o*-CH Ph), 133.1 (m, *o*-CH Ph), 129.5 (m, *p*-CH Ph), 129.1 (m, *m*-CH Ph), 128.3 (*p*-CH Ph)*, 127.5 (m, *m*-CH Ph), 34.5 (m, CH_2). Anmerkung: Das markierte Signal (*) wird von der Lösungsmittelresonanz überlagert und wurde mittels ^1H - ^{13}C -HSQC identifiziert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{104}\text{H}_{102}\text{Al}_2\text{N}_4\text{P}_8\text{W}_2]$ ($M_{\text{W}} = 2077.42$) [%]: berechnet C 60.13, H 4.95, N 2.70; gefunden C 60.33, H 4.97, N 2.66.

IR (Festkörper): 1619, 1585 cm^{-1} . *Anmerkung: Laut DFT-Rechnungen handelt es sich bei den Schwingungsbanden um eine Superposition aus den Schwingungen der N–N- und W–H-Bindungen.*

UV/Vis (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 350, 390$ (Schulter) nm.

VI ANHANG

Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Verbindung	56a	56b	60a
CCDC-Nummer	2005678	-	2005679
Empirische Formel	$C_{73}H_{69.08}BBr_{3.08}N_2P_4W$	$C_{52}H_{48}BCl_3N_2P_4W$	$C_{61}H_{59}BBr_2N_2P_4W$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1538.80	1125.81	1298.46
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	114(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	13.7687(8)	11.530(2)	11.153(3)
b [Å]	14.4905(9)	12.6175(14)	12.439(3)
c [Å]	17.0889(11)	17.161(6)	21.741(5)
α [°]	90.105(2)	86.849(10)	102.526(7)
β [°]	99.241(2)	80.681(16)	95.375(6)
γ [°]	106.492(2)	76.158(12)	109.821(11)
Volumen [Å ³]	3222.7(3)	2391.7(10)	2723.7(11)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.586	1.563	1.583
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.844	2.755	3.747
F(000)	1536	1128	1296
Beugungsbereich	2.280 bis 26.022°	2.796 bis 26.369°	2.269 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	82468	62717	48867
Unabhängige Reflexe	12675	9729	10697
Minimale/maximale Transmission	0.5005/0.7454	0.6543/0.7454	0.3881/0.5054
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	12675 / 690 / 0	9729 / 599 / 357	10697 / 643 / 0
GOF von F^2	1.029	1.125	1.016
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0298, wR ² = 0.0640	R ₁ = 0.0192, wR ² = 0.0470	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0580
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0367, wR ² = 0.0674	R ₁ = 0.0201, wR ² = 0.0475	R ₁ = 0.0313, wR ² = 0.0600
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.448 / -1.270	0.791 / -0.924	0.977 / -1.524

Verbindung	60b	60c	60d
CCDC-Nummer	2005680	2005682	2005683
Empirische Formel	C ₆₂ H ₆₁ BBr ₂ N ₂ P ₄ W	C ₆₁ H ₅₉ BCl ₂ N ₂ P ₄ W	C ₆₂ H ₆₁ BCl ₂ N ₂ P ₄ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1312.48	1209.54	1223.56
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	11.1496(19)	11.066(3)	11.0966(18)
b [Å]	12.550(4)	12.402(2)	12.646(3)
c [Å]	21.525(7)	21.637(4)	21.3046(19)
α [°]	104.723(15)	102.423(16)	104.827(7)
β [°]	93.737(19)	94.77(2)	93.149(12)
γ [°]	107.980(13)	109.528(9)	107.893(9)
Volumen [Å ³]	2736.9(13)	2694.2(10)	2721.2(7)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.593	1.491	1.493
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.729	2.404	2.381
F(000)	1312	1224	1240
Beugungsbereich	2.275 bis 26.022°	1.804 bis 26.022°	1.949 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	48139	46648	91249
Unabhängige Reflexe	10781	10628	10723
Minimale/maximale Transmission	0.4755/0.6035	0.5624/0.7454	0.6001/0.6940
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	10781 / 653 / 0	10628 / 643 / 0	10723 / 653 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.072	1.057	1.137
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0313, wR ² = 0.0768	R ₁ = 0.0260, wR ² = 0.0579	R ₁ = 0.0321, wR ² = 0.0784
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0381, wR ² = 0.0823	R ₁ = 0.0302, wR ² = 0.0595	R ₁ = 0.0342, wR ² = 0.0797
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.840 / -2.757	0.797 / -0.400	3.749 / -1.996

Verbindung	61	62	65a
CCDC-Nummer	2005681	-	2005688
Empirische Formel	C ₇₁ H ₆₆ BBr ₂ FeN ₂ P ₄ W	C ₁₁₄ H ₁₀₄ B ₂ Br ₄ FeN ₄ P ₈ W ₂	C ₉₄ H ₉₄ BBrN ₂ P ₄ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1481.46	2542.58	1650.16
Temperatur [K]	103(2)	103(2)	120(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	13.298(4)	11.680(3)	20.739(3)
b [Å]	27.792(8)	13.448(3)	21.463(3)
c [Å]	17.229(5)	17.296(5)	22.878(3)
α [°]	90	77.514(7)	93.788(5)
β [°]	106.29(2)	83.138(9)	111.353(4)
γ [°]	90	69.496(7)	115.216(4)
Volumen [Å ³]	6111(3)	2481.5(11)	8279.9(19)
Z	4	1	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.610	1.701	1.324
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.576	4.249	2.001
F(000)	2964	1260	3384
Beugungsbereich	1.433 bis 26.369°	2.216 bis 26.020°	2.315 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	138763	52946	32521
Unabhängige Reflexe	12501	9775	32521
Minimale/maximale Transmission	0.4011/0.5044	0.5934/0.7454	0.3467/0.4299
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	12501 / 677 / 156	9775 / 610 / 0	32521 / 1556 / 1416
GOF von <i>F</i> ²	1.282	1.054	1.027
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0380, wR ² = 0.0899	R ₁ = 0.0279, wR ² = 0.0763	R ₁ = 0.0754, wR ² = 0.1976
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0409, wR ² = 0.0910	R ₁ = 0.0301, wR ² = 0.0778	R ₁ = 0.1061, wR ² = 0.2166
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.475 / -2.035	1.938 / -2.331	4.253 / -4.100

Verbindung	65b	65c	56b'
CCDC-Nummer	2005685	2005684	-
Empirische Formel	C ₈₀ H ₈₁ BBrN ₂ P ₄ W	C ₇₉ H ₇₆ BBrN ₂ P ₄ W	C ₅₂ H ₄₉ BCl ₄ N ₂ P ₄ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1468.91	1451.86	1162.27
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	12.5723(4)	10.436(3)	13.465(7)
b [Å]	14.8130(6)	17.414(6)	19.714(2)
c [Å]	19.7973(7)	18.404(6)	18.238(8)
α [°]	76.385(2)	80.834(11)	90
β [°]	72.690(2)	81.511(10)	90.35(3)
γ [°]	74.4340(10)	86.451(11)	90
Volumen [Å ³]	3342.0(2)	3263.1(19)	4841(3)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.460	1.478	1.595
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.469	2.528	2.778
F(000)	1498	1476	2328
Beugungsbereich	2.410 bis 26.021°	1.132 bis 26.022°	2.140 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	87552	26075	42874
Unabhängige Reflexe	13169	12467	9520
Minimale/maximale Transmission	0.6767/0.7454	0.6106/0.7454	0.6280/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	13169 / 794 / 0	12467 / 736 / 126	9520 / 577 / 72
GOF von <i>F</i> ²	1.020	0.938	1.076
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0229, wR ² = 0.0461	R ₁ = 0.0567, wR ² = 0.1121	R ₁ = 0.0456, wR ² = 0.1161
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0478	R ₁ = 0.0994, wR ² = 0.1283	R ₁ = 0.0555, wR ² = 0.1219
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.580 / -0.440	2.694 / -2.437	2.383 / -2.031

Verbindung	60c'	69	71a
CCDC-Nummer	-	-	2005687
Empirische Formel	C ₆₈ H ₆₈ BCl ₃ N ₂ P ₄ W	C ₆₁ H ₅₉ BBrClN ₂ P ₄ W	C ₆₄ H ₆₂ BBrF ₆ N ₂ O ₆ P ₄ S ₂ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1338.13	1254.00	1531.72
Temperatur [K]	100(2)	102(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	16.251(11)	11.071(2)	15.7694(6)
b [Å]	19.087(12)	12.440(2)	17.1605(6)
c [Å]	23.700(16)	21.754(4)	17.3677(6)
α [°]	109.50(3)	102.275(13)	111.7390(10)
β [°]	93.97(4)	95.086(10)	91.9450(10)
γ [°]	94.58(4)	109.552(9)	105.6570(10)
Volumen [Å ³]	6871(8)	2716.9(9)	4156.3(3)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.294	1.533	1.224
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.929	3.070	2.051
F(000)	2720	1260	1536
Beugungsbereich	2.117 bis 26.022°	2.255 bis 26.021°	2.179 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	88704	63289	148899
Unabhängige Reflexe	27045	10700	16391
Minimale/maximale Transmission	0.6213/0.7454	0.6753/0.7454	0.6377/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	27045 / 1361 / 45	10700 / 643 / 0	16391 / 788 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.021	1.033	1.037
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0350, wR ² = 0.0768	R ₁ = 0.0338, wR ² = 0.0583	R ₁ = 0.0376, wR ² = 0.0842
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0556, wR ² = 0.0847	R ₁ = 0.0483, wR ² = 0.0632	R ₁ = 0.0505, wR ² = 0.0902
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.430 / -1.219	0.695 / -0.925	2.255 / -1.003

Verbindung	71b	77	84
CCDC-Nummer	-	2005686	-
Empirische Formel	C ₇₂ H ₇₂ BBrF ₆ N ₂ O ₆ P ₄ S ₂ W	C ₆₉ H ₇₁ BBr ₂ N ₄ P ₄ W	C ₁₁₆ H ₁₁₄ Al ₂ N ₄ P ₈ W ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1637.88	1434.65	2233.53
Temperatur [K]	100(2)	101(4)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	12.769(3)	21.3271(6)	12.92630(14)
b [Å]	29.840(7)	22.4443(4)	13.86776(14)
c [Å]	18.374(4)	25.8929(5)	14.26187(15)
α [°]	90	90.0	81.6018(9)
β [°]	101.29(2)	90.204(2)	80.9989(9)
γ [°]	90	90.0	86.2547(9)
Volumen [Å ³]	6866(3)	12394.1(5)	2495.64(5)
Z	4	8	1.00
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.585	1.538	1.485
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.489	3.302	2.501
F(000)	3304	5776	1132
Beugungsbereich	2.260 bis 26.022°	1.8147 bis 26.022°	1.9340 bis 33.749°
Gesammelte Reflexe	86658	47920	101290
Unabhängige Reflexe	13511	12070	18064
Minimale/maximale Transmission	0.6336/0.7454	0.88660/1.00000	0.405/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	13511 / 862 / 292	12070 / 737 / 0	18064 / 598 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.049	1.176	1.028
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0491, wR ² = 0.1153	R ₁ = 0.0357, wR ² = 0.0799	R ₁ = 0.0338, wR ² = 0.0668
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0637, wR ² = 0.1246	R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.0815	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.0694
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.076 / -1.964	1.443 / -0.919	2.153 / -0.808

VII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, De Gruyter, Berlin, **2008**.
- [2] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041-4062.
- [3] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983-3012.
- [4] M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. Kornuc, D. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1653-1659.
- [5] J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553-560.
- [6] J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677-1682.
- [7] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696-1700.
- [8] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974-977.
- [9] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940-940.
- [10] H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessman, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **1997**, *387*, 370-376.
- [11] F. A. Tezcan, J. T. Kaiser, D. Mustafi, M. Y. Walton, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2005**, *309*, 1377-1380.
- [12] H.-P. Jia, E. A. Quadrelli, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 547-564.
- [13] M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1061-1076.
- [14] A. Shilov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 2555-2562.
- [15] M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9* **1998**, 1-1951.
- [16] F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341-378.
- [17] F. Haber, G. Van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *43*, 111-115.
- [18] F. Haber, G. Van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *47*, 42-44.
- [19] DE252275, *Synthesis of ammonia from the elements*, **1909**, BASF.
- [20] Y. Nishibayashi, *Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity*, Wiley, Weinheim, **2019**.
- [21] G. Ertl, M. Weiss, S. B. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 391-394.

- [22] G. Ertl, *Catal. Rev.* **1980**, *21*, 201-223.
- [23] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas, G. Ertl, *Nature* **1985**, *315*, 311-313.
- [24] G. Ertl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1219-1227; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258-1266.
- [25] G. A. Somorjai, N. Materer, *Top. Catal.* **1994**, *1*, 215-231.
- [26] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12723-12726; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12955-12959.
- [27] G. Ertl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524-3535; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578-3590.
- [28] F. Haber, *Naturwissenschaften* **1922**, *10*, 1041-1049.
- [29] N. Nortman, *Haber-Bosch power consumption slashed*, <https://www.chemistryworld.com/news/haber-bosch-power-consumption-slashed/5544.article>, **01.12.2020**, 12:25 Uhr.
- [30] G. Haight, R. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 743-744.
- [31] M. E. Vol'pin, V. B. Shur, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1964**, *156*, 1102-1104.
- [32] M. Vol'Pin, V. Shur, *Nature* **1966**, *209*, 1236-1236.
- [33] A. D. Allen, C. W. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621-622.
- [34] C. V. Senoff, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 368.
- [35] F. Bottomley, S. Nyburg, *Chem. Commun.* **1966**, 897-898.
- [36] A. Yamamoto, S. Kitazume, L. Pu, S. Ikeda, *Chem. Commun.* **1967**, 79-80.
- [37] A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 700.
- [38] A. Sacco, M. Rossi, *Chem. Commun.* **1967**, 316-316.
- [39] J. H. Enemark, B. R. Davis, J. McGinnety, J. A. Ibers, *Chem. Commun.* **1968**, 96-97.
- [40] B. R. Davis, N. C. Payne, J. C. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1240-1241.
- [41] D. E. Harrison, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5706-5707.
- [42] D. Harrison, E. Weissberger, H. Taube, *Science* **1968**, *159*, 320-322.
- [43] D. Sellmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1974**, *13*, 639-649; *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 692-702.
- [44] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210-221.
- [45] J. Chatt, L. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.

- [46] J. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C79.
- [47] A. Allen, R. Harris, B. Loescher, J. Stevens, R. Whiteley, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 11-20.
- [48] K. I. Goldberg, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3863-3868.
- [49] H.-J. Himmel, M. Reiher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6264-6288; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6412-6437.
- [50] T. Yamabe, K. Hori, T. Minato, K. Fukui, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2154-2159.
- [51] N. Hazari, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044-4056.
- [52] K. F. Purcell, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 540-542.
- [53] M. Hidai, Y. Mizobe, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 358-374.
- [54] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385-401.
- [55] S. Kim, F. Loose, P. J. Chirik, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5637-5681.
- [56] C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3518-3529.
- [57] G. Ozin, A. V. Voet, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 637-640.
- [58] M. J. Gynane, J. Jeffery, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, *14*, 34-36.
- [59] D. V. Fomitchev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 532-533.
- [60] D. Schaniel, T. Woike, B. Delley, C. Boskovic, H.-U. Güdel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5531-5538.
- [61] J. N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2560-2562.
- [62] B. Bell, J. Chatt, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 842.
- [63] C. Hu, W. C. Hodgeman, D. W. Bennett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1621-1626.
- [64] B. Peigne, G. Aullon, *Acta Crystallogr. Sec. B* **2015**, *71*, 369-386.
- [65] G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861-3878.
- [66] M. Scheer, J. Müller, M. Schiffer, G. Baum, R. Winter, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1252-1257.
- [67] I. Treitel, M. Flood, R. Marsh, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6512-6513.
- [68] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 341-357.
- [69] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877-6879.
- [70] Y. Morino, T. Iijima, Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 46-48.
- [71] M. D. Fryzuk, T. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8185-8186.

- [72] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, B. O. Patrick, A. Albinati, S. A. Mason, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960-3973.
- [73] D. H. Gregory, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 301-345.
- [74] L. Ouvrard, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1892**, *114*, 120-121.
- [75] R. Brill, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1927**, *65*, 94-99.
- [76] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1935**, *41*, 102-107.
- [77] K. Janda, L. Bernstein, J. Steed, S. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8074-8079.
- [78] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 295-296; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 303.
- [79] M. Winkler, W. Sander, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6357-6367.
- [80] J. Jin, G. Wang, M. Zhou, D. M. Andrada, M. Hermann, G. Frenking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2078-2082.
- [81] K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15151-15159.
- [82] C. Tang, Q. Liang, A. R. Jupp, T. C. Johnstone, R. C. Neu, D. Song, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 16588-16592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16815-16819.
- [83] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.
- [84] M. Hidai, Y. Mizobe, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 227-241.
- [85] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 379-409.
- [86] J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 53-94.
- [87] H. Bortels, *Archiv für Mikrobiologie* **1930**, *1*, 333-342.
- [88] J. Chatt, *J. Less Common Met.* **1974**, *36*, 429-435.
- [89] B. E. Smith, *J. Less Common Met.* **1977**, *54*, 465-475.
- [90] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 39-40.
- [91] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1520-1524.
- [92] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C45-C47.
- [93] J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1010-1011.
- [94] J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074-2082.

-
- [95] G. A. Heath, R. Mason, K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 259-260.
- [96] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *6*, 1852-1860.
- [97] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *6*, 2139-2142.
- [98] A. Galindo, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1815-1816.
- [99] A. Galindo, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, M. Hughes, J. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *19*, 283-288.
- [100] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *13*, 517-518.
- [101] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 983-984.
- [102] M. J. Dilworth, R. R. Eady, *Biochem. J.* **1991**, *277*, 465-468.
- [103] M. J. Chalkley, M. W. Drover, J. C. Peters, *Chem Rev* **2020**, *120*, 5582-5636.
- [104] U. Gogoi, A. K. Guha, A. K. Phukan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11077-11089.
- [105] D. Lukoyanov, S. A. Dikanov, Z.-Y. Yang, B. M. Barney, R. I. Samoilova, K. V. Narasimhulu, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11655-11664.
- [106] B. M. Barney, D. Lukoyanov, T.-C. Yang, D. R. Dean, B. M. Hoffman, L. C. Seefeldt, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 17113-17118.
- [107] B. M. Barney, J. McClead, D. Lukoyanov, M. Laryukhin, T.-C. Yang, D. R. Dean, B. M. Hoffman, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **2007**, *46*, 6784-6794.
- [108] B. M. Barney, M. Laryukhin, R. Y. Igarashi, H.-I. Lee, P. C. Dos Santos, T.-C. Yang, B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **2005**, *44*, 8030-8037.
- [109] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76-78.
- [110] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252-6253.
- [111] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796-813.
- [112] R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512-5522; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5594-5605.
- [113] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639-5642; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783-5787.
- [114] S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3634-3650.
- [115] S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7934-7934.
-

- [116] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103-1117.
- [117] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955-962.
- [118] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120-125.
- [119] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719-9731.
- [120] H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, A. Sasada, K. Yoshizawa, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3737.
- [121] Y.-H. Tian, A. W. Pierpont, E. R. Batista, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4177-4183.
- [122] H. Tanaka, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987-995.
- [123] K. Arashiba, A. Eizawa, H. Tanaka, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111-1118.
- [124] Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, *568*, 536-540.
- [125] M. Szostak, N. J. Fazakerley, D. Parmar, D. J. Procter, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5959-6039.
- [126] T. Spatzal, K. A. Perez, O. Einsle, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2014**, *345*, 1620-1623.
- [127] D. Sippel, M. Rohde, J. Netzer, C. Trncik, J. Gies, K. Grunau, I. Djurdjevic, L. Decamps, S. L. Andrade, O. Einsle, *Science* **2018**, *359*, 1484-1489.
- [128] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063-2067; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2111-2115.
- [129] Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558-565.
- [130] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105-1115.
- [131] M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118-18121.
- [132] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84-87.
- [133] T. M. Buscagan, P. H. Oyala, J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 6921-6926; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7025-7030.
- [134] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5341-5350.
- [135] N. P. Mankad, P. Müller, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4083-4085.
- [136] N. B. Thompson, P. H. Oyala, H. T. Dong, M. J. Chalkley, J. Zhao, E. E. Alp, M. Hu, N. Lehnert, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3535-3549.
- [137] J. Rittle, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243-4248.

-
- [138] Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, 279, 540-542.
- [139] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, 275, 1445-1447.
- [140] H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5754-5761.
- [141] H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **2000**, 19, 3393-3403.
- [142] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, 427, 527-530.
- [143] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5694-5695.
- [144] J. Chatt, G. A. Heath, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 444-445.
- [145] K. Komori, T. Kodama, D. M. Jin, T. Takahashi, Y. Uchida, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1983**, 12, 465-466.
- [146] M. Hidai, K. Komori, T. Kodama, D. M. Jin, T. Takahashi, S. Sugiura, Y. Uchida, Y. Mizobe, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 155-167.
- [147] H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 213-220.
- [148] J. Chatt, A. A. Diamantis, G. A. Heath, N. E. Hooper, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 688-697.
- [149] M. Aresta, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 781-792.
- [150] J. Chatt, R. H. Crabtree, E. A. Jeffery, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2, 1167-1172.
- [151] J. Chatt, R. Crabtree, R. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 8, 534-534.
- [152] F. Studt, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 604-618.
- [153] J. B. Geri, J. P. Shanahan, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5952-5956.
- [154] A. Simonneau, R. Turrel, L. Vendier, M. Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 12268-12272; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 12436-12440.
- [155] H. Ishino, Y. Ishii, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 677-678.
- [156] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3709-3712; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3861-3864.
- [157] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3234-3235.
- [158] B. A. MacKay, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, 24, 3836-3841.
- [159] S. P. Semproni, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 3907-3915.
- [160] T. Takahashi, T. Kodama, A. Watakabe, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1680-1682.
-

- [161] K. Takagahara, H. Ishino, Y. Ishii, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 897-898.
- [162] H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Chem. Rec.* **2001**, 1, 349-361.
- [163] M. Hidai, Y. Mizobe, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 358-374.
- [164] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 110-114.
- [165] L. K. Holden, A. H. Mawby, D. C. Smith, R. Whyman, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 343-345.
- [166] J. Chatt, A. J. Pombeiro, R. L. Richards, G. H. Royston, K. W. Muir, R. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 708-709.
- [167] J. Chatt, C. M. Elson, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 165-169.
- [168] T. Tatsumi, M. Hidai, Y. Uchida, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2530-2534.
- [169] N. A. Buang, D. L. Hughes, N. Kashef, R. L. Richards, A. J. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C47-C50.
- [170] A. Hills, D. L. Hughes, N. Kashef, R. L. Richards, M. A. N. Lemos, A. J. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, C4-C7.
- [171] G. Nakamura, Y. Harada, C. Arita, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **1998**, 17, 1010-1012.
- [172] H. Seino, C. Arita, D. Nonokawa, G. Nakamura, Y. Harada, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, 18, 4165-4173.
- [173] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2778-2781; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2881-2884.
- [174] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, 22, 3339-3341.
- [175] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 6512-6516; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6674-6678.
- [176] A. Hellman, E. J. Baerends, M. Biczysko, T. Bligaard, C. H. Christensen, D. C. Clary, S. Dahl, R. van Harreveld, K. Honkala, H. Jonsson, G. J. Kroes, M. Luppi, U. Manthe, J. K. Nørskov, R. A. Olsen, J. Rossmeisl, E. Skúlason, C. S. Tautermann, A. J. C. Varandas, J. K. Vincent, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17719-17735.
- [177] M. D. Walter, *Chapter Five - Recent Advances in Transition Metal-Catalyzed Dinitrogen Activation*, in: P. J. Pérez (Ed.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 65, Academic Press, **2016**, pp. 261-377.
- [178] J. Hahn, C. R. Landis, V. A. Nasluzov, K. M. Neyman, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3947-3951.
- [179] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, 268, 861-863.

-
- [180] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623-8638.
- [181] E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Hesschenbrouck, C. Rizzoli, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3907-3909; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4025-4027.
- [182] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14051-14061.
- [183] M. Sato, T. Kodama, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 239-254.
- [184] J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 33-43.
- [185] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659-1670.
- [186] N. C. Craig, I. W. Levin, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 400-407.
- [187] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [188] S. Berski, Z. Latajka, A. J. Gordon, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 89-96.
- [189] A. Coffinet, D. Specklin, L. Vendier, M. Etienne, A. Simonneau, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14300-14303.
- [190] A. Simonneau, M. Etienne, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12458-12463.
- [191] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962-975.
- [192] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1345.
- [193] G. t. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931-967.
- [194] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270-274.
- [195] I. Mayer, *International journal of quantum chemistry* **1984**, *26*, 151-154.
- [196] L. Zhao, M. Hermann, W. H. E. Schwarz, G. Frenking, *Nature Reviews Chemistry* **2019**, *3*, 48-63.
- [197] D. E. Over, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4643-4648.
- [198] A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, *Acta Crystallogr. Sec. E* **2003**, *59*, m602-m604.
- [199] K. D. Schramm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3287-3293.
- [200] M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5149-5158.
- [201] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671-1682.
-

- [202] T. Takahashi, Y. Mizobe, M. Sato, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7461-7467.
- [203] J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, H. Neukomm, C. J. Pickett, D. A. Rankin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1024-1025.
- [204] W. Hussain, G. J. Leigh, H. Modh-Ali, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1473-1477.
- [205] J. Bultitude, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1748-1750.
- [206] S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-R. Hamon, C. Manzur, D. Carrillo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1229-1240.
- [207] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11800-11811.
- [208] L. Banford, G. Coates, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3564-3568.
- [209] M. Lappert, G. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 602-603.
- [210] C. Makosky, G. Galloway, G. Ryschkewitsch, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1972-1974.
- [211] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, *23*, 4503-4512.
- [212] M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15922-15930.
- [213] H. F. Klein, K. Ellrich, K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 888-889.
- [214] H. F. Klein, H. Koenig, S. Koppert, K. Ellrich, J. Riede, *Organometallics* **1987**, *6*, 1341-1345.
- [215] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [216] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701-2703.
- [217] W. A. Herrmann, N. Auner, U. Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 2*, Thieme Verlag, **1996**.
- [218] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2938-2940.

