

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON NIEDERVALENTEN
ALUMINIUM-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Samuel Nees

Würzburg, 2022

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON NIEDERVALENTEN ALUMINIUM-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN

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

vorgelegt von

Samuel Nees
aus Schweinfurt

Würzburg, 2022

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

12.08.2022

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. Michael Decker

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

27.10.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am:

meiner Familie

„Cool, aber geht das auch mit Bor?“

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2019 bis Mai 2022 unter Anleitung von Prof. Dr. HOLGER BRAUNSCHWEIG am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II des Instituts für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Planar Cyclopenten-4-yl Cations: Highly Delocalized π Aromatics Stabilized by Hyperconjugation**

Samuel Nees, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Alexander Hofmann, Prof. Dr. Holger Braunschweig*

Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, *59*, 18809–18815.

- **Cyclo-Dipnictadialanes**

Samuel Nees, Dr. Felipe Fantuzzi, Tim Wellnitz, Dr. Malte Fischer, Jan-Erik Siewert, Dr. James T. Goettel, Dr. Alexander Hofmann, Marcel Härterich, Prof. Dr. Holger Braunschweig*, Dr. Christian Hering-Junghans*

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, *60*, 24318–24325.

- **Isolable Phospha- and Arsaalumenes**

Dr. Malte Fischer^{||}, Samuel Nees^{||}, Dr. Thomas Kupfer, Dr. James T. Goettel, Prof. Dr. Holger Braunschweig*, Dr. Christian Hering-Junghans*

J. Am. Chem. Soc. **2021**, *143*(11), 4106–4111.

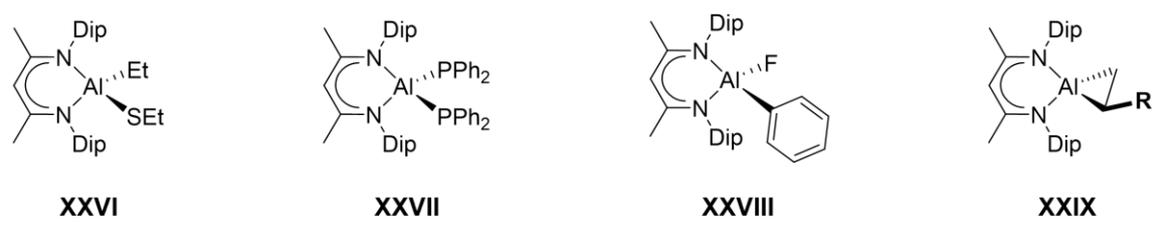
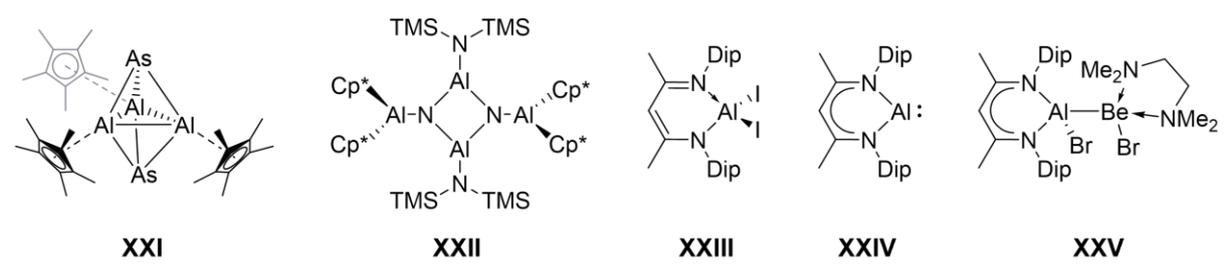
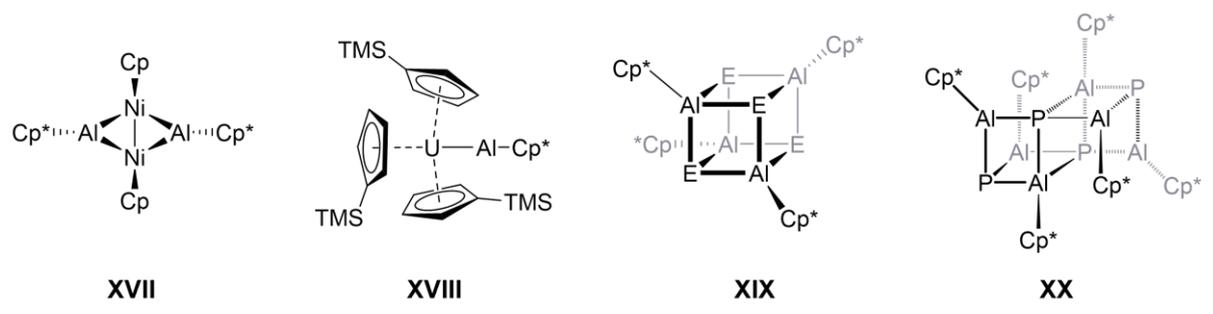
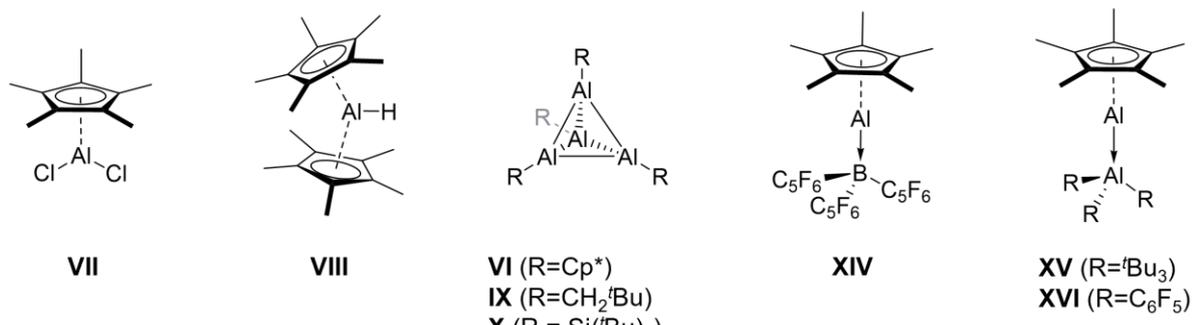
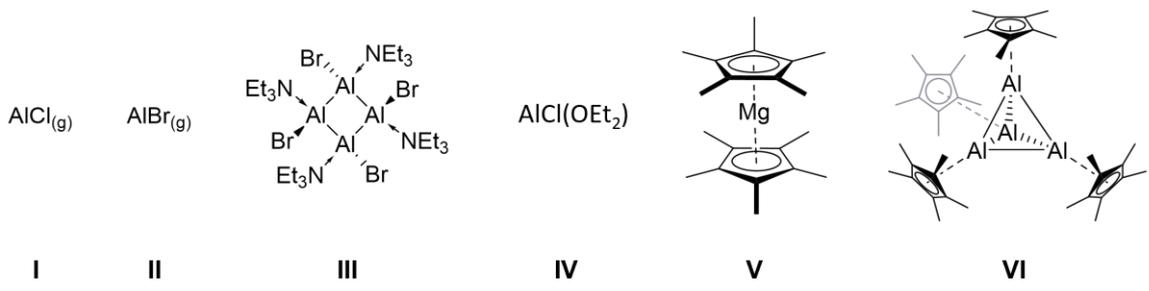
Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

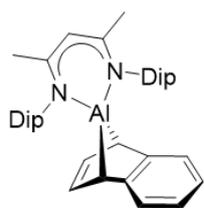
Vorbemerkung

In der ebenfalls am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Synthese und Reaktivität Cyclopentadienyl-basierender Aluminiumverbindungen“ wurde bereits über die Darstellung der Verbindungen **7** und **11** sowie deren Reaktivitäten berichtet.^[1] Aufgrund unvollständiger Charakterisierungen wurde dieses Themengebiet im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterbearbeitet und findet auch hier Erwähnung (Kapitel II 1.2).

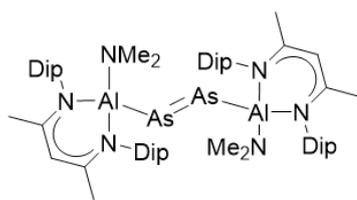
Die durchgeführten Forschungsarbeiten zu niedervalenten Aluminium-Phosphor-Verbindungen wurden in Kooperation mit der Gruppe um Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS vom Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock durchgeführt (Kapitel II 3.1-5.7). So standen die Arbeiten in einem stetigen Austausch mit Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS und die Ausarbeitung der Ergebnisse und Manuskripte erfolgte in enger Zusammenarbeit. Die Festkörperstruktur der Verbindung **30** konnte durch die Gruppe um HERING-JUNGHANS erhalten werden und wird aus Gründen der Vollständigkeit auch in dieser Arbeit beschrieben. Die Charakterisierung von Verbindung **43** erfolgte in gemeinsamer Arbeit.^[2, 3]

Übersicht aller nummerierter Verbindungen

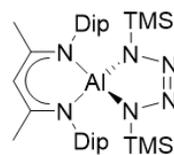




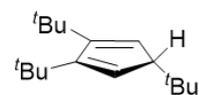
XXX



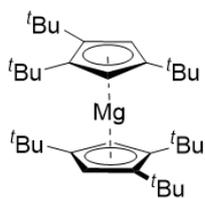
XXXI



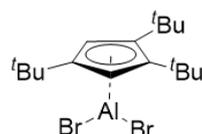
XXXII



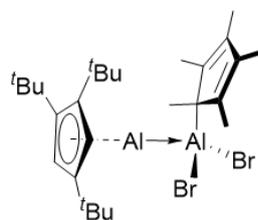
XXXIII



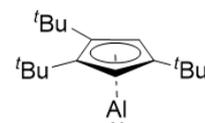
XXXIV



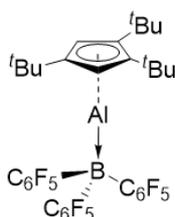
XXXV



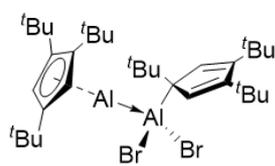
XXXVI



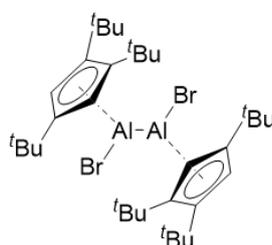
XXXVII



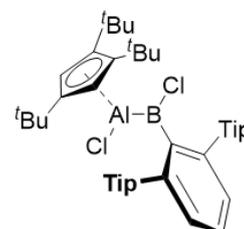
XXXVIII



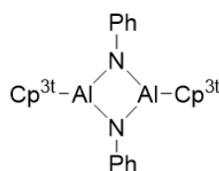
XXXIXa



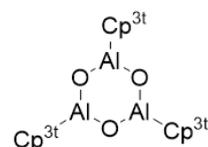
XXXIXb



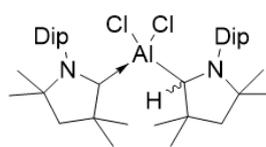
XL



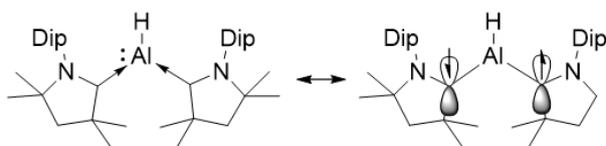
XLI



XLII

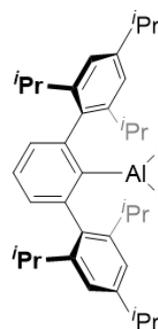


XLIII

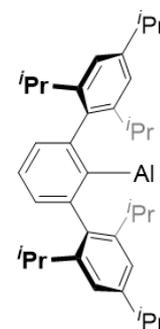


XLIVa

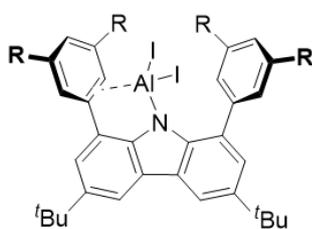
XLIVb



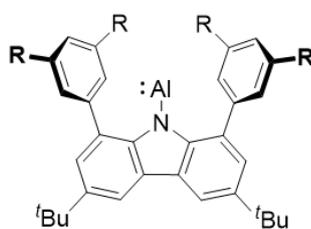
XLV



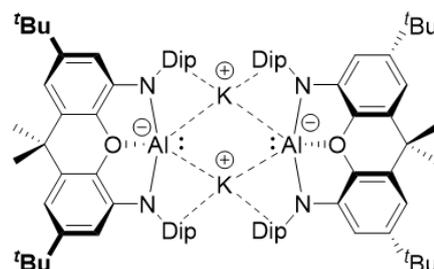
XLVI



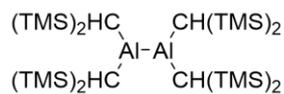
XLVII



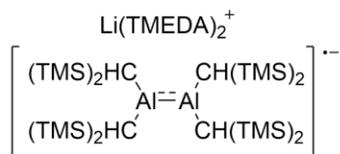
XLVIII



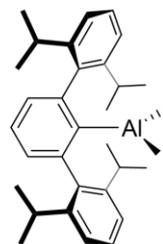
XLIX



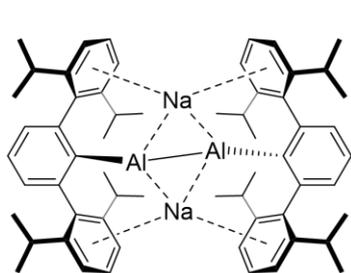
L



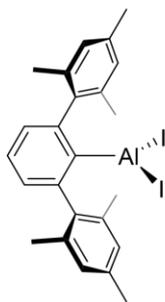
LI



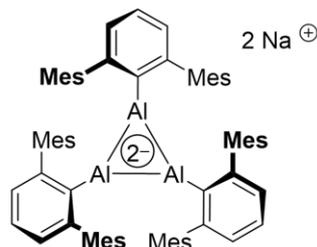
LII



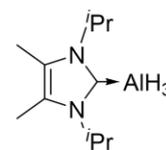
LIII



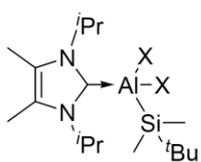
LIV



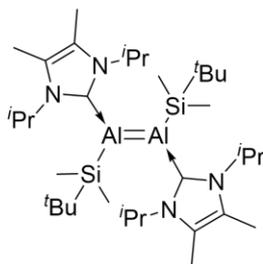
LV



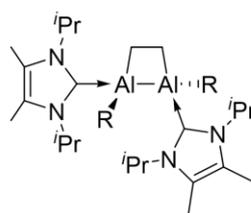
LVI



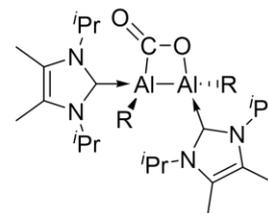
LVII



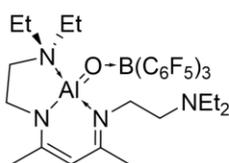
LVIII



LIX



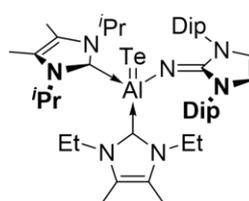
LX



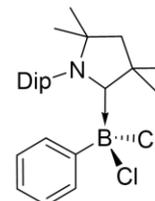
LXI



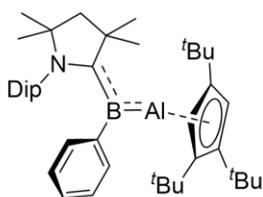
LXII



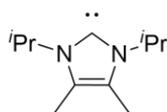
LXIII



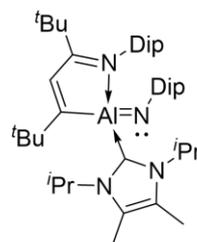
LXIV



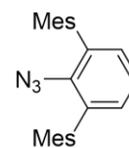
LXV



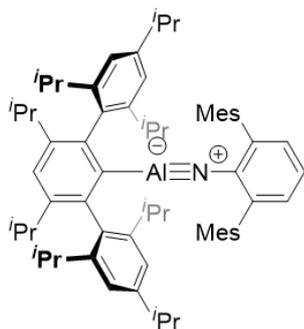
LXVI



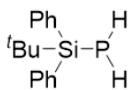
LXVII



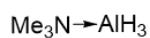
LXVIII



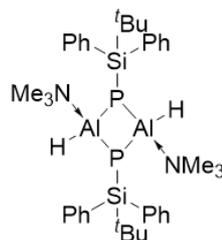
LXXIX



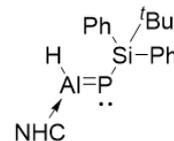
LXX



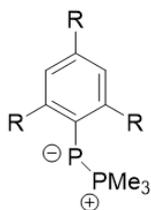
LXXI



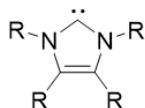
LXXII



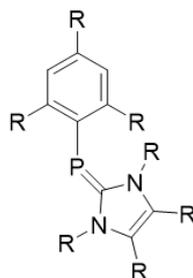
LXXIII



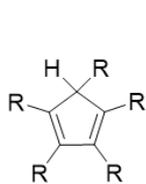
LXXIV



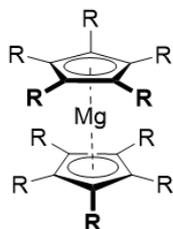
LXXV



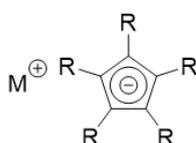
LXXVI



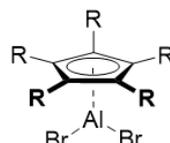
1a (R=Ph)
1b (R=Bn)



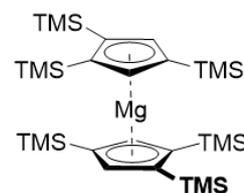
2a (R=Ph)
2b (R=Bn)



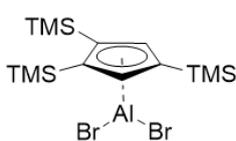
3a (R=Ph)
3b (R=Bn)



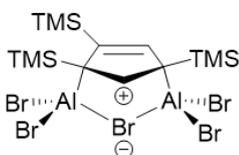
4



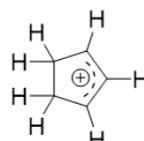
5



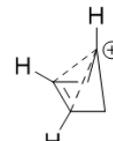
6



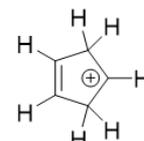
7



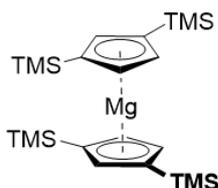
8allyl



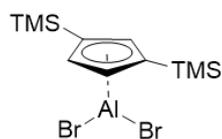
8homo



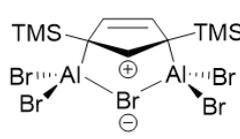
8planar



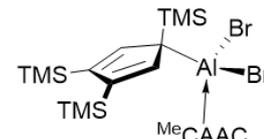
9



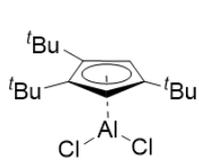
10



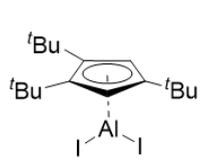
11



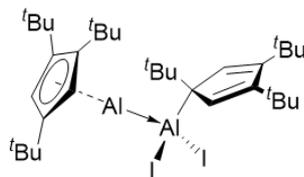
12



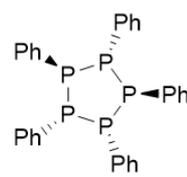
13



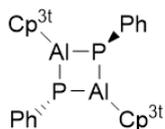
14



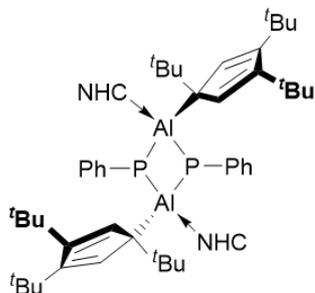
15



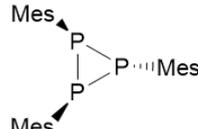
16



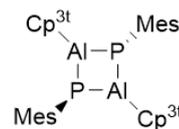
17



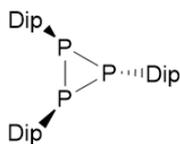
18



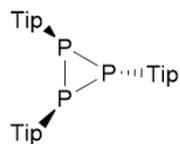
19



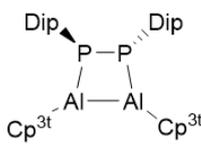
20



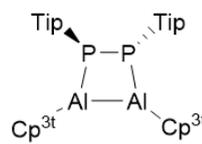
21



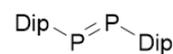
22



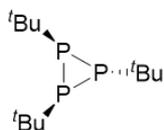
23



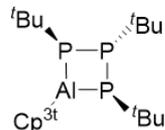
24



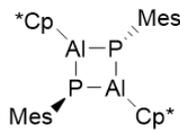
25



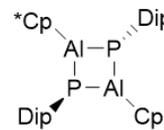
26



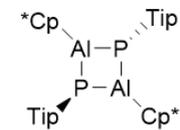
27



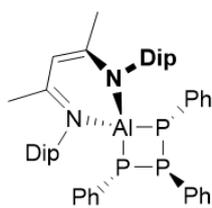
28



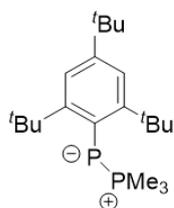
29



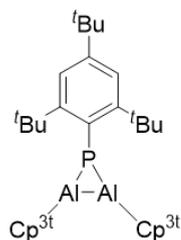
30



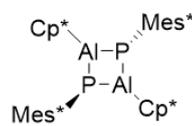
31



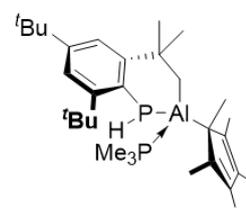
32



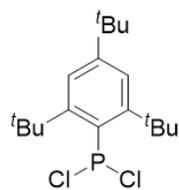
33



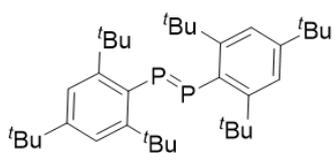
34



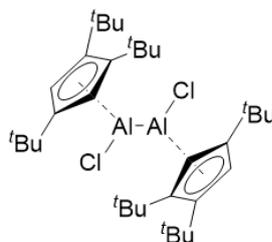
35



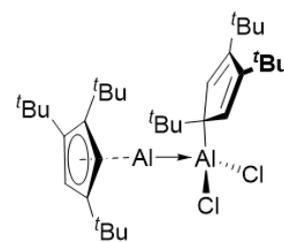
36



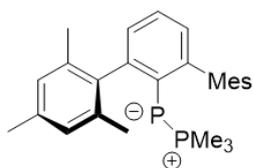
37



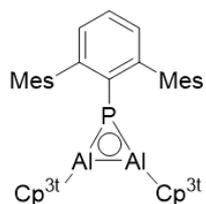
38a



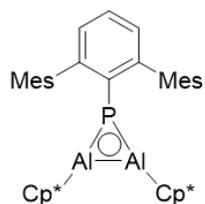
38b



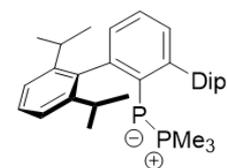
39



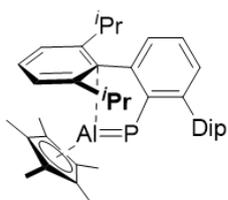
40



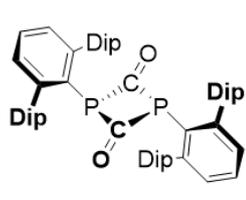
41



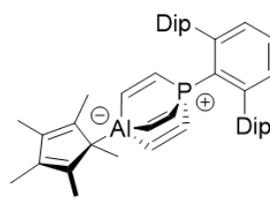
42



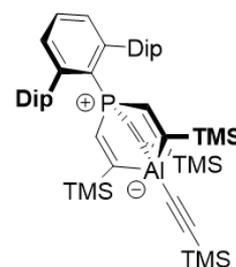
43



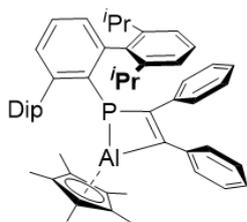
44



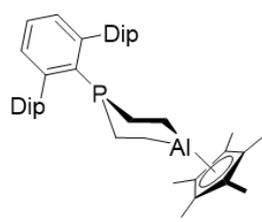
45



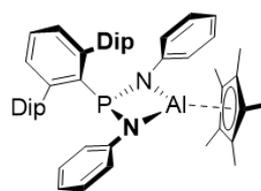
46



47



48



49

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
% _{w/w}	Gewichtsprozent
*	antibindend
Σ	Summe
°	Grad
°C	Grad Celsius
μ	verbrückend
μmol	Mikromol
¹³ C{ ¹ H}	¹ H-Breitband-entkoppelte ¹³ C-NMR-Spektren
Å	Ångström
ACID	<i>Anisotropy of Current Induced Density</i>
Ad	Adamantyl
äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
arom.	aromatisch
atm	physikalische Atmosphäre (Einheit)
BDE	Bindungsdissoziationsenthalpie
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C ₆ F ₅	Pentafluorophenyl
CAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
Ch	Chalkogen
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CIV	<i>Critical Isosurface Value</i>
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp ^{2Si}	1,3-Bis-(Trimethylsilyl)-cyclopentadien
Cp ^{2t}	1,3-Di- <i>tert</i> -butylcyclopentadien

Cp ^{3Si}	1,2,4-Tris-(Trimethylsilyl)-Cyclopentadien
Cp ^{3t}	1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadien
Cp ^R	Cyclopentadienyl-Ligand mit beliebigem Substitutionsmuster
d	Dublett (NMR)
DCDM	Dewar-Chatt-Duncanson-Modell
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
E	Energie
Et	Ethyl
<i>et. al.</i>	<i>et alii</i> (lat. und andere)
eV	Elektronenvolt
ex.	Überschuss
fl.	flüssig
FLU	<i>Aromatic Fluctuation Index</i>
FMO	<i>Frontier Molecular Orbitals</i>
g	Gramm
gef.	gefunden
GHz	Gigahertz
GOF	<i>Goodness of Fit</i>
h	Stunden
HGE	Hauptgruppenelement
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
Hz	Hertz
I	Intensität
IBO	<i>Intrinsic Bond Orbital</i>
<i>i</i> Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
<i>IMes</i>	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
<i>in situ</i>	unmittelbare weitere Umsetzung
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
I _{ring}	<i>GIAMBAGI Multicenter Index</i>
J	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
k _c	Geschwindigkeitskonstante der Koaleszenz

KC ₈	Kaliumgraphit
kcal	Kilokalorie
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
L	Liter
LB	Lewis-base
LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption Ionisation</i>
LS	Lewis-struktur
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	Metall
m	Multipllett (NMR)
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
mA	Milliampere
max	maximal
mbar	Millibar
mc-DI	<i>Multicenter Delocalization Index</i>
MCI	<i>Multicenter Index</i>
Me	Methyl
^{Me} CAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
^{Mes} Ter	Dimesitylterphenyl (2,6-Di-(2,4,6-Tri-Methylphenyl)-Terphenyl)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
N	Bindungsordnung
n, m	natürliche Zahl
NacNac	β -Diketiminat-Ligand
NaK _{2.8}	Natrium-Kalium-Legierung
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl

NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NICS	<i>Nucleus Independent Chemical Shift</i>
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NPA	<i>Natural Population Analysis</i>
NRT	<i>Natural Resonance Theory</i>
OEt ₂	Diethylether
OTs	Tosylat (<i>para</i> -Toluolsulfonsäureester)
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
Pn	Pnictogen
ppm	<i>parts per million</i>
quart	Quartett (NMR)
R	beliebiger, organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
TD	<i>time-dependent</i>
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
T _c	Koaleszenztemperatur
Ter	Terphenyl
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
TMEDA	<i>N,N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Tolyl
UV-Vis	ultraviolett-sichtbar
V	Volt
vgl.	vergleiche
VT	<i>Variable Temperature</i>
WBI	<i>WIBERG Bond Index</i>
X	beliebiges Halogen
Z	Formeleinheiten in der Zelle (Kristallographie)
z.B.	zum Beispiel
β	beta

δ	chemische Verschiebung (NMR)
ΔE	Energieunterschied
ΔG	Freie Gibbs Enthalpie
ΔG^\ddagger	Aktivierungsbarriere
ε	Extinktionskoeffizient
η	Haptizität (Ligand)
λ	Wellenlänge
μg	Mikrogramm
μM	mikromolar

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Zielsetzung der niedervalenten Hauptgruppenelement-Chemie	1
2	Aluminylene: Niedervalente Aluminium(I)-Verbindungen	4
2.1	Aluminium(I)-Subhalogenide	4
2.2	Organoaluminium(I)-Verbindungen	6
2.3	Aluminylen-Chemie seit 2019	15
3	Aluminium-Mehrfachbindungen	19
3.1	Homodinukleare Al=Al-Mehrfachbindungen	19
3.2	Heterodinukleare Al=E-Mehrfachbindungen	22
3.2.1	Aluminium-Chalkogen-Mehrfachbindungen	22
3.2.2	Aluminium-Triel-Mehrfachbindungen	23
3.2.3	Aluminium-Pnictogen-Mehrfachbindungen	24
II	Ergebnisse und Diskussion	29
1	Al-Organyle mit modifizierten Cp-Liganden	29
1.1	Einfluss des Substitutionsmusters und der Sterik	29
1.2	Einfluss der Elektronik	30
2	Verbesserung der Synthese von Cp ^{3t} Al(I)	45
3	Darstellung von Al-P-Ringsystemen ausgehend von Phosphirane	51
3.1	Cp ^{3t} -basierte Al-P-Ringsysteme	51
3.2	Cp*-basierte Al-P-Ringsysteme	63
3.3	DipNacNac-basierte Al-P-Ringsysteme	66
3.4	Quantenchemische Interpretation der Al-P-Struktur motive	68
4	Darstellung von Al-P-Ringsystemen ausgehend von Phospha-Wittig-Reagenzien	73
5	Darstellung und Reaktivität einer P=Al-Doppelbindung	83
5.1	Darstellung einer Verbindung mit Al=P-Doppelbindung (43)	83
5.2	Quantenchemische Rechnungen zur Bindungssituation in 43	85
5.3	Optische Eigenschaften von 43	86
5.4	Reaktivität von 43 gegenüber CO ₂	87
5.5	Reaktivität von Verbindung 43 gegenüber Alkinen	89
5.6	Reaktivität von 43 gegenüber Alkenen	94
5.7	Reaktivität von 43 gegenüber 1,3-dipolaren Molekülen	96
III	Zusammenfassung	99

IV	Summary.....	105
V	Experimenteller Teil.....	111
1	Allgemeines.....	111
1.1	Arbeitstechniken.....	111
1.2	Analysemethoden.....	111
1.3	Ausgangsverbindungen.....	112
2	Synthese und Charakterisierung.....	113
2.1	Al-Organyle mit modifizierten Cp-Liganden.....	113
2.2	Verbesserung der Synthese von Cp ^{3t} Al(I).....	115
2.3	Darstellung von Al-P-Ringsystemen ausgehend von Phosphiranen.....	117
2.4	Darstellung von Al-P-Ringsystemen ausgehend von Phospha-Wittig-Reagenzien.....	123
2.5	Darstellung und Reaktivität einer P=Al-Doppelbindung.....	126
3	Anhang zur Kristallstrukturanalyse.....	132
VI	Literaturverzeichnis.....	141

I Einleitung

1 Zielsetzung der niedervalenten Hauptgruppenelement-Chemie

Die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen mit homogenkatalytischer Aktivität stellt unbestritten eine der größten chemischen Errungenschaften des vergangenen Jahrhunderts dar.^[4] Derartige Katalysator-Systeme haben die organische Synthesechemie um eine Vielzahl an C–C-Kupplungsreaktionen, Alkenmetathese-Reaktionen oder enantioselektiven Epoxidierungen bereichert. Sie sind heute aus Industrie und Forschung nicht mehr weg zu denken und bilden die Basis für Kunststoffe, Kosmetika oder Medikamente. Die Namen ihrer Erfinder SUZUKI, HECK, STILLE, GRUBBS, SCHROCK oder SHARPLESS sind heute jedem Chemiker bekannt. Ihre Verdienste wurden mit mehreren Nobelpreisen gewürdigt.^[5-18]

All diese Reaktionen haben jedoch die Gemeinsamkeit, auf der Verwendung von Übergangsmetallen (Pd, Ru, Ti) zu basieren.^[12-17] Diese sind im Vergleich zu vielen Hauptblock-Elementen seltener, zum Teil toxisch und meist nicht biokompatibel.^[19, 20] Ihr Abbau findet oftmals unter ethisch fragwürdigen und umweltschädlichen Bedingungen statt.^[20, 21] Mit dem Übergang zum 21. Jahrhundert und den immer relevanteren Problemen der erschöpften Ressourcen und des Klimawandels ändert sich damit auch die Aufgabe der modernen Chemie: Die Suche nach grüneren, ökonomischeren und nachhaltigeren Alternativen zur klassischen Synthesechemie.^[19, 22] Ein aktuelles Beispiel für dieses Bestreben ist ein Teilgebiet der organischen Chemie, die Organobiokatalyse, welches im vergangenen Jahr 2021 mit dem Nobelpreis Chemie geehrt wurde.^[18, 23] Hierbei werden Übergangsmetall-Katalysatoren durch rein organische, chirale Moleküle ersetzt.^[24-26] Während sich die Organobiokatalyse im Wesentlichen auf die Elemente C, H, N, O und S beschränkt und den Fokus auf enantioselektive Verfahren setzt, widmet sich die Hauptgruppenelementchemie der Gesamtheit der p-Block Elemente und ihrer potenziellen Anwendung in synthetischen Verfahren.^[27-32]

Hauptgruppenelemente (HGE) erfüllen häufig die Anforderungen grüner Chemie und sind zudem oftmals deutlich billiger als Übergangsmetalle.^[19] Aluminium ist mit 8-Gewichtsprozent das am häufigsten vorkommende Metall in der Erdkruste. Es kann in Form von Bauxitgestein abgebaut und über das Bayer-Verfahren in Aluminiumoxid (Al_2O_3) überführt werden.^[33, 34] Hierdurch ist es ein kostengünstiges Hauptgruppenmetall, welches seit Langem breite Anwendung in der Bauindustrie, Luft-

und Raumfahrttechnik und sogar in Kosmetika findet.^[33] Beispiele für den Einsatz von Aluminium in klassischen heterogenkatalytischen Verfahren sind unter anderem die Polymerisation terminaler Alkene nach ZIEGLER-NATTA, die MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion und die OPPENAUER-Oxidation.^[19, 33, 35, 36]

Im Periodensystem der Elemente befindet sich Aluminium in der 13. Gruppe und dritten Periode. Durch die Grundzustand-Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ ist die Oxidationsstufe +III die stabilste und häufigste Konfiguration von Aluminium.^[33] Verbindungen, in denen Aluminium niedervalent in der Oxidationsstufe +I vorkommt sind deutlich seltener und waren lange Zeit lediglich als chemische Kuriositäten bekannt.^[33] Dies ist vor allem auf die Schwierigkeit zurückzuführen, das Aluminiumzentrum in derartigen Verbindungen ausreichend kinetisch zu stabilisieren und so Disproportionierungsreaktionen zu hemmen.^[33, 37-42] Trotz dieser enormen präparativen Herausforderung haben niedervalente Aluminiumverbindungen wie auch andere niedervalente HGE-Verbindungen in den vergangenen Jahrzehnten ein wachsendes Forschungsinteresse erfahren.^[43] Während den gängigen, stabilen HGE-Verbindungen die essenziellen Eigenschaften für eine Übergangsmetallanaloge, katalytische Aktivität fehlen, können niedervalente HGE-Verbindungen metallomimetisches Verhalten zeigen (Tabelle 1).^[20, 44]

Tabelle 1. Vergleich allgemeiner Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen, normalvalenten und niedervalenten HGE-Verbindungen.^[44]

Übergangsmetallkomplexe	Normalvalente HGE-Verbindungen	Niedervalente HGE-Verbindungen
<ul style="list-style-type: none"> • partiell besetzte d-Valenzorbitale 	<ul style="list-style-type: none"> • Valenz-s/p-Orbitale voll oder nicht besetzt 	<ul style="list-style-type: none"> • partiell besetzte s-/p-Valenzorbitale
<ul style="list-style-type: none"> • geringes HOMO-LUMO-Gap (oftmals farbig) 	<ul style="list-style-type: none"> • großes HOMO-LUMO-Gap (meist farblos) 	<ul style="list-style-type: none"> • geringes HOMO-LUMO-Gap (oftmals farbig)
<ul style="list-style-type: none"> • reagieren mit kleinen Molekülen (CO, H₂, C₂H₄, ...) 	<ul style="list-style-type: none"> • reagieren nicht mit kleinen Molekülen (CO, H₂, C₂H₄, ...) 	<ul style="list-style-type: none"> • reagieren mit kleinen Molekülen (CO, H₂, C₂H₄, ...)
<ul style="list-style-type: none"> • offene Koordinationsseiten 	<ul style="list-style-type: none"> • keine offenen Koordinationsseiten 	<ul style="list-style-type: none"> • offene Koordinationsseiten

Bei den niedervalenten Aluminium-Verbindungen kann allgemein zwischen a) den Aluminylenen und b) Al=E-Mehrfachbindungssystemen (E = Al, HGE) unterschieden

werden.^[45] Aluminylene der allgemeinen Formel RAl (R = monoanionischer Substituent) besitzen einen stabilen Singulett-Grundzustand.^[45] Die Kombination aus vakantem p-Orbital und nichtbindendem Elektronenpaar bewirkt einen amphiphilen Lewis-sauren und Lewis-basischen Charakter.^[45] Aufgrund dieser amphiphilen elektronischen Struktur haben Aluminylene, wie auch ihre leichteren Analoga die Borylene, das Potential, übergangsmetallähnliche σ -Hin- und π -Rückbindungssynergismen gemäß des DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modells (DCDM) mit geeigneten Substraten einzugehen (Abbildung 1).^[20, 46, 47]

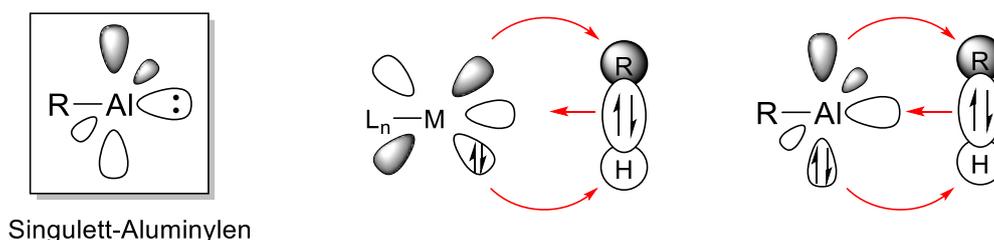


Abbildung 1. Elektronische Struktur eines freien Singulett-Aluminylen (links). Orbitalschema der R-H -Bindungsaktivierung (R = organischer Substituent) an Übergangsmetallkomplexen (Mitte) und Aluminylenen (rechts).^[20, 45, 47]

Eine ähnliche elektronische Situation findet sich auch für $\text{Al}=\text{E}$ -Mehrfachbindungssysteme. Hierbei wird die Aktivierung kleiner Moleküle wie H_2 oder CO durch die Verfügbarkeit von Elektronendichte auf der Bindungsachse in Kombination mit vakanten Orbitalen für π -Rückbindungen vom Substrat zum Aluminiumzentrum ermöglicht.^[48, 49] Beide Verbindungsklassen besitzen die in Tabelle 1 gelisteten Eigenschaften und sind damit interessante Kandidaten für mögliches metallomimetisches Verhalten.^[45]

Neben diesen Eigenschaften erleichtert außerdem der große Sprung der Kovalenzradien ($\sim 50\%$) beim Wechsel von der zweiten in die dritte Periode die Annahme von höheren Koordinationszahlen (z.B. $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$). Diese koordinative Vielfalt von Aluminium ist eine weitere wichtige Eigenschaft in Hinblick auf übergangsmetallähnliches Verhalten.^[44]

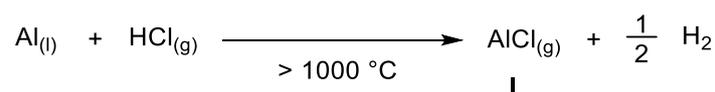
Problematisch für die Anwendung von Aluminium(I)-Verbindungen in der Katalyse ist bislang der Schritt der reduktiven Eliminierung aufgrund der erhöhten Stabilität der Oxidationsstufe +III, welche nach der oxidativen Addition resultiert.^[45] Somit besteht die aktuelle Aufgabe der Forschung insbesondere noch in der Darstellung und Reaktivitätsstudie verschiedenartiger Aluminium(I)-Spezies. Die Gesamtheit der vorher genannten Eigenschaften von niedervalenten Aluminiumspezies verdeutlicht jedoch das enorme Potential für die zukünftige Entwicklung nachhaltigerer Katalyseverfahren.^[45]

2 Aluminylene: Niedervalente Aluminium(I)-Verbindungen

2.1 Aluminium(I)-Subhalogenide

Innerhalb der 13. Gruppe des Periodensystems nehmen die Aluminiumsubhalogenide AlX ($X = Cl, Br, I$) gemeinsam mit den Galliumsubhalogeniden historisch eine Sonderstellung ein.^[50] Die schwereren Homologe wie $TlCl$ und $InCl$ mit der Oxidationsstufe $+I$ sind aufgrund des Inert-Pair-Effekts stabile Verbindungen und kommerziell erhältlich.^[51] Das leichtere, formale BX bildet hingegen eine faszinierende Vielzahl an metastabilen, polyedrischen B_nX_n -Boranstrukturen ($n = 5-9$), von denen einige im Milligramm-Maßstab isolierbar sind.^[51, 52] Im Gegensatz dazu waren Aluminium-Subhalogenide vom Typ AlX für lange Zeit nur bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken in einer Edelgasmatrix generierbar. Die ersten Untersuchungen hierzu gehen auf das Jahr 1948 durch KLEMM *et. al.* zurück und beschränkten sich aufgrund der schlechten Zugänglichkeit hauptsächlich auf spektroskopische Studien.^[53] Ursache für die synthetischen Probleme ist vor allem die hohe thermodynamische Triebkraft von $420 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ der Disproportionierungsreaktion von $Al^I Cl$ zu Al^0 und $Al^{III} Cl_3$ sowie die im Vergleich zu Bor geringere Stabilisierung bei Ausbildung boranaloger, polyedrischer Strukturen.^[54, 55]

Die erstmalige Isolierung von Aluminium(I)-Subhalogeniden erfolgte daher erst rund 40 Jahre nach den Arbeiten von KLEMM und Mitarbeitern. Im Jahr 1989 gelang es der Gruppe um SCHNÖCKEL, die Hochtemperaturspezies $AlCl$ auf einer gekühlten Metalloberfläche als tiefroten Feststoff zu kondensieren. Hierfür wurde elementares Aluminium bei einem niedrigen Druck von 10^{-5} mbar in einem Ofen auf über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Über die Metallschmelze wurde dann gasförmiger Chlorwasserstoff (HCl) geleitet, wobei sich gasförmiges $AlCl$ (**I**) bildet, welches anschließend auskondensiert werden kann. Der entstehende elementare Wasserstoff wird dabei im Hochvakuum entfernt (Schema 1).^[56]



Schema 1. Darstellung von Aluminium(I)chlorid aus elementarem Aluminium und gasförmigem Chlorwasserstoff in einer Kondensationsanlage.

Während $AlCl$ bei etwa 77 K auf der Metalloberfläche kondensiert, beginnt es bei Temperaturen über 180 K zu elementarem Aluminium und $AlCl_3$ zu disproportionieren. SCHNÖCKEL und Mitarbeitern gelang es durch weitere Arbeiten, eine metastabile $AlCl$ -

Lösung zu erhalten, indem AlCl an einer Stahlglocke mit einem Toluol/Ether-Gemisch co-kondensiert wurde. Die so erhaltene Maßlösung kann bei -30 °C gelagert werden und ermöglicht einen nasschemischen, stöchiometrischen Einsatz von AlCl.^[56] Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer derartigen Co-Kondensationsanlage (rechts) und ein Foto der Co-Kondensationsanlage der Arbeitsgruppe um BRAUNSCHWEIG im Institut für Anorganische Chemie in Würzburg (links).

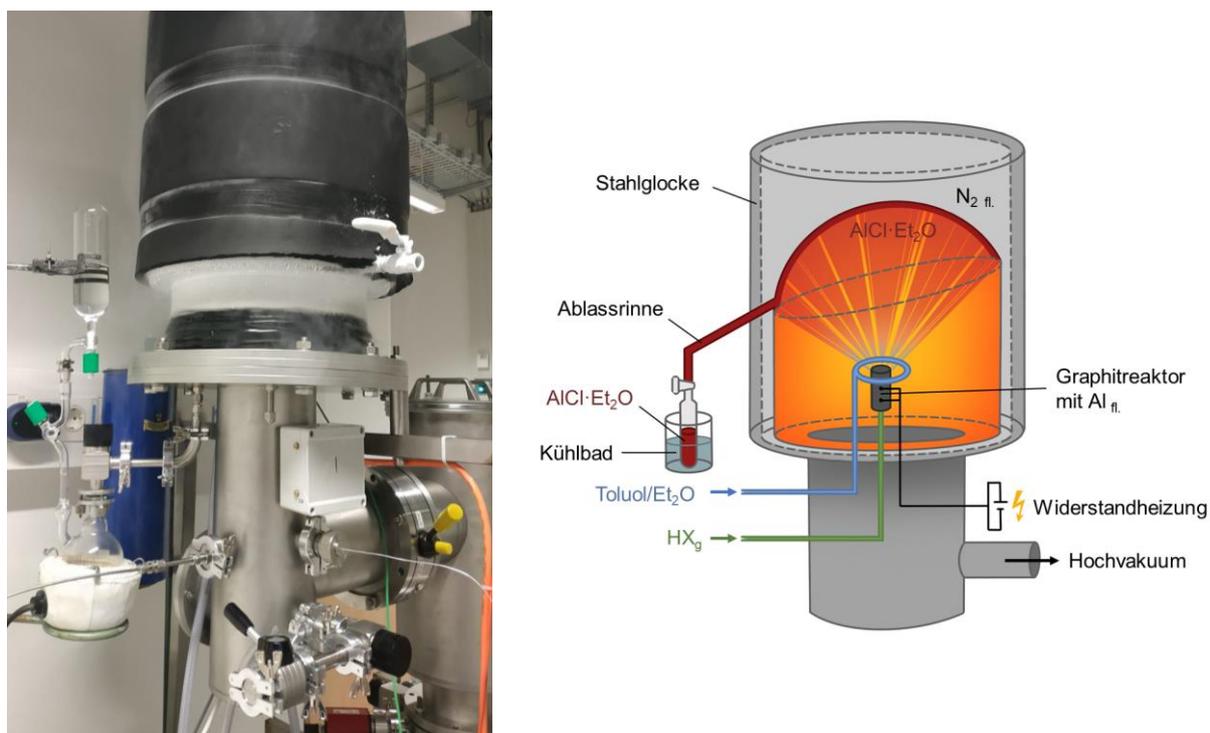
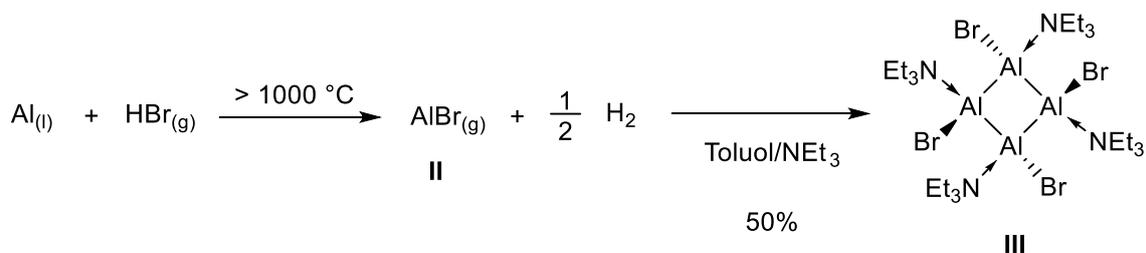


Abbildung 2. Co-Kondensationsanlage der Arbeitsgruppe BRAUNSCHWEIG am Institut für Anorganische Chemie, Würzburg (links). Schematischer Aufbau einer Co-Kondensationsanlage (rechts).

Durch Verwendung von Triethylamin als Lewis-base anstelle von Diethylether konnten SCHNÖCKEL *et. al.* erstmals eine Al(I)-Subhalogenid-Spezies als Feststoff bei Raumtemperatur erhalten und die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufklären (Schema 2).^[57]

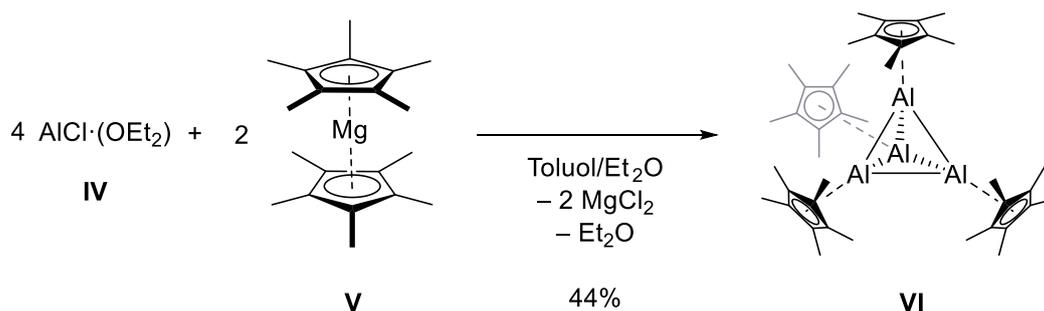


Schema 2. Darstellung von Triethylamin stabilisiertem Aluminium(I)bromid (III) (Et = Ethyl).

In **III** sind vier donorstabilisierte Al(I)-Einheiten tetramerisiert und bilden einen quadratischen Al₄-Ring, wobei sich die Halogenatome und die Donor-Moleküle in alternierender Weise anordnen. Das tetramere [AlBr(NEt₃)]₄ disproportioniert erst bei hohen Temperaturen von über 95 °C unter Ausbildung eines Al-Spiegels und Et₃N → AlBr₃.^[39]

2.2 Organoaluminium(I)-Verbindungen

Die Verwendung der Co-Kondensationstechnik ermöglichte 1991 die Darstellung der ersten molekularen und bei Raumtemperatur stabilen Organoaluminium(I)-Verbindung, was einen Meilenstein der niedervalenten Hauptgruppenelementchemie markiert. Mittels Umsetzung von AlCl(OEt₂) (**IV**) mit dem Magnesocen **V** gelang es der Gruppe um SCHNÖCKEL die Verbindung [AlCp*]₄ (Cp = Cyclopentadienyl bzw. Cp* = 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien) (**VI**) in Ausbeuten von 44% zu isolieren (Schema 3).^[58]

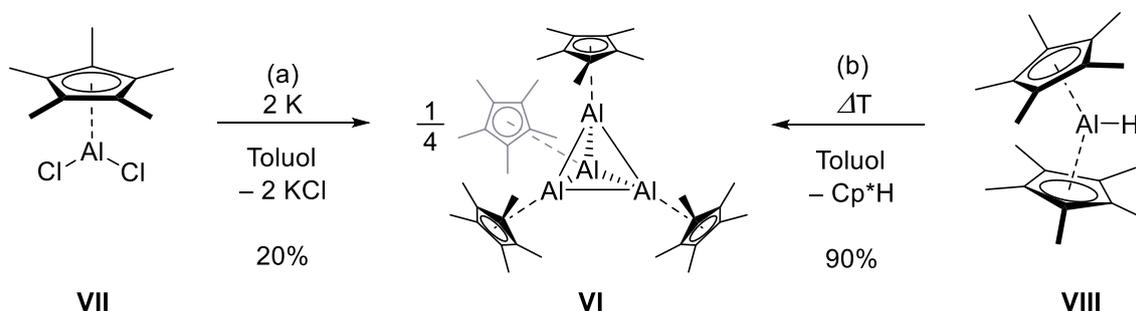


Schema 3. Darstellung von Verbindung [AlCp*]₄ (**VI**) ausgehend von Aluminium(I)chlorid-Etherat und dem Magnesocen **V**.

Durch den sterisch anspruchsvollen Cp*-Liganden wird die andernfalls hochreaktive Aluminium(I)-Spezies ausreichend kinetisch stabilisiert. Die Spitzen des zentralen Al₄-Tetraeders werden hierbei von den η⁵-koordinierenden Cp*-Liganden abgeschirmt, sodass Disproportionierungsreaktionen unterdrückt werden und Verbindung **VI** bei Raumtemperatur handhabbar ist. Für zusätzliche Stabilisierung sorgt die Ausbildung des tetraedrischen Strukturmotivs selbst, sodass **VI** sogar für mehrere Minuten Luftsauerstoff ausgesetzt werden kann, bis sich langsam eine farblose und amorphe Oxidschicht auf der Oberfläche des hellgelben Feststoffes bildet. Die Bindungssituation dieser Clusterverbindung kann durch delokalisierte Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen für die Seiten des Tetraeders beschrieben werden, wobei jedes Al(I)-Zentrum zwei Elektronen liefert. Mit einem mittleren Abstand von 2.799 Å liegen die Al-Al-

Bindungslängen in **VI** zwischen denen eines Dialans (vgl. 2.660(1) Å in $\text{Al}_2(\text{CH}(\text{TMS})_2)_4$) und dem Al–Al-Abstand in metallischem Aluminium, was den elektronenreichen Charakter von **VI** unterstreicht.^[50]

Die erste bekannte Syntheseroute von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ war aufgrund der Notwendigkeit einer speziellen Co-Kondensationsanlage herausfordernd, aufwendig und der Gruppe um SCHNÖCKEL vorbehalten. Daher konzentrierten sich die Forschungsbemühungen anderer Gruppen auf alternative Darstellungsmethoden für **VI**. ROESKY und Mitarbeiter gelang es im Jahr 1993, die Verbindung durch direkte Umsetzung von Cp^*AlCl_2 (**VII**) mit elementarem Kalium darzustellen und in moderaten Ausbeuten von 20% zu isolieren (Schema 4a).^[59]



Schema 4. Alternative Darstellung von $[\text{AlCp}^*]_4$ (**VI**) durch Reduktion mit (a) Alkalimetallen oder (b) Cp^*H -Eliminierung.

10-Jahre später wurde durch die Gruppe um GANESAMOORTHY ausgehend von Cp^*_2AlH (**VIII**) ein weiterer Zugang zu **VI** gefunden. Hierfür wurde **VIII** in Toluol auf 110 °C erhitzt, wodurch eine Cp^*H -Eliminierungsreaktion stattfindet (Schema 4b). Das Produkt **VI** fällt aufgrund der schlechten Löslichkeit aus der Reaktionslösung aus und kann in guten Ausbeuten von 90% isoliert werden.^[60]

Basierend auf den Pionierarbeiten von SCHNÖCKEL konnten verschiedene weitere tetramere Organoaluminium(I)-Verbindungen des Typs $[\text{RAl}]_4$ dargestellt werden (Abbildung 3).^[61-66]

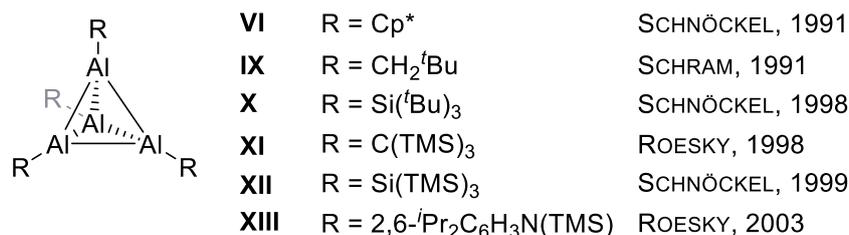
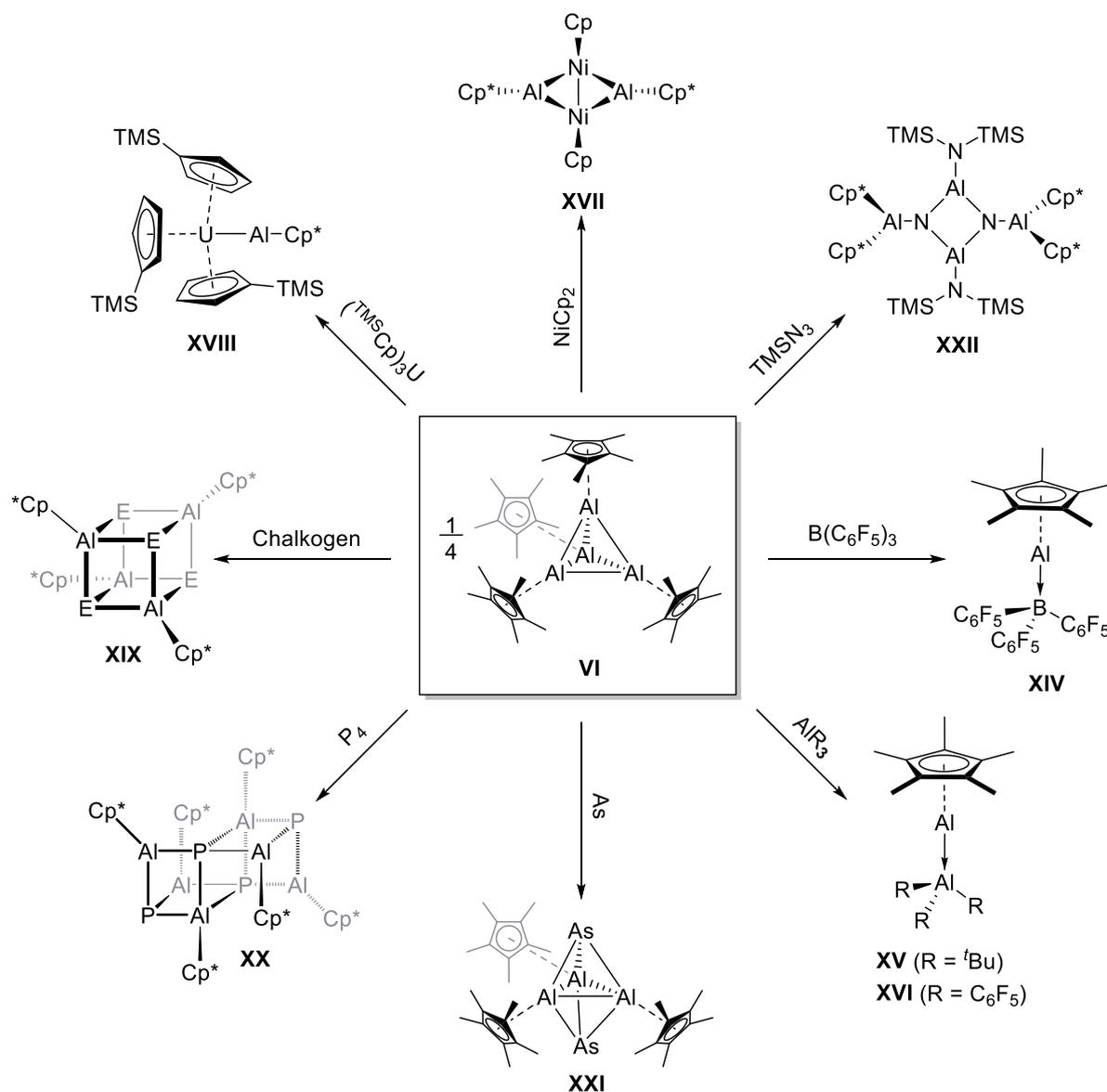


Abbildung 3. Verschiedene, literaturbekannte Aluminium(I)-Tetramere (TMS = Trimethylsilyl, ^tBu = *tert*-Butyl, $i\text{Pr}$ = *iso*-Propyl).

Die tetramere Struktur von **VI** lässt sich erst durch erhöhte Temperaturen über 60 °C aufbrechen und das Gleichgewicht zu Gunsten der monomeren, reaktiveren Spezies verschieben. Die monomere Form von **VI** Cp^*Al kann aufgrund des freien Elektronenpaares als Lewis-base beschrieben werden. Eine der gängigsten Reaktivitäten von **VI** ist daher die Bildung von Addukten mit Lewis-sauren Verbindungen (Schema 5).^[67]

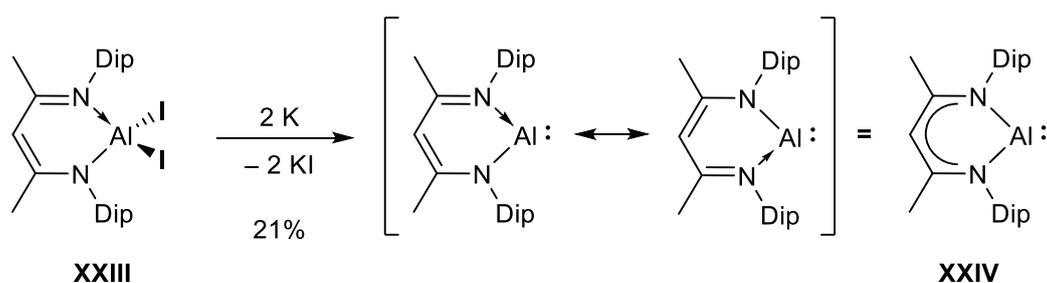


Schema 5. Reaktivität des Tetramers **VI** mit einem Actinoid-Komplex, einem Übergangsmetallkomplex, einem Azid, Lewis-säuren sowie mit Gruppe 15 und 16 Elementen.

Beispielsweise führt die Umsetzung von **VI** mit AlR_3 (R = *t*Bu, C₆F₅) oder BR_3 (R = C₆F₅) zur Ausbildung der entsprechenden $\text{Al(I)} \rightarrow \text{M(III)}$ -Addukte **XIV**, **XV** oder **XVI** (Schema 5, rechts).^[68, 69] Das monomere AlCp^* ist isolobal zu den in der Übergangsmetallchemie breit angewandten Singulett-Carben-Liganden und Kohlenstoffmonoxid CO. Daher wurden die

Donorfähigkeiten von AlCp^* als Ligand auch für diverse Übergangsmetallzentren sowie für Lanthanoid- und Actinoid-Komplexe untersucht. Hierbei zeigt sich analog zur Reaktion mit Lewis-säuren, dass AlCp^* als Lewis-basischer σ -Donorligand fungieren kann und entsprechende Komplexverbindungen wie **XVII** oder **XVIII** darstellbar sind (Schema 5, oben links).^[70, 71] Bei Umsetzungen von AlCp^* mit Elementen der Gruppen 15 und 16 werden hingegen clusterartige Verbindungen wie **XIX**, **XX** und **XXI** erhalten (Schema 5, links, unten).^[59, 72-74] Die Umsetzung mit Aziden führt zur Bildung von dimeren Iminoalanen wie **XXII** (Schema 5, rechts oben).^[66, 75]

Allerdings ist die Reaktivität von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ durch die schlechte Löslichkeit und die bei Raumtemperatur unreaktive Natur des Tetramers limitiert, sodass für die meisten Umsetzungen in Schema 5 längeres Erhitzen nötig war.^[42] Die Darstellung temperaturempfindlicher Verbindungen ausgehend von **VI** gestaltet sich damit äußerst schwierig. Daher konzentrierte sich das weitere Forschungsinteresse auf die Darstellung einer bei Raumtemperatur monomeren Al(I) -Spezies. Rund 10 Jahre nach der erfolgreichen Synthese von **VI** stellte die Gruppe um ROESKY die erste erfolgreiche Synthese und kristallographische Charakterisierung einer monomeren, bei Raumtemperatur stabilen Al(I) -Spezies vor. Hierfür wurde der sterisch anspruchsvolle, bidentate β -Diketiminat-Ligand ($\text{Dip}^{\text{NacNac}}$) eingesetzt und **XXIII** zum Aluminylen-Komplex **XXIV** reduziert (Schema 6).^[76]

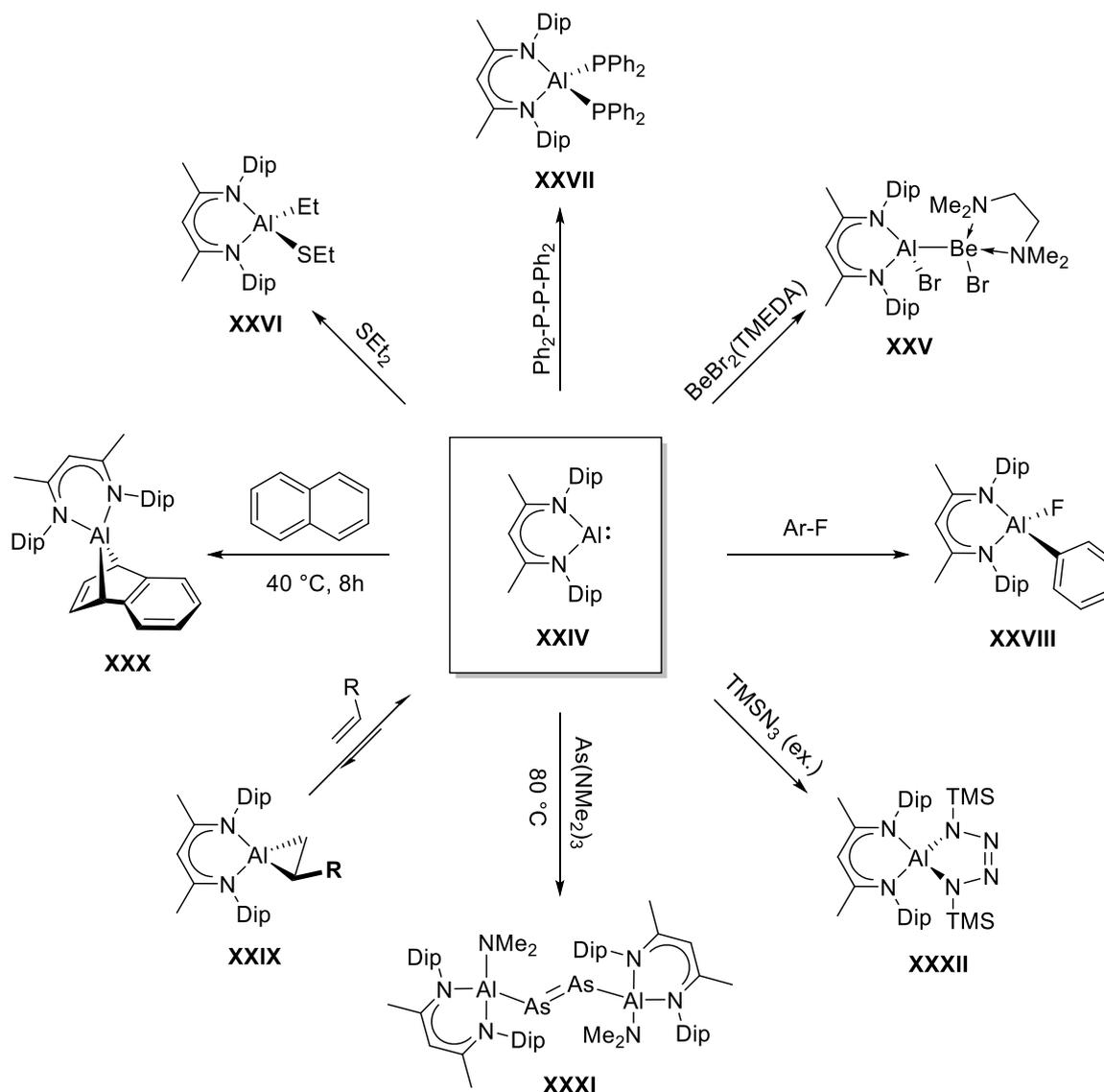


Schema 6. Darstellung der ersten monomeren Al(I) -Verbindung **XXIV** mit β -Diketiminat-Rest ausgehend von **XXIII** (Dip = 2,6-Diisopropylphenyl).

Im Gegensatz zu vergleichbaren Aluminium(III)-Systemen bildet das Aluminiumatom in **XXIV** mit dem NC_3N -Rückgrat des $\text{Dip}^{\text{NacNac}}$ -Liganden einen nahezu planaren Sechsring. Der N-Al-N -Winkel von $89.86(8)^\circ$ weist darauf hin, dass die Al-N -Bindungen durch unhybridisierte $3p$ -Orbitale des Aluminiumatoms gebildet werden und das freie Elektronenpaar sich folglich in einem besetzten sp -Hybridorbital befindet. Bemerkenswert ist, dass das Aluminiumatom in **XXIV** formal die Koordinationszahl zwei hat. Während die Koordinationszahlen drei und vier sehr häufig für Aluminium

anzutreffen sind, sind nur äußerst wenige Verbindungen von niedriger koordiniertem Aluminium bekannt.^[50]

Entsprechend seiner monomeren Natur ist **XXIV** bei Raumtemperatur um einiges reaktiver als das tetramere $[\text{AlCp}^*]_4$ und bereits unter milden Bedingungen zu einer Vielzahl von Bindungsaktivierungen in der Lage. Schema 7 zeigt eine Auswahl an Reaktivitäten ausgehend von **XXIV**.



Schema 7. Reaktivität von **XXIV** mit einer Reihe von σ -Bindungs substraten, einem Azid, Alkenen, Aromaten und einer Gruppe 15 Verbindung (Ph = Phenyl, Me = Methyl, ex. = Überschuss).

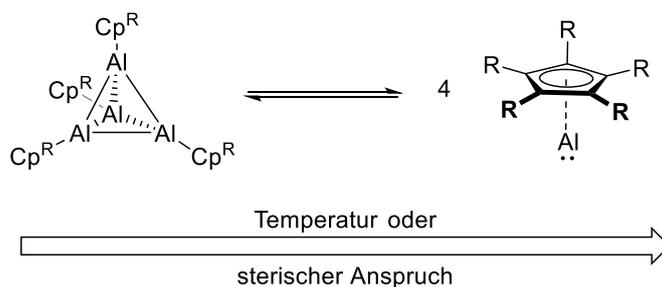
Aufgrund der flankierenden Stickstoff-Substituenten und der Isolobalität zu Singulett-Carbenen liegt der Vergleich von **XXIV** mit den weit verbreiteten *N*-heterocyclischen

Carben-Liganden (NHC) nahe. Während NHCs bei der Umsetzung mit Lewis-sauren Verbindungen wie BeBr_2 meist unter Ausbildung des entsprechenden Säure-Base-Addukts reagieren, zeigt **XXIV** jedoch den starken Hang zu oxidativen Additionsreaktionen am Aluminiumzentrum (Schema 7, rechts oben, **XXV**).^[77] Aufgrund der hohen Triebkraft für die Reoxidation des niedervalenten Al(I) zu Al(III) ist die Addition diverser σ -Bindungen die charakteristischste Reaktivität von **XXIV** und findet selbst an sehr reaktionsträgen Substraten statt. Beispiele hierfür sind unter anderem die Aktivierung von C–S-Bindungen, eine Reaktion mit allgemein hoher Relevanz für die synthetisch-chemische Industrie der Erdöl-Aufbereitung, und die Aktivierung von P–P-Bindungen (Schema 7, oben links, **XXVI** und **XXVII**).^[78] Weiterhin ist die Addition von σ -Aryl–F-Bindungen sowie die reversible Aktivierung terminaler Alkene durch **XXIV** bekannt, wobei beide Reaktionen ein immenses Potential für die Entwicklung neuer katalytischer Verfahren haben (Schema 7, Mitte rechts, **XXVIII** und Schema 7, links unten, **XXIX**).^[79, 80] Steht keine oxidativ addierbare σ -Bindung zur Verfügung, kann **XXIV** auch als Carbenoid reagieren. Dies zeigt sich beispielsweise in der [4+1]-Diels-Alder-ähnlichen Cycloaddition von **XXIV** mit aromatischen Systemen wie Naphtalin zu **XXX** und verdeutlicht wiederum die hochreaktive Natur der Verbindung (Schema 7, Mitte links).^[66, 81] Des weiteren konnte durch die Umsetzung mit $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ ein Aluminiumsubstituiertes Diarsen erhalten werden. (Schema 7, unten, **XXXI**).^[82] Die Reaktion von **XXIV** mit einem Überschuss TMS-Azid kann weiterhin zum Aufbau von Al-dotierten Heterocyclen wie dem Tetrazol **XXXII** genutzt werden, die von breitem Interesse für pharmazeutische und materialwissenschaftliche Anwendungen sind (Schema 7, rechts unten).^[33, 66, 83, 84]

Neben den hier erwähnten Reaktivitäten konnte außerdem gezeigt werden, dass auch Reaktionsprodukte der Umsetzungen von **XXIV** in der Lage sind, kleine Moleküle wie CO oder CO_2 zu aktivieren. Insgesamt belegt **XXIV** damit das große Potential von Aluminylenen im Allgemeinen für die Aktivierung kleiner Moleküle und liefert einen Ausblick auf potentielle katalytische Anwendungen.^[33, 85] Daher konzentrierten sich nachfolgende Forschungsbemühungen auf die Synthese weiterer monomerer Aluminylene. Aufbauend auf der Darstellung der tetrameren Verbindung $[\text{AlCp}^*]_4$ gab es zahlreiche Versuche, eine entsprechende monomere, Cp-basierte Aluminium(I)-Spezies zu synthetisieren. Die Gruppe um SCHNÖCKEL versuchte bereits hierfür, den sterischen Anspruch am Cp-Liganden zu erhöhen und so das Gleichgewicht zwischen monomerer

und tetramerer Spezies bei Raumtemperatur zugunsten des Monomers zu manipulieren. Die chemische Verschiebung der Resonanz im ^{27}Al -NMR-Spektrum (*Nuclear Magnetic Resonance*) ermöglicht hierbei eine zuverlässige Bestimmung des Aggregationsgrads in Lösung.^[86] Monomere Aluminium(I)-Spezies liegen im Vergleich zu den Tetrameren hochfeldverschoben bei circa -150 ppm (*Variable Temperature* (VT)-NMR-Spektrum von Verbindung $[\text{AlCp}^*]_4$ **VI** bei 333 K, vgl. $\delta([\text{AlCp}^*]_4, 298 \text{ K}) = -80.8$ ppm).^[87, 88] Tabelle 2 zeigt die verschiedenen NMR-spektroskopischen Befunde für die meist durch Salzmetathese von Aluminiumsubhalogeniden mit dem jeweiligen Cp-Salz erhaltenen Spezies durch SCHNÖCKEL *et. al.*^[88, 89] Die gefundenen chemischen Verschiebungen zeigen, dass mit erhöhtem sterischem Anspruch, beispielsweise durch *Isopropyl*-Gruppen am Cp-Liganden, eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zum Monomer möglich ist. Bis dato angestellte Untersuchungen beschränkten sich jedoch auf die *in situ* Reaktion ohne nachfolgende Isolierung der Spezies.

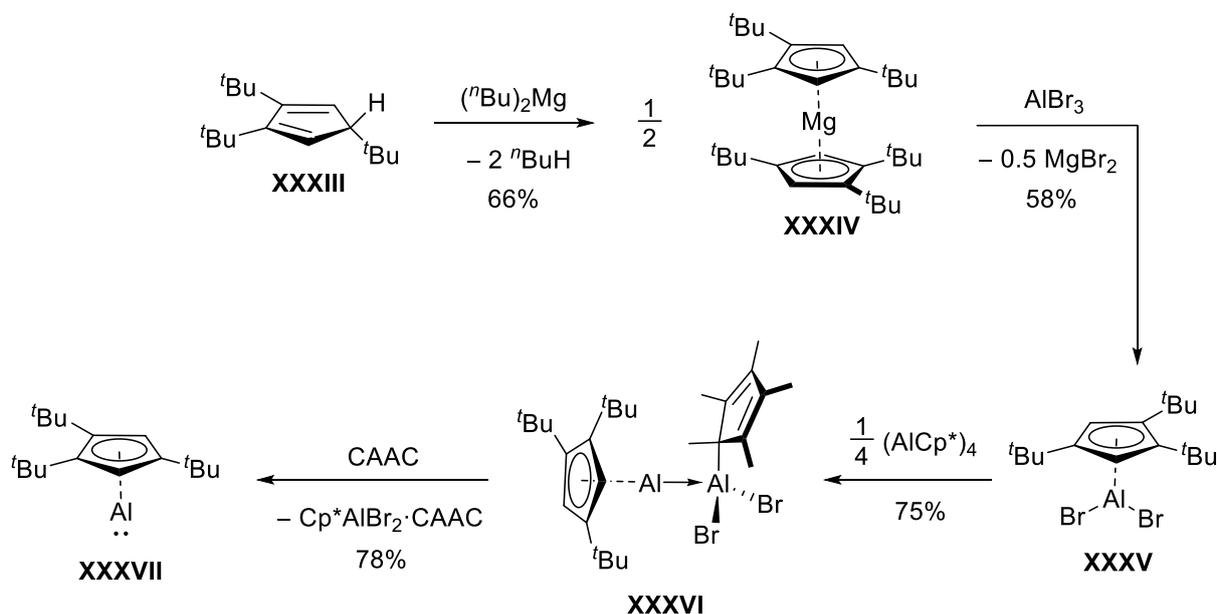
Tabelle 2. NMR-spektroskopische Befunde zum Einsatz verschieden substituierter Cp-Liganden (Cp^{R} = Cp-Ligand mit beliebigem Substitutionsmuster).



Cp^{R}	$[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}]_4$ - Tetramer	$\delta(^{27}\text{Al-NMR})$ Tetramer	$\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}$ -Monomer	$\delta(^{27}\text{Al-NMR})$ Monomer
C_5H_5	beobachtet	-111 ppm	-	-
$\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$	beobachtet	-107.1 ppm	-	-
$\text{C}_5\text{H}_1\text{Me}_4$	isoliert	-82 ppm	-	-
C_5Me_5	isoliert	-80.8 ppm	beobachtet	-150 ppm
$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Pr}$	beobachtet	-86 ppm	beobachtet	-153 ppm
$\text{C}_5\text{Me}_4^i\text{Pr}$	beobachtet	-89 ppm	beobachtet	-150 ppm
$\text{C}_5\text{H}_3(\text{TMS})_2$	beobachtet	-106 ppm	beobachtet	-168 ppm
$\text{C}_5\text{H}_2(\text{TMS})_3$	-	-	beobachtet	-165 ppm

Im Jahr 2019 gelang der Gruppe um BRAUNSCHWEIG schließlich die erfolgreiche Isolierung der ersten monomeren, Cp-basierten Aluminylenspezies. Hierfür wurde der sterische Anspruch des Cp-Rings von den fünf Methylgruppen in $[\text{AlCp}^*]_4$ mit dem nun eingesetzten 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Liganden (Cp^{3t}) auf drei *tert*-Butylgruppen

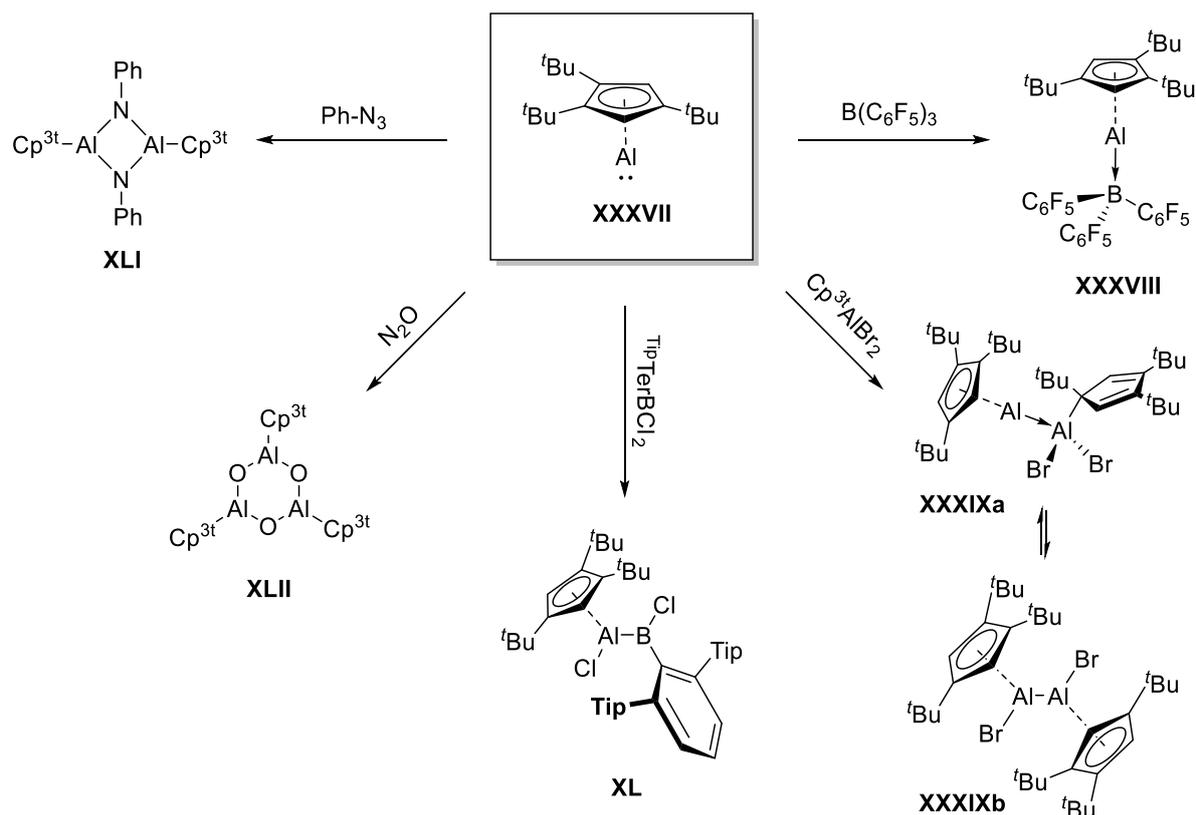
erhöht.^[42] Schema 8 zeigt die vollständige Syntheseroute der monomeren Aluminium(I)-Spezies **XXXVII**.



Schema 8. Syntheseroute der monomeren Aluminium(I)-Spezies **XXXVII** ($n\text{Bu} = n\text{-Butyl}$).

Ausgehend von **XXXIII** wurde zunächst das Magnesocen **XXXIV** dargestellt und im nächsten Schritt mit Aluminiumtribromid (AlBr_3) in einer Salzeliminierungsreaktion weiter zu Dibromalan **XXXV** umgesetzt. **XXXV** bildet bei Zugabe äquimolarer Mengen AlCp^* in Form von $[\text{AlCp}^*]_4$ (**VI**) das Aluminium(I)→Aluminium(III)-Addukt **XXXVI**, wobei beide Bromide auf das Cp^*Al -Fragment übertragen werden. Das niedervalente, Lewis-basische Aluminium(I)-Zentrum in **XXXVI** ist mit dem Cp^{3t} -Liganden substituiert. Die anschließende Umsetzung von **XXXVI** mit einem cyclischen Amino(alkyl)carben (CAAC) als stärkere Lewis-base führt zur Ausbildung des entsprechenden Carbenaddukts an Cp^*AlBr_2 unter Verdrängung der Aluminium(I)-Spezies $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ (**XXXVII**). Die so isolierbare Verbindung $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ zeigt im ^{27}Al -NMR-Spektrum die für Al(I)-Spezies charakteristische Resonanz bei -161 ppm und kann als gelbes Öl in moderaten Ausbeuten isoliert werden. Da es nicht möglich war, $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ in kristalliner Form zu erhalten, wurde die monomere Natur von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ durch zusätzliche *Diffusion Ordered Spectroscopy*-NMR-Spektroskopie (DOSY) belegt.^[42]

Ähnlich wie die tetramere Stammverbindung $[\text{AlCp}^*]_4$ reagiert $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ als Lewis-base unter Ausbildung entsprechender Lewis-säure-Base-Addukte wie **XXXVIII** (Schema 9, rechts oben).^[90]



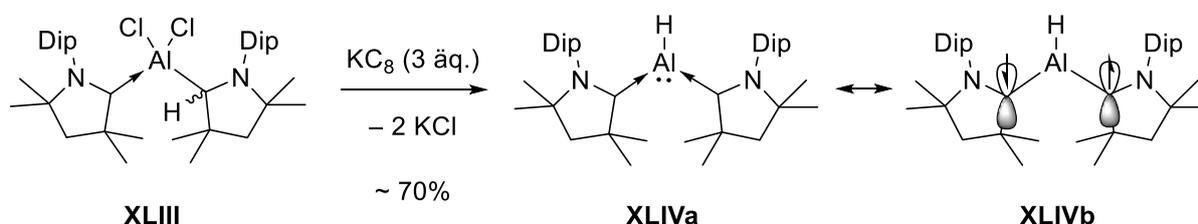
Schema 9. Reaktivität der monomeren Aluminium(I)-Spezies $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ **XXXVII**.

Bei Umsetzung mit Verbindung **XXXV** wurde hierbei das $\text{Al(I)} \rightarrow \text{Al(III)}$ -Addukt **XXXIXa** erhalten. Durch NMR-spektroskopische Studien konnte gezeigt werden, dass **XXXIXa** durch Komproportionierung in einem schnellen Gleichgewicht zu dem entsprechenden symmetrischen Aluminium(II)-Aluminium(II)-Dialan **XXXIXb** steht und somit zwei verschiedene Valenzisomere formuliert werden müssen. Diese Art von Valenzisomerie ist typisch für $\text{Al(I)} \rightarrow \text{Al(III)}$ -Addukte bzw. $\text{Al(II)}-\text{Al(II)}$ -Dialane und ausführlich in der Literatur beschrieben.^[42] Für die Umsetzung mit einer dihalogensubstituierten Borverbindung konnte hingegen einzig das Valenzisomer **XL** nachgewiesen werden, auch wenn eine analoge $\text{Al(I)} \rightarrow \text{B(III)}$ -Valenzisomerie hier prinzipiell denkbar wäre (Schema 9, unten). Wird $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ mit weniger Lewis-sauren, halogenierten Substraten umgesetzt, kann die Verbindung außerdem aufgrund ihres halophilen Charakters als starkes Reduktionsmittel fungieren. Neben der Reaktivität als Lewis-base und Reduktionsmittel konnte zudem gezeigt werden, dass $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ mit Aziden ähnlich wie $[\text{AlCp}^*]_4$ dimere Iminoalane wie **XLI** bildet und die Umsetzung mit Distickstoffmonoxid (N_2O) in einem Al_3O_3 -Cyclus **XLII** resultiert (Schema 9, links oben).^[42] Besonders die Fähigkeit von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$, als Reduktionsmittel zu reagieren und auch bei niedrigen Temperaturen einsetzbar zu sein, macht die Verbindung für zukünftige Forschungen zu einem attraktiven Ausgangspunkt für die Darstellung neuartiger $\text{Al}=\text{E}$ -Mehrfachbindungssysteme.^[90]

2.3 Aluminylen-Chemie seit 2019

Bis vor kurzem waren mit NacNacAl(I) (**XXIV**) und $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ (**XXXVII**) nur zwei monomere Aluminylenpezies isolierbar. Nach einer Vielzahl ernüchternder Ergebnisse konnten innerhalb der vergangenen Jahre durch die Gruppen um BRAUNSCHWEIG, POWER, und LIU drei neue, monomere Aluminylene dargestellt werden.^[47, 91, 92] Die Anzahl der bekannten Aluminylenpezies hat sich damit innerhalb kürzester Zeit mehr als verdoppelt, weshalb die letzten Jahre zurecht als Durchbruch in der Aluminylen-Forschung bezeichnet werden können.^[33]

Im Jahr 2019 berichteten BRAUNSCHWEIG und Mitarbeiter über die erfolgreiche Isolierung des zweifach CAAC-stabilisierten Aluminiumhydrids **XLIVa/b**. Die Synthese erfolgt ausgehend vom Chloralan **XLIII** in guten Ausbeuten von ca. 70% (Schema 10).^[91]

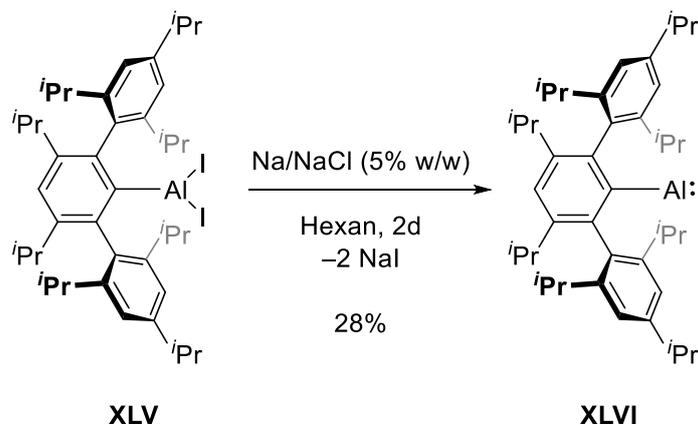


Schema 10. Darstellung von Aluminium(I)-Hydrid **XLIVa/b** ausgehend von der Chloralan-Vorstufe **XLIII** (äq. = Äquivalente).^[91]

Hierbei sorgen die beiden CAAC-Substituenten als starke σ -Donor- und π -Akzeptor-Liganden für eine ausreichende Stabilisierung von **XLIV** und der Aluminium(II)-Reaktionsintermediate. Durch quantenchemische Studien konnte gezeigt werden, dass **XLIV** einen gemischten elektronischen Charakter aufweist. Neben der Resonanzform **XLIVa** liegt mit etwa einem Drittel auch die nicht zu vernachlässigende, offenschalige Singulett-Diradikal-Form **XLIVb** vor, bei der die Spindichte auf die beiden flankierenden CAACs übertragen wird. Dieser gemischte Charakter wird auch anhand der Struktur von **XLIV** im Festkörper deutlich. Die im Vergleich zu Alan **XLIII** deutlich verkürzten Al–C-Bindungslängen von ca. 1.925 Å (vgl. 2.015(2) Å und 2.098(2) Å für **XLIII**) deuten auf einen erhöhten kovalenten Bindungsanteil hin. Erste Reaktivitätsstudien mit Methyltriflat zeigten, dass sich **XLIV** als Al-zentriertes Nucleophil verhält und das H-Atom am Aluminiumzentrum in Folge hydridisch reagieren kann.^[91]

Inspiziert von den zuvor isolierten, analogen Gallium-, Indium- und Thalliumspezies, konnte 2020 durch POWER *et. al.* mit Verbindung **XLVI** das erste Aluminylen mit einfach koordiniertem Al(I)-Zentrum dargestellt werden.^[93-95] Die Reduktion des Dihalogenalans

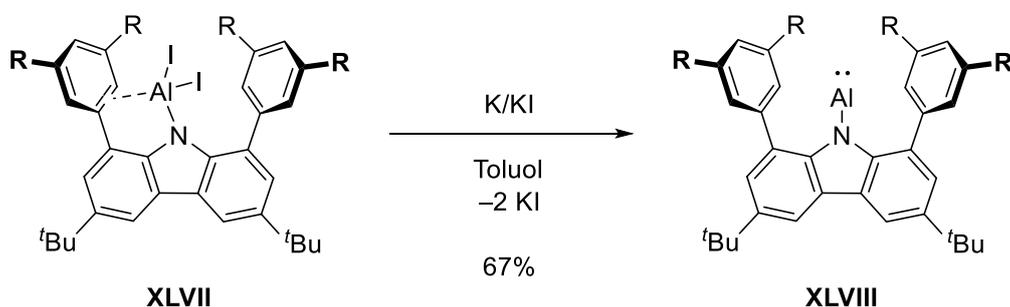
XLV mit 5%_{w/w} Natrium auf Natriumchlorid (Na/NaCl) in Hexan lieferte die thermisch stabile Verbindung **XLVI** mit einer Ausbeute von 28% (Schema 11).^[92]



Schema 11. Synthese von **XLVI** ausgehend von **XLV**.^[92]

Die geringe Ausbeute der Reaktion ist hierbei der fehlenden Stabilisierung von **XLVI** durch Chelatliganden wie $\text{Dip}^{\text{NacNac}}$ oder π -Bindungsliganden wie $\text{Cp}^{3\text{t}}$ geschuldet und spiegelt den hochreaktiven Charakter der Verbindung wider. Reaktivitätsstudien zeigten, dass **XLVI** bereits bei Raumtemperatur dazu in der Lage ist, mit elementarem Wasserstoff unter Ausbildung des Dimers $(\text{AlH}(\mu\text{-H})\text{Ar}^{\text{iPr}})_2$ zu reagieren.^[96] Weiterhin gelang es ausgehend von **XLVI**, das erste Iminoalan mit $\text{Al}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung darzustellen (siehe Kapitel 3.2).^[97]

Kürzlich konnte die Gruppe um LIU das erste freie N-Aluminylen **XLVIII** durch die Reduktion des Dihalogenalans **XLVII** mit 5%_{w/w} Kalium auf Kaliumiodid (K/KI) in guten Ausbeuten von 67% darstellen (Schema 12).^[47, 98, 99]



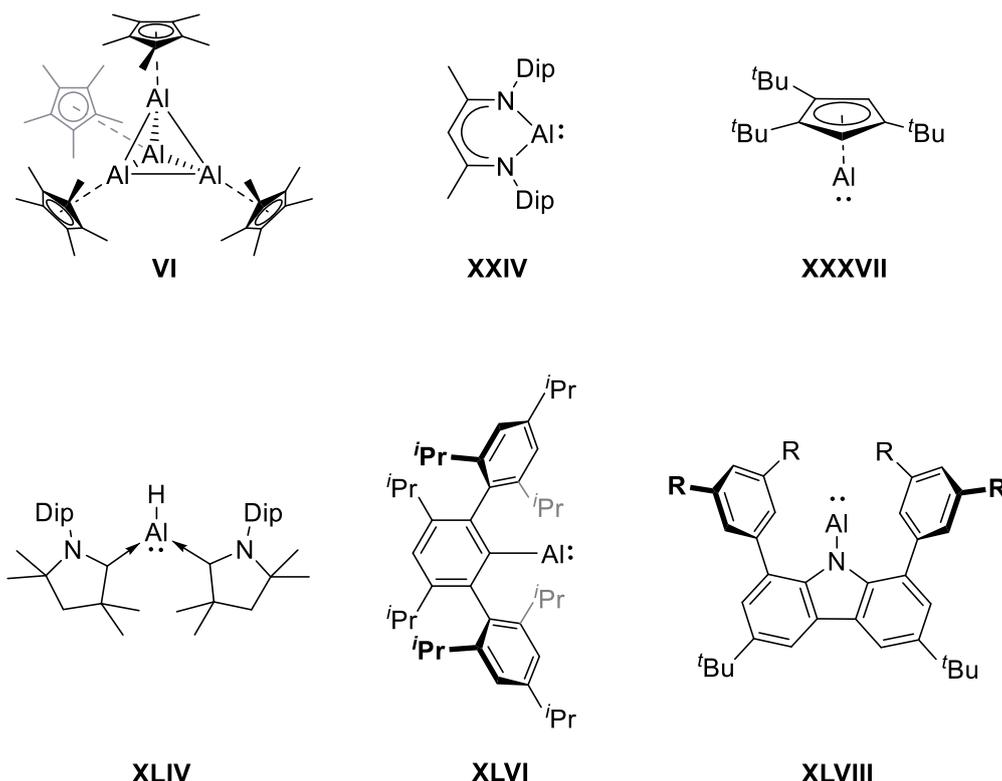
Schema 12. Synthese von **XLVIII** ausgehend von **XLVII** (R = $t\text{Bu}$).^[47, 98, 99]

Anstelle eines Chelat- oder Cp-Liganden wird der intrinsische Elektronenmangel von **XLVIII** durch den +M-Effekt des sterisch anspruchsvollen Carbazolyl-Substituenten abgesättigt. Verbindung **XLVIII** ist bei Raumtemperatur stabil und zeigt bei Umsetzung

mit Übergangsmetallkomplexen unterschiedliche σ -/ π -Donor-Akzeptor-Eigenschaften.^[47, 98, 99]

Tabelle 3 fasst die Errungenschaften der niedervalenten Aluminium(I)-Chemie in den vergangenen 30 Jahre zusammen und gibt einen abschließenden Überblick über die bisher isolierten Aluminium(I)-Spezies.^[42, 47, 58, 76, 91, 92]

Tabelle 3. Übersicht über ausgewählte, isolierte Aluminium(I)-Spezies.



Gruppe	Jahr	Verbindung	Aggregationsgrad
SCHNÖCKEL	1991	[AlCp*] ₄ VI	tetramer
ROESKY	2000	DipNacAl XXIV	monomer
BRAUNSCHWEIG	2019	Cp ^{3t} Al XXXVII	monomer
BRAUNSCHWEIG	2019	(CAAC) ₂ AlH XLIV	monomer
POWER	2020	Ter-Al XLVI	monomer
LIU	2021	Carbazoyl-Al XLVIII	monomer

Neben den neutralen Aluminylenen gibt es auch einige faszinierende, ionische Aluminium(I)-Spezies, auf die hier kurz hingewiesen werden soll.^[100] Die erste und wohl bekannteste dieser anionischen Aluminium(I)-Spezies **XLIX** wurde von den Gruppen ALDRIDGE und GOICOECHEA durch Reduktion einer dihalogensubstituierten Aluminium(III)-Verbindung mit einem Überschuss an Kaliumgraphit (KC₈) dargestellt (Abbildung 4). Die elektropositiven Kaliumkationen tragen durch Wechselwirkung mit dem

elektronenreichen Aluminiumzentrum und den Arylringen des Substituenten entscheidend zur Stabilisierung der dimeren Struktur von **XLIX** bei.^[101]

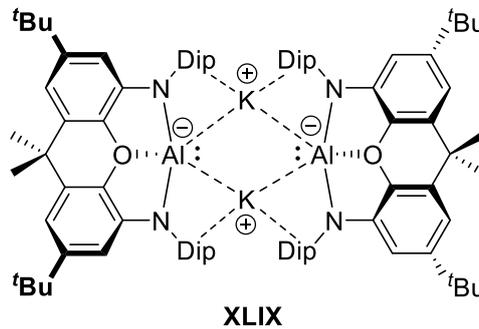


Abbildung 4. Lewis-struktur der dimeren, anionischen Aluminium(I)-Spezies **XLIX**.^[101]

Bei Verbindung **XLIX** handelt es sich um ein starkes Nucleophil, das bei Umsetzung mit elektrophilen Substraten beispielsweise unter Ausbildung neuer Aluminium-Element-Bindungen reagiert.^[101] Anionische Aluminium(I)-Spezies besitzen damit ähnlich wie die deutlich besser erforschten, neutralen Aluminylene Potential zur Aktivierung kleiner Moleküle.^[102]

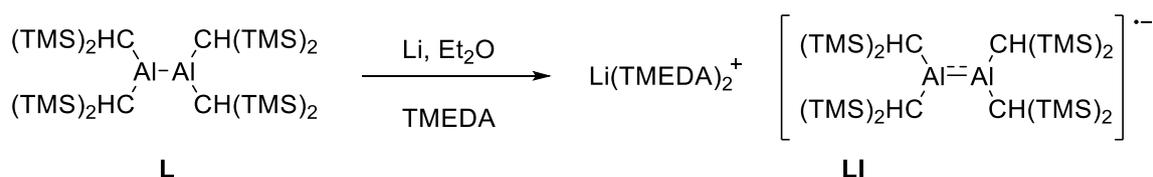
3 Aluminium-Mehrfachbindungen

3.1 Homodinukleare Al=Al-Mehrfachbindungen

Neutrale Al=Al-Mehrfachbindungssysteme sind rein formal die Dimere der Aluminylene und zählen damit ebenfalls zu den niedervalenten Al(I)-Verbindungen.^[103] Für das leichtere Homolog des Aluminiums, das Bor, markiert der Beginn des 21^{ten} Jahrhunderts einen Wendepunkt auf dem Gebiet der Mehrfachbindungschemie. Die Darstellung des ersten Diborens durch ROBINSON *et. al.* 2007 und des ersten Diborins durch BRAUNSCHWEIG und Mitarbeiter 2013 stellte auf diesem Gebiet den Durchbruch dar und hat seitdem eine faszinierende Folgechemie ermöglicht.^[104, 105] In allen bislang bekannten Diborenen und Diborinen werden die Verbindungen durch Einsatz starker Lewis-basen mit meist hohem sterischem Anspruch stabilisiert.^[106]

Für Aluminium ist die Zahl bekannter und isolierbarer, homodinuklearer Al=Al-Mehrfachbindungssysteme bis heute sehr limitiert und nicht mit der Vielfalt seines leichteren Homologs vergleichbar. Die synthetische Herausforderung bei der Darstellung von Al=Al-Mehrfachbindungen ist insbesondere die Wahl der Lewis-base und das Design eines geeigneten Substituenten am Aluminiumzentrum. Dieser muss das hochreaktive Al=Al-Zentrum durch sterische bzw. elektronische Effekte ausreichend kinetisch stabilisieren, sollte aber die Kombination der beiden Al-Fragmente sterisch nicht blockieren.^[107]

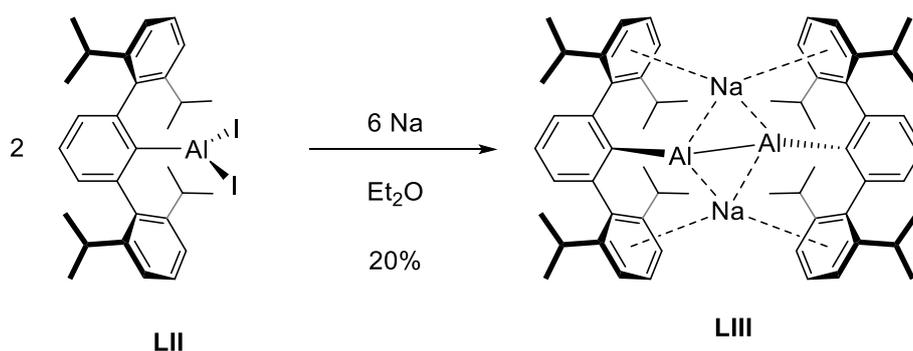
Die Existenz von monoanionischen Vertretern wurde bereits früh durch theoretische Studien vermutet, die eine hohe thermodynamische Triebkraft für den ersten Reduktionsschritt der halogensubstituierten Monoalane fanden.^[107] Nach ersten Berichten über Al-Al-Bindungen mit einer Bindungsordnung $N > 1$ durch die Gruppe um UHL, gelang PÖRSCHKE und Mitarbeitern die kristallographische Untersuchung des Monoanions **LI** ($N = 1.5$) aus der Reduktion eines Dialans mit Lithiumsand in Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (Schema 13).^[108, 109]



Schema 13. Reduktion des Dialans **L** zum Monoanion **LI**.

Die Al–Al-Bindung in **LI** ist im Vergleich zur neutralen Vorstufe **L** deutlich von 2.660(1) Å auf 2.53(1) Å verkürzt, was für eine erhöhte Bindungsordnung in **LI** spricht. Das Vorliegen einer Eielektronen- π -Bindung zwischen den beiden Aluminiumzentren in **LI** konnte durch spektroskopische Studien belegt werden.^[108, 109]

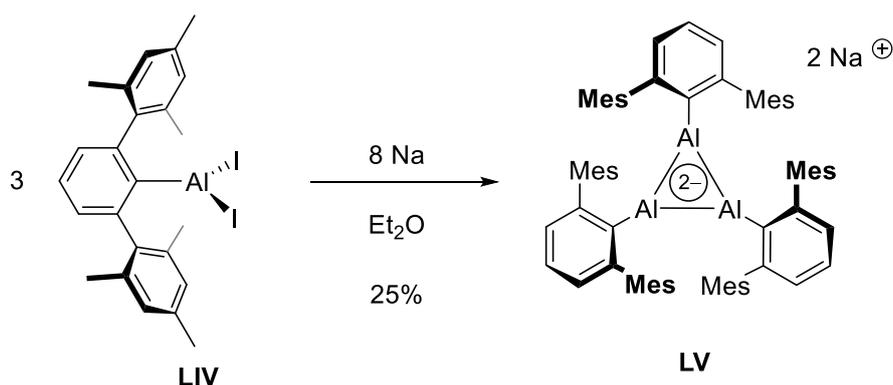
Im Jahre 2006 konnte POWER durch die Reduktion der ^{Dip}TerAlI₂-Vorstufe **LII** mit Natrium eine Dialuminiumspezies **LIII** in Ausbeuten von 20% mit einer formalen Bindungsordnung von 3 darstellen (Schema 14).^[110]



Schema 14. Darstellung der Dialuminium-Spezies **LIII** ausgehend von **LII**.

Die Natriumatome werden hierbei η^6 -artig von den flankierenden Arylringen komplexiert. Die Al–Al-Bindungslänge liegt mit 2.428(1) Å aufgeweiteter vor, als mittels theoretischer Berechnungen prognostiziert (2.22 Å).^[111] Da die Natriumkationen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die elektronische Situation in **LIII** haben, ist die Beschreibung von **LIII** als Clusterverbindung insgesamt der Beschreibung mittels Al \equiv Al-Bindung vorzuziehen. Im Zuge dessen weist **LIII** zwar Mehrfachbindungscharakter zwischen den Aluminiumzentren auf, zeigt aber laut theoretischen Untersuchungen lediglich eine WIERBERG-Bindungsordnung von 1.13.

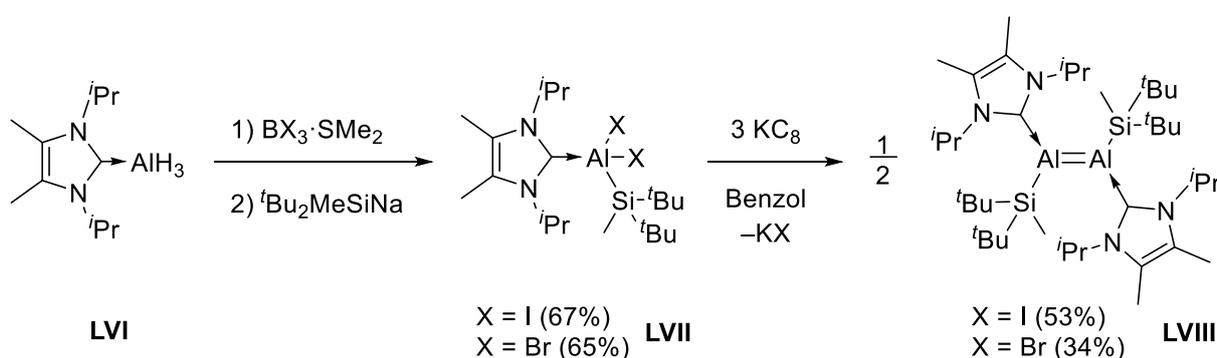
Die Reduktion des kleineren Mesityl-Terphenyl-substituierten ^{Mes}TerAlI₂ **LIV** mit Natrium liefert die cyclische, dianionische Verbindung **LV** (Schema 15).^[112]



Schema 15. Darstellung der dianionischen, zyklischen Spezies **LV** ausgehend von **LIV** (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Ter = Terphenyl, ^{Mes}Ter = Dimesitylterphenyl).

In Verbindung **LV** koordinieren zwei Natriumatome mittig ober- und unterhalb an der zentralen Ringebene sowie an den flankierenden Arylringen. Die Al–Al-Bindungslängen sind mit 2.520(2) Å kürzer als in klassischen Einfachbindungen. Die theoretische Betrachtung der Molekülorbitale ergab, dass das HOMO–2 (*Highest Occupied Molecular Orbital*) über den 3-gliedrigen Al₃-Ring delokalisiert ist und π -Symmetrie besitzt. Dies ist ein Hinweis auf einen aromatischen Charakter des Al₃-Ringsystem.^[112] Der von Li *et al.* berechnete *Nucleus Independent Chemical Shift* (NICS(1)) von –12.0 (B3LYP/6-311G(d,p)) für die Stammverbindung [(AlH)₃]²⁻ stützt diese Vermutung.^[113]

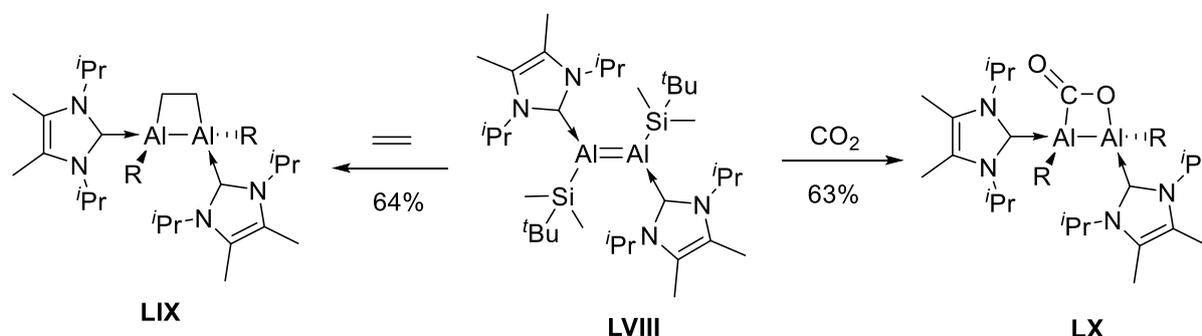
Der Gruppe um INOUE gelang schließlich die Isolierung der ersten neutralen Al=Al-Doppelbindung durch Verwendung eines Di-*tert*-butyl(methyl)silyl-Liganden in Kombination mit einem Lewis-basischen NHC-Liganden (Schema 16). Die Reduktion des NHC-stabilisierten Al(III)-Precursors **LVII** mit einem geringen Überschuss an KC₈ ermöglichte die Isolierung des ersten neutralen Dialumens **LVIII**.^[114]



Schema 16. Synthese der ersten neutralen Verbindung **LVIII** mit einer Al=Al-Doppelbindung.

Im Festkörper sind die Al-Atome von **LVIII** trigonal planar koordiniert. Die Al=Al-Bindungslänge von 2.3943(16) Å ist im Vergleich zu klassischen Dialanen deutlich verkürzt und entspricht der erwarteten Länge für eine Al=Al-Doppelbindung.

Dichtefunktionaltheorie-Studien (DFT) ergaben, dass die π -Bindung zum größten Teil aus p-Orbitalüberlappungen besteht.^[114] Einen weiteren Beweis für die Mehrfachbindungsnatur des Dialumens wurde durch Reaktivitätsstudien erbracht (Schema 17).^[48, 114]



Schema 17. Reaktivität von **LVIII** mit Ethylen und CO₂ (R = Si(Me)₂tBu).

Das Dialumen **LVIII** geht [2+2]-Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten Substraten wie Ethylen ein, wobei es im Produkt **LIX** zur Aufweitung der Al–Al-Bindung kommt (Al–Al-Bindungslänge: 2.6503(10) Å).^[114] Weiterhin reagiert **LVIII** mit CO₂ zu einer Verbindung mit Al₂CO-Sturkturmotiv **LX** (Al–Al-Bindungslänge 2.585(2) Å).^[48]

3.2 Heterodinukleare Al=E-Mehrfachbindungen

3.2.1 Aluminium-Chalkogen-Mehrfachbindungen

Während eine Vielzahl an heterodinuklearen Al–E-Einfachbindungen bekannt ist, existieren nur sehr wenige Beispiele für heterodinukleare Al=E-Mehrfachbindungen. Einzig für die Kombination mit Chalkogenen als Heteroelement war es bislang möglich, mehrere Vertreter dieser Bindungsart zu isolieren (Abbildung 5).^[115-117]

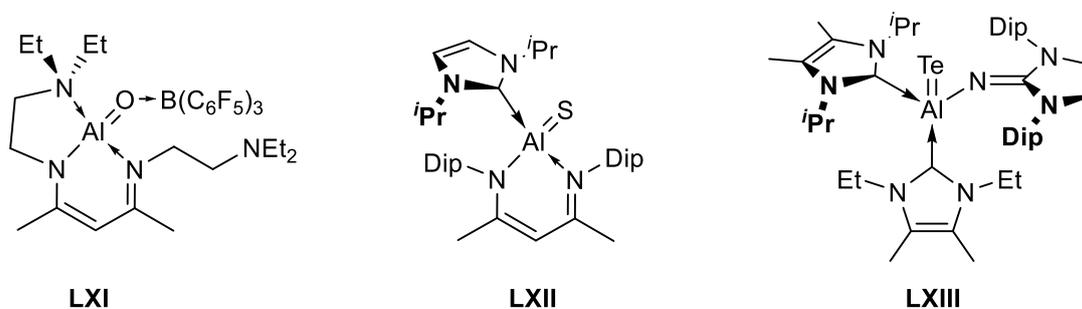
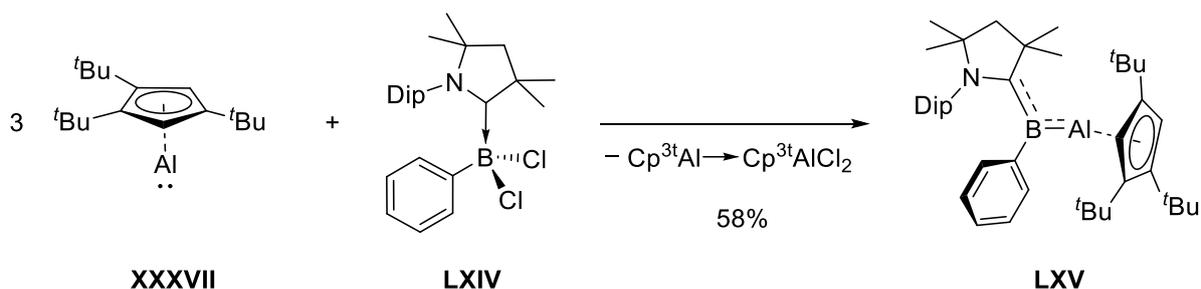


Abbildung 5. Beispiele für Verbindungen mit Al=Ch-Mehrfachbindung (Ch = Chalkogen).

Aufgrund des hohen Elektronegativitätsunterschieds zwischen Aluminium und den Chalkogen-Elementen sind die Al=E-Bindungen stark polarisiert. Ohne zusätzliche sterische oder elektronische Stabilisierung neigen sie zur Kopf-Schwanz-Aggregation, sodass bei Darstellungsversuchen lediglich dimere oder heterocubane Struktur motive erhalten werden. Durch den Einsatz von Lewis-basen am Aluminiumzentrum oder Lewis-säuren am Chalkogenzentrum sowie sterisch anspruchsvollen Substituenten kann diese Aggregation in einzelnen Fällen verhindert werden (siehe Abbildung 5).^[33, 45] Demonstriert wird der Hang zur Aggregation dieser Verbindungsklasse beispielsweise am Verhalten von **LXIII** unter thermischer Belastung. Durch längeres Erhitzen einer Lösung von **LXIII** wird eine Carben-Lewis-base abgespalten und es kommt zur Ausbildung eines dimeren (AlTe)₂-Ringmotivs.^[117]

3.2.2 Aluminium-Triels-Mehrfachbindungen

Für potenzielle Mehrfachbindungen von Aluminium mit seinen Gruppennachbarn, den Trielen, ist der Elektronegativitätsunterschied im Vergleich zu den Chalkogenen weniger stark ausgeprägt. Bislang ist lediglich eine Verbindung mit Mehrfachbindungscharakter zwischen Aluminium und einem Triel-Element bekannt. Der Gruppe um BRAUNSCHWEIG gelang es 2019 die Verbindung **LXV** ausgehend von dem Aluminylen Cp^{3t}Al(I) (**XXXVII**) und dem CAAC-stabilisierten Dihalogenboran **LXIV** darzustellen (Schema 18).^[118]



Schema 18. Darstellung von **LXV** durch Reduktion von **LXIV** mittels **XXXVII**.

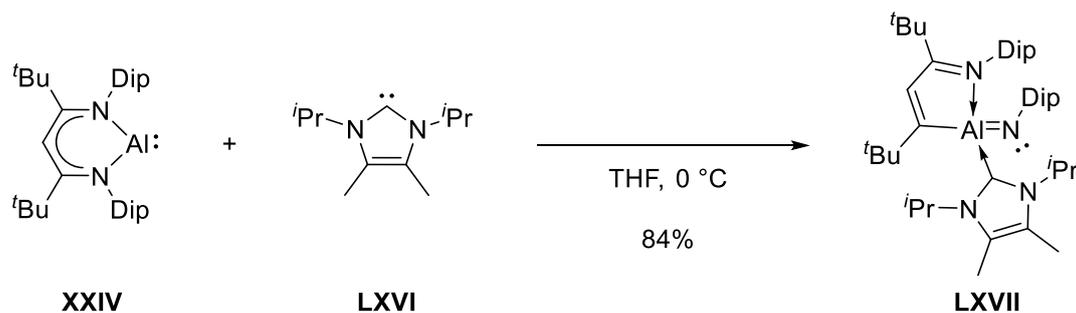
Aufgrund der Fähigkeit von Cp^{3t}Al(I) (**XXXVII**) als halophiles Reduktionsmittel zu fungieren, ist der erste Schritt der Reaktion die Halogenabstraktion von **LXIV** durch Cp^{3t}Al(I) und Bildung eines transienten Borylens. Das hierbei entstehende Cp^{3t}AlCl₂ ist eine starke Lewis-säure und formt mit einem zweiten Äquivalent Cp^{3t}Al(I) das entsprechende Lewis-säure-Base-Addukt Cp^{3t}Al→Cp^{3t}AlCl₂. Durch Kombination des dritten Äquivalents Cp^{3t}Al(I) mit der Borylenspezies wird schließlich Verbindung **LXV**

erhalten. DFT-Studien zu **LXV** zeigten, dass im HOMO die π -Elektronendichte über die Al–B–C(Carben)-Einheit delokalisiert ist und die Bindungssituation somit einer drei-Zentren-zwei-Elektronen π -Bindung entspricht. Ein ähnliches Bindungsverhalten konnte bereits für Borylen-CO-Komplexe nachgewiesen werden, was die isolobale Beziehung zwischen Aluminylenen und CO unterstreicht. Trotz dieser Delokalisation konnte gezeigt werden, dass **LXV** unter anderem in einer für Doppelbindungssysteme typischen [2+2]-Cycloaddition mit CO₂ reagiert.^[118]

3.2.3 Aluminium-Pnictogen-Mehrfachbindungen

Mehrfachbindungen von Aluminium mit den Elementen der Gruppe 15 nehmen eine Sonderstellung ein. Wie auch bei den leichteren BN-Homologen sind AlPn-Mehrfachbindungen (Pn = Pnictogen) im Wesentlichen isoelektronisch zu Alkenen bzw. Alkinen, da sie die gleiche Anzahl an Atomen bei gleicher Anzahl an Valenzelektronen aufweisen.^[51, 119, 120] Neben ihrer potenziellen Fähigkeit zur Aktivierung kleiner Moleküle sind derartige Al=Pn-Bindungen damit auch für weitere Anwendungsbereiche von großem Interesse. Denkbar wäre beispielsweise ein Einsatz in der Materialwissenschaft, wie er bereits für Bornitridkeramiken erfolgt, oder eine Verwendung als Vorstufe von Halbleitermaterialien.^[121] Ähnlich wie auch für die Al=Ch-Bindungen gestaltet sich die Synthese von Verbindungen mit Al=Pn-Bindung jedoch aufgrund der großen Elektronegativitätsdifferenz experimentell schwierig und liefert meist anstelle der gewünschten Produkte dimere oder oligomere Struktur motive.^[122]

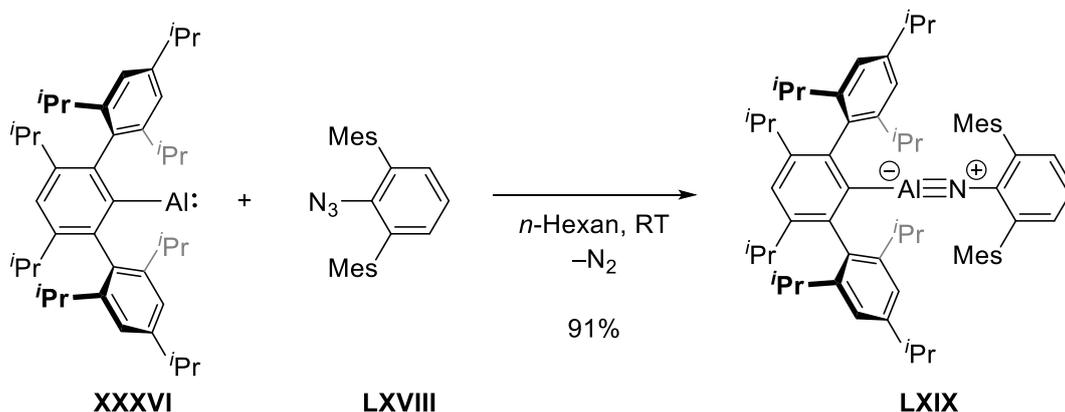
Erste Hinweise auf die Existenz einer monomeren Al=N-Mehrfachbindung wurden im Jahr 2005 von der Gruppe um ROESKY durch die Umsetzung von ^{Dip}NacNacAl(I) (**XXIV**) mit TMS-Azid erhalten (siehe Kapitel 2.2, Schema 7). Es wird vermutet, dass hierbei ein transientes Al=N-Iminoalan in einer [2+3]-Cycloaddition mit einem zweiten Äquivalent TMS-Azid zum Tetrazol **XXXII** reagiert.^[83] Sieben Jahre später gelang CUI und Mitarbeitern die erfolgreiche Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten monomeren Iminoalans **LXVII** durch Umsetzung von **XXIV** mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) **LXVI** (Schema 19).^[123]



Schema 19. Darstellung von Verbindung **LXVII**.

Durch Zugabe des NHCs **LXVI** kommt es zur Umlagerung des β -Diketiminat-Liganden in **XXIV** unter Ringverkleinerung und N–C-Bindungsaktivierung am Aluminiumzentrum. Das Aluminiumatom in **LXVII** wird durch zwei Lewis-basen koordiniert, wodurch eine weitere Dimerisierung unterdrückt wird. Diese doppelte Lewis-basen-Koordination verhindert allerdings auch die Möglichkeit einer Iminoboran-analogen, ionischen $N\equiv Al$ -Grenzstruktur, was durch die kristallographische Analyse von **LXVII** bestätigt wird. Die $Al=N$ -Bindungslänge ist mit $1.705(2) \text{ \AA}$ zwar kürzer als die $Al-N$ -Bindungen in vergleichbaren Iminoalandimeren und -Trimeren, aber deutlich länger als die berechnete $N\equiv Al$ -Bindungslänge von 1.65 \AA für die Iminoalanstammverbindung $HAlNH$.^[123] DFT-Rechnungen zu Verbindung **LXVII** legen nahe, dass die $Al=N$ -Bindung als polarisierte σ -Bindung mit einem ionischen Al^+N^- -Anteil vorliegt und unter Berücksichtigung der kristallographischen Ergebnisse als $Al=N$ -Mehrfachbindung beschrieben werden sollte.^[123]

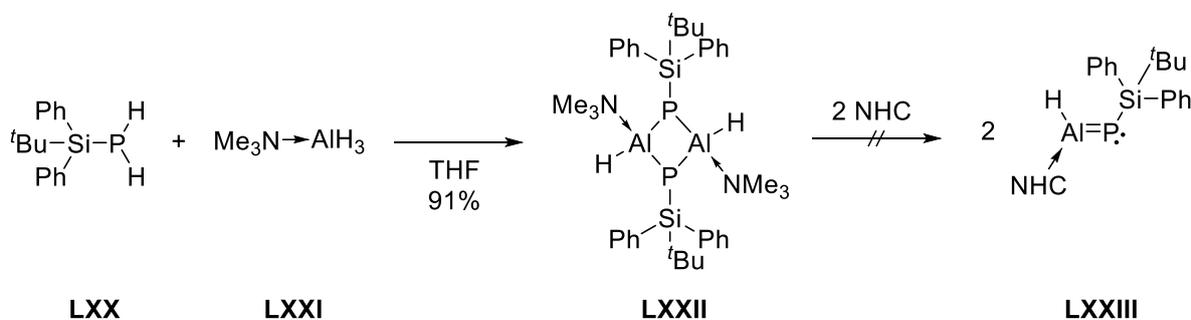
Erst im vergangenen Jahr gelang der Gruppe um POWER die Darstellung einer $Al\equiv N$ -Dreifachbindung. Hierfür wurde das Aluminylen **XXXVI** mit einem sterisch anspruchsvollen Azid **LXVIII** umgesetzt, wodurch unter Freisetzung von elementarem Stickstoff Verbindung **LXIX** synthetisiert und in guten Ausbeuten von 91% isoliert werden konnte (Schema 20).^[97]



Schema 20. Darstellung des ersten Iminoalans **LXIX** (RT = Raumtemperatur).

Anders als bei **LXVII** wird das Aluminiumzentrum in **LXIX** nicht durch weitere Lewis-basen stabilisiert, sodass hier die Beschreibung mittels Iminoboran-analoger $\text{Al}\equiv\text{N}$ -Grenzstruktur möglich ist. Verbindung **LXIX** nimmt ähnlich zu bekannten Iminoboranen ein lineares Strukturmotiv an. Die $\text{Al}\equiv\text{N}$ -Bindungslänge von 1.625(4) Å bis 1.628(3) Å ist in guter Übereinstimmung mit der berechneten Bindungslänge für die HAlNH -Stammverbindung und damit die bislang kürzeste, bekannte $\text{Al}-\text{N}$ -Bindung. Zu Verbindung **LXIX** angestellte DFT-Rechnungen zeigen eine starke σ -Donation der Elektronendichte am Aluminylenfragment zum Nitrenfragment. Daneben besteht eine schwächere π -Rückdonation vom Stickstoffatom zum Aluminylenfragment.^[97]

Mit den höheren Homologen der Pnictogene (P, As, Sb, Bi) konnte bis vor kurzem noch keine Verbindung mit Aluminiummehrfachbindung dargestellt werden. Versuche von SCHEER zeigten, dass das Phospinoalan $\text{H}_2\text{Al}-\text{PH}_2$ durch Lewis-basen am Aluminiumatom und Lewis-säuren am Phosphoratom stabilisiert werden kann. Abhängig von der Wahl des Lösungsmittels kommt es bei der anschließenden Dehydrierung zur Trimerisierung und der Ausbildung einer sechsgliedrigen bzw. einer bicyclischen Spezies.^[124] Die Versuche der Gruppe um HÄNISCH konzentrierten sich auf die thermische Wasserstoff-Eliminierung bei Umsetzung von primären Silylphosphinen **LXX** mit Amin-koordinierten Metallhydriden ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) **LXXI** (Schema 21).^[125]

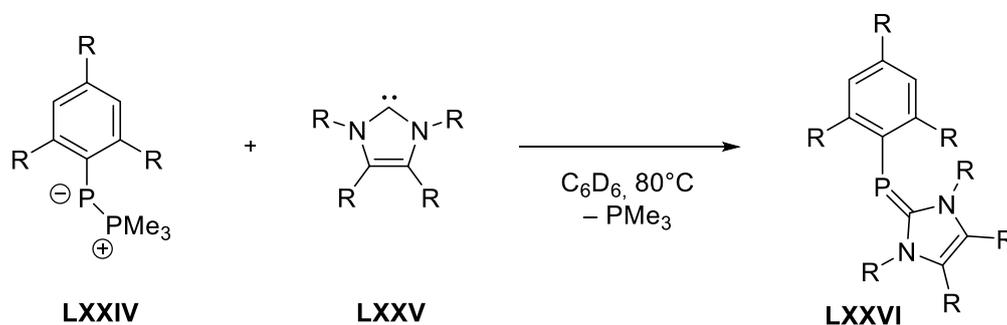


Schema 21. Umsetzung von primären Silylphosphinen mit Metallhydriden zum $(\text{AlP})_2$ -Ring **LXXII**.

Hierbei konnte jedoch mit Verbindung **LXXII** lediglich das formale, basenstabilisierte Dimer einer solchen $\text{Al}=\text{P}$ -Doppelbindung erhalten werden. Versuche, die dimere Struktur durch Zugabe von NHCs zu spalten und so ein Lewis-basen stabilisiertes, monomeres Phosphaalumen zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Anstelle von Verbindung **LXXIII** konnte lediglich ein Lewis-basen-Austausch des NHCs mit der Aminbase beobachtet werden.^[125]

Neue theoretische Studien der Gruppe um SU im Jahr 2017 ergaben, dass hypothetische Verbindungen vom Typ $RP\equiv AlR$ nur durch Verwendung sterisch höchst anspruchsvoller Reste wie z.B. Terphenylsubstituenten stabilisierbar sind.^[126] Eine synthetische Realisierung könnte, in Anlehnung an die $Al\equiv N$ -Dreifachbindung (siehe Schema 20), ausgehend von der Umsetzung einer Aluminium(I)-Verbindung mit einem Phosphiniden als schwererem Nitrenanalogon erfolgen. Da Phosphinidene kurzlebige und schwer handhabbare Verbindungen sind, müsste ihr Einsatz durch *in situ* Erzeugung erfolgen. Geeignete Vorstufen hierfür wären beispielsweise Phosphirane bzw. cyclische Oligophosphirane, die die Oligomerisierungsprodukte der entsprechenden freien Phosphinide sind. Die Darstellung von Oligophosphiranen P_nR_n erfolgt durch reduktive Dehalogenierung von Dihalogenphosphanen RPX_2 ($X = Cl, Br$) und führt in der Regel, abhängig vom Rest, zu gemischten Ringgrößen ($n = 3, 4, 5, 6$).^[127] Durch die weitere Umsetzung mit NHC's konnten bereits Phosphinidentransfere von Oligophosphiranen auf verschiedene Carbene zu den entsprechenden $(NHC)=PR$ -Spezies beobachtet werden.^[128-130]

Eine weitere Möglichkeit zur Generierung von Phosphiniden-Fragmenten ist ausgehend von Phospha-Wittig-Reagenzien $RP=PR_3$ gegeben.^[131, 132] Diese unterscheiden sich von den gängigen Wittig-Reagenzien der Form $R_2C=PR_3$ durch den isolobalen Ersatz des CR_2 -Fragments durch ein Phosphiniden-Fragment „PR“.^[133] Die Synthese von Phospha-Wittig-Reagenzien erfolgt durch Reduktion des entsprechenden Dichlorarylphosphans $ArPCl_2$ mit Zinkpulver und einem Überschuss an Trimethylphosphan (PMe_3). Hierbei fungiert PMe_3 als Reduktionsmittel und wird selbst zu Cl_2PMe_3 oxidiert. Wie die Oligophosphirane zeigen Phospha-Wittig-Reagenzien Phosphinidentransferreaktionen auf Carbene (Schema 22).^[133]



Schema 22. Allgemeine Umsetzung von Phospha-Wittig-Reagenzien mit NHC's.

Beide Verbindungsklassen, die Phosphirane sowie die Phospha-Wittig-Reagenzien, sind somit vielversprechende Kandidaten für die Generierung einer $Al=P$ -Mehrfachbindung durch die Umsetzung mit niedervalenten Aluminiumverbindungen.

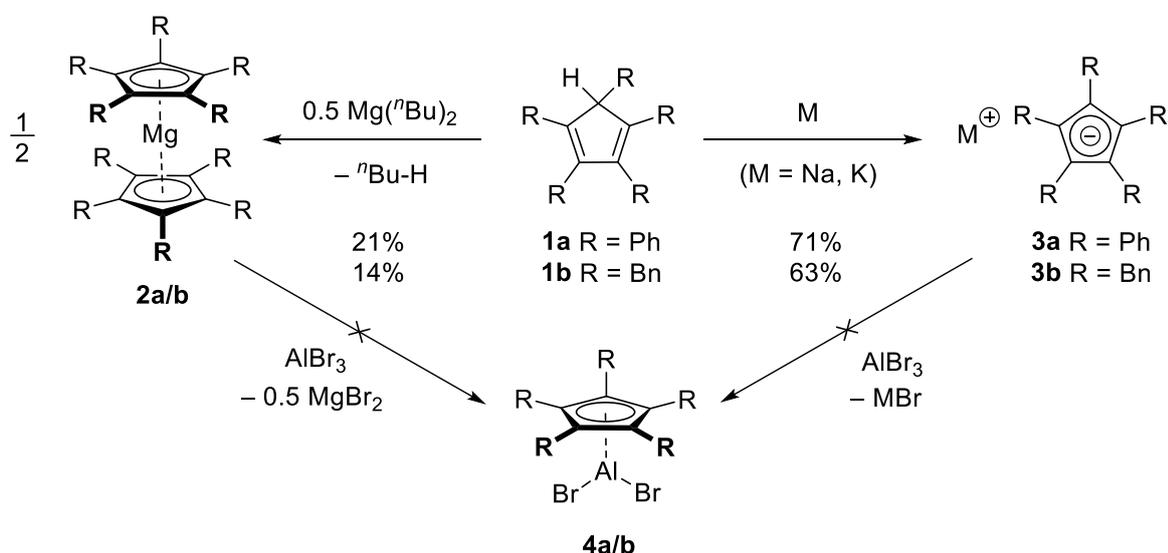
II Ergebnisse und Diskussion

1 Al-Organyle mit modifizierten Cp-Liganden

Aufbauend auf der erfolgreichen Synthese der monomeren Aluminium(I)-Verbindung $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}(\text{I})$ (**XXXII**, siehe Schema 8) durch unsere Arbeitsgruppe sollten zunächst weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt werden. Die systematische Modifikation der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Cp-Liganden sollte dabei die Ableitung allgemeiner Trends hinsichtlich Struktur und Stabilität derartiger Al(I)-Verbindungen ermöglichen.

1.1 Einfluss des Substitutionsmusters und der Sterik

Um den Einfluss des Substitutionsmusters zu untersuchen, wurden zunächst sterisch anspruchsvolle Cp^{R} -Ligandensysteme wie die in der Übergangsmetallchemie etablierten Pentaphenyl- und Pentabenzylcyclopentyl-Liganden **1a** und **1b** ausgewählt.^[134-136] Um die zu Verbindung $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}(\text{I})$ analogen Vorstufen $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlBr}_2$ **4a/b** zu erhalten, wurden die $\text{M}_n(\text{Cp}^{\text{R}})_m$ -Salze **2a/b** bzw. **3a/b** dargestellt und anschließend mit AlBr_3 umgesetzt (Schema 23).^[137]



Schema 23. Versuch der Darstellung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlBr}_2$ mit sterisch anspruchsvollen Cp^{R} -Liganden (Bn = Benzyl).

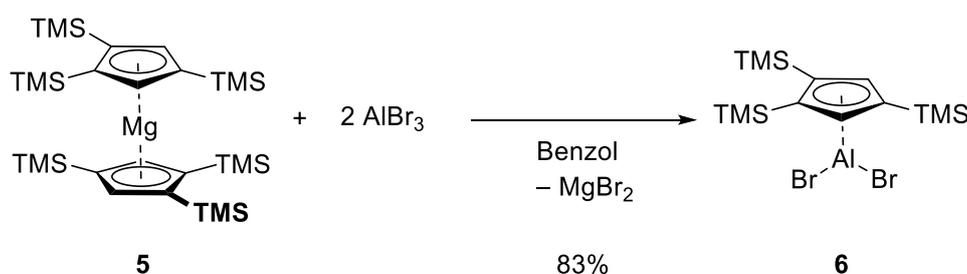
Während die Darstellung der $\text{M}_n(\text{Cp}^{\text{R}})_m$ -Salze **2a/b** und **3a/b** in guten Ausbeuten gelingt, läuft die anschließende Salzmetathese mit AlBr_3 in allen Fällen äußerst unselektiv ab. Bei keiner der Reaktionen war es möglich, die gewünschten Vorstufen $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlBr}_2$ **4a/b** in

ausreichenden Mengen zu isolieren. Somit scheinen sterisch anspruchsvollere Cp^R-Ligandensysteme nicht für die Darstellung neuartiger Al(I)-Verbindungen geeignet zu sein.

Hingegen war bei der Verwendung von Ligandensystemen mit geringerem sterischem Anspruch, wie Cp^{2t} (Cp^{2t} = η⁵-1,3-(*t*Bu)₂-C₅H₃) die Darstellung der Vorstufe Cp^{2t}AlX₂ erfolgreich. Eine zu Schema 8 analoge weitere Umsetzung mit dem [Cp*Al]₄-Tetramer lief jedoch unselektiv ab und führte nicht zu dem gewünschten Cp^{2t}Al(I)→Cp*Al(III)Br₂ Addukt. Somit wurde gezeigt, dass auch der Einsatz sterisch weniger anspruchsvoller Cp-Liganden nicht zielführend für die Darstellung isolierbarer Cp-basierter Al(I)-Verbindungen ist.

1.2 Einfluss der Elektronik

Da eine Veränderung der sterischen Situation am Cp-Liganden nicht möglich war, sollte anschließend der elektronische Einfluss der Substituenten am Cp-Ring untersucht werden. Hierfür wurden an Stelle der peripheren *tert*-Butyl-Gruppen des Cp^{3t}Al(I) isostere TMS-Einheiten eingesetzt. Die Darstellung von Cp^{3Si}AlBr₂ (**6**) (Cp^{3Si} = η⁵-1,2,4-(TMS)₃-C₅H₂) erfolgte durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten AlBr₃ mit dem Magnesocen (Cp^{3Si})₂Mg (**5**) in Benzol bei Raumtemperatur (Schema 24).



Schema 24. Darstellung von Cp^{3Si}AlBr₂ ausgehend von **5**.

Im ¹H-NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der beiden CH-Einheiten am Cp^{3Si}-Liganden tieffeldverschoben bei 7.02 ppm und 7.42 ppm vor (vgl. δ(CH(Cp^{3t}AlBr₂)) = 6.64 ppm), was auf eine Entschirmung und somit positive Polarisierung hinweist.^[42] Daneben kann die erwartete Hochfeldverschiebung für die Methylprotonen der TMS-Gruppen detektiert werden. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum wird für Verbindung **6** eine Resonanz bei –39 ppm gefunden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung wurde

Verbindung **6** in Form farbloser Kristalle erhalten und die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 6, monokline Raumgruppe Cc , $Z = 4$).

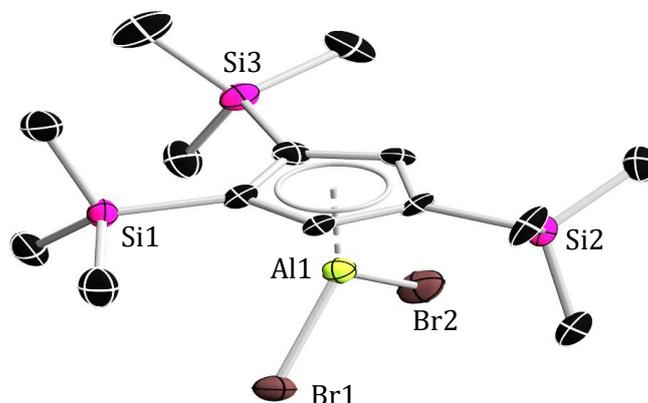
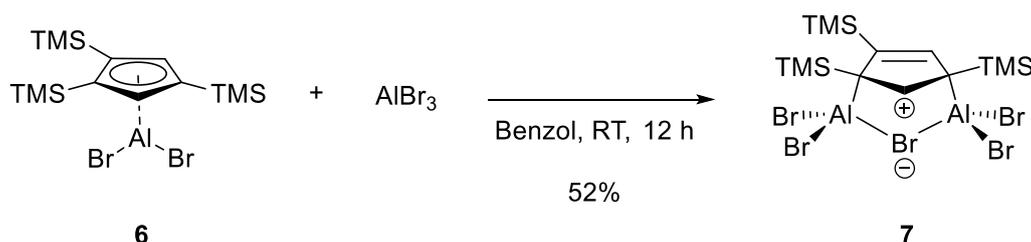


Abbildung 6. Festkörperstruktur von **6**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–Br1 2.290(4), Al1–Br2 2.298(3), Al1–C1 2.199(11), Al1–C2 2.201(11), Al1–C3 2.195(12), Al1–C4 2.197(11), Al1–C5 2.183(11); Br1–Al1–Br2 101.76(13).

Im Festkörper liegt für **6** analog zu $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{AlBr}_2$ eine η^5 -Koordination des Cp^{3Si} -Liganden an das Aluminiumzentrum vor. Auch die übrigen Bindungsparameter von **6** sind vergleichbar mit denen von $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{AlBr}_2$.^[42] Im Gegensatz zu $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{AlBr}_2$, welches in Anwesenheit von AlBr_3 stabil ist, konnte bei Verwenden eines Überschusses an AlBr_3 die teilweise Umwandlung von **6** zu einer neuen Spezies mit einer Resonanz bei 102 ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum bemerkt werden. Daher wurde **6** gezielt mit einem Äquivalent AlBr_3 bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 25).



Schema 25. Darstellung von Verbindung **7** durch Umsetzung von **6** mit AlBr_3 .

Im ^1H -NMR-Spektrum liegen nach 12 h Reaktionszeit die CH-Gruppen am Cp^{3Si} -Liganden stark tieffeldverschoben bei 8.50 ppm vor (vgl. $\delta(\mathbf{6}) = 7.42$ ppm). Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produkts kann für die beiden CH-Gruppen eine Resonanz im tiefen Feld bei 176.8 ppm detektiert werden. Aus den NMR-spektroskopischen Daten kann auf eine starke Entschirmung und positive Polarisierung dieser CH-Gruppen geschlossen werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur wurde

Verbindung **7** in Form roter Kristalle mit einer Ausbeute von 83% erhalten. Die Molekülstruktur von **7** im Festkörper wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 7, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$).

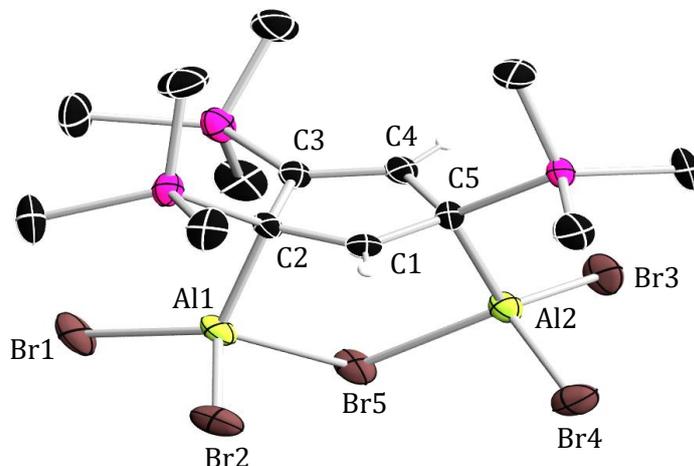


Abbildung 7. Festkörperstruktur von **7**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.427(4), C1–C5 1.426(4), C2–C3 1.492(4), C3–C4 1.376(4), C4–C5 1.469(4), Al1–C2 2.033(3), Al2–C5 2.043(3), Si1–C2 1.955(3), Si2–C5 1.939(3), Si3–C3 1.894(3), Al1–Br1 2.257(1), Al1–Br2 2.268(1), Al2–Br3 2.264(1), Al2–Br4 2.267(1), Al1–Br5 2.437(1), Al2–Br5 2.428(1); Al2–Br5–Al1 101.05(4), C2–Al1–Br5 102.28(8), C5–Al2–Br5 105.93(8), C2–C1–C5 112.2(2).

In dem zentralen, aus dem $\text{Cp}^{3\text{Si}}$ -Liganden hervorgegangenen C_5 -Carbocyclus von **7** liegen alle fünf Kohlenstoffatome nahezu planar in einer Ebene. Der C_5 -Cyclus wird über die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C2 und C5 von einem $(\text{AlBr}_2)\text{-Br-(Br}_2\text{Al)}$ -Henkel verbrückt. Die übrigen drei Kohlenstoffatome des Rings sind sp^2 -hybridisiert, wobei der Bindungsabstand zwischen C3 und C4 mit 1.375(4) Å deutlich verkürzt ist und damit im Bereich einer klassischen C=C-Doppelbindung liegt.^[138] Die Bindungslängen C2–C1 bzw. C5–C1 liegen mit 1.418(4) Å bzw. 1.420 Å im Grenzbereich zwischen einer klassischen C–C-Einfachbindung (1.53 Å) und C=C-Doppelbindung (1.32 Å), was auf eine gewisse Wechselwirkung von C1 mit den C–Si- σ -Bindungen und C–Al- σ -Bindungen hinweist.^[138] Die sp^2 -Hybridisierung von C1 sowie die beobachteten Bindungsverkürzungen lassen sich durch das Vorliegen einer positiven Ladung an C1 erklären. Diese wird durch Hyperkonjugationswechselwirkung mit den β -ständigen Atomen über die C2–C1- bzw. C5–C1-Bindungen hinweg stabilisiert (sog. β -Effekt des Siliciums).^[139-143] Die C3=C4-Alkenyleinheit ist über die Bindungen C2–C3 und C4–C5 mit dem carbokationischen Fragment über zwei C–C-Einfachbindungen verknüpft (vgl. C2–C3 1.492(4) Å und C4–C5 1.469(4) Å mit C–C_{klass} 1.53 Å). Die Aluminium-Brom-Bindungslängen der nicht

verbrückenden Bromatome liegen mit 2.257(1) Å bis 2.268(1) Å im Bereich bekannter Al–Br-Einfachbindungen, wohingegen die Al1–Br5–Al2 Bindungen mit 2.438(1) Å bzw. 2.428(1) Å aufgeweitet sind.^[42, 144-146] Die Al–C-Bindungslängen liegen mit 2.033(3) Å und 2.043(3) Å im Bereich typischer, kovalenter Al–C-Bindungen.^[145, 147] In Summe sind diese Bindungsdaten mit dem Vorhandensein einer negativen Ladung an Br5 erklärbar, welche das formale Gegenion zum kationischen Cyclopenten-4-yl-Fragment bildet. Insgesamt ergibt sich damit für Verbindung **7** eine zwitterionische, bicyclische und nach außen hin neutrale Struktur.

Die spektroskopischen Daten in Kombination mit der Festkörperstruktur legen nahe, dass **7** durch die carbokationische Ladung an C1 ein Derivat der Stammverbindung des Cyclopentenylkations ($C_5H_7^+$) darstellt. Formal sind drei verschiedene Isomere für das Cyclopentenylkation denkbar, deren Stabilitäten durch quantenchemische Rechnungen von Dr. THOMAS KUPFER evaluiert wurden (Abbildung 8).^[148-152]

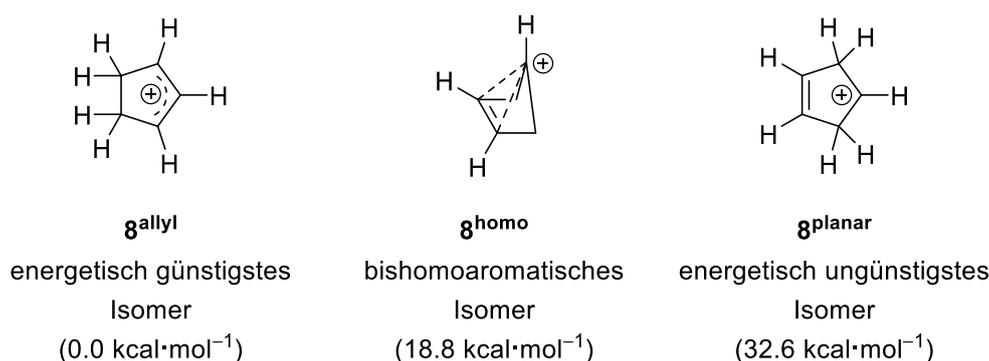


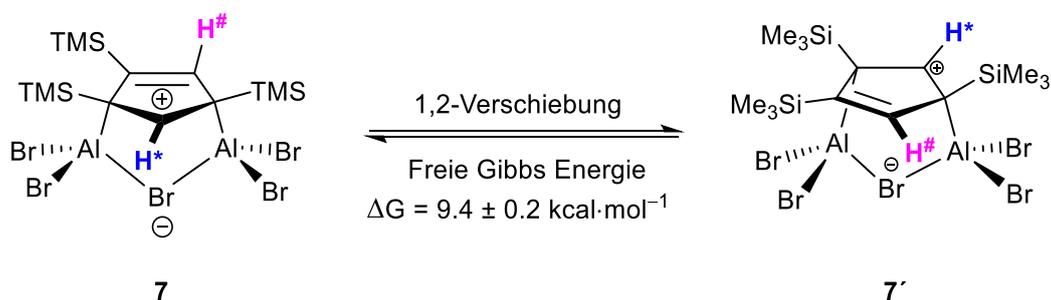
Abbildung 8. Berechnete, relative Energien der Isomere des Cyclopentenyl-Kations (MP3/6-31G**).

Bei dem energetisch günstigsten Isomer (**8allyl**) wird die positive Ladung kontinuierlich über eine allylische C3-Einheit delokalisiert, wobei die übrigen beiden C-Atome gesättigt sind und nicht an der Konjugation teilnehmen. Im Gegensatz dazu ist bei dem energetisch ungünstigsten, planaren Isomer (**8planar**) die positive Ladung auf einem einzigen C-Atom lokalisiert und durch je eine CH₂-Einheit von der C=C-Doppelbindung getrennt, sodass hier keine Resonanzstabilisierung erfolgen kann. Ein Grenzfall ist das bishomoaromatische Isomer (**8homo**). Bei homoaromatischen Systemen ist die cyclische Konjugation zwar durch eine oder mehrere gesättigte Einheiten unterbrochen, aber dennoch durch Aufhebung der Planarität vorhanden.^[150] Im Fall von **8homo** wird diese Homoaromatizität durch Annahme einer gespannten *envelope*-Konformationen erreicht,

wobei das freie p-Orbital des kationischen C-Atoms mit der π -Bindung in Wechselwirkung treten kann.^[151, 152]

In vorausgegangenen Arbeiten an verschiedenen Cyclopenten-Derivaten konnte bislang nur das allylische Isomer **8^{allyl}** erzeugt und beobachtet werden. Versuche zur Darstellung der Isomere **8^{homo}** und **8^{planar}** durch Solvolyse ausgehend von 4-Br/OTs-Cyclopenten (OTs = Tosylat) waren nicht erfolgreich. In diesen Experimenten konnte ausschließlich das allylische Isomer **8^{allyl}** durch eine 1,2-Hydridverschiebung detektiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit gesammelten spektroskopischen und röntgenkristallographischen Daten von **7** legen nahe, dass die Verbindung den ersten stabilen und isolierbaren Vertreter eines planaren, kationischen Cyclopentenylsystems vom Typ **8^{planar}** darstellt.^[149, 153]

Für **7** konnte in Lösung bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden CH-Gruppen detektiert werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung stellt die reversible 1,2-Verschiebung eines der verbrückenden Aluminiumatome zu einer der beiden benachbarten TMS-C-Einheiten in Lösung dar (Schema 26).



Schema 26. Reversibler 1,2-Shift von **7** zu **7'** (ΔG = Freie Gibbs-Energie).

Zum Nachweis dieser dynamischen Struktur wurde eine Tieftemperatur-NMR-Messung (VT-NMR) von Verbindung **7** in Toluol-*d*₃ aufgenommen, wobei die Probe bis auf eine Temperatur von -95 °C abgekühlt wurde (Abbildung 9). Beim Absenken der Temperatur wird zunächst eine Signalverbreiterung beobachtet, bis bei -57 °C die Koaleszenztemperatur T_c erreicht wird und eine Aufspaltung des Signals erfolgt. Bei weiterem Abkühlen der Lösung bis auf -95 °C werden ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren mit scharfen, getrennten Signalsätzen erhalten.

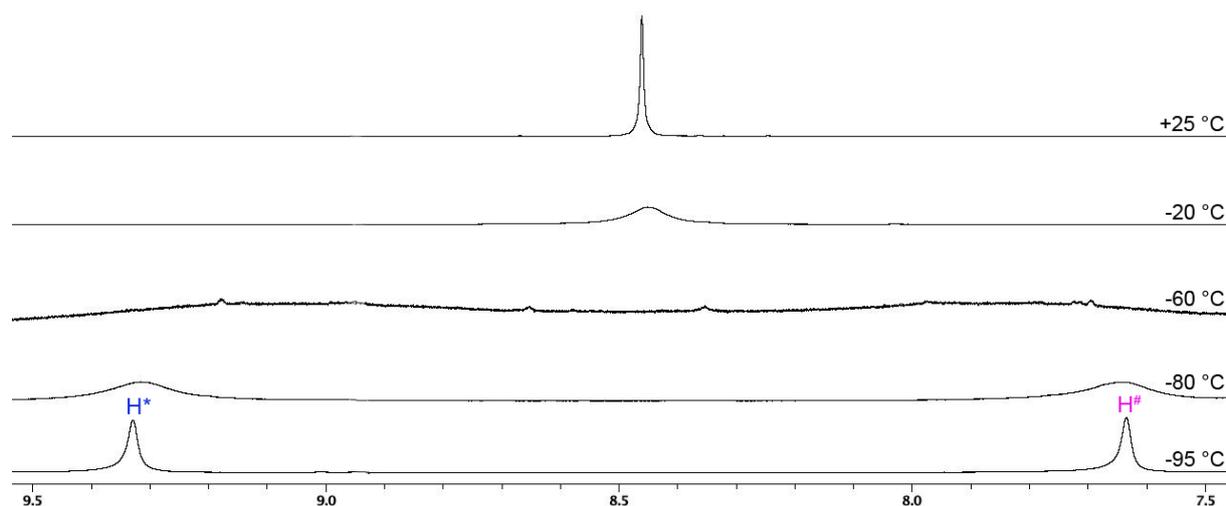
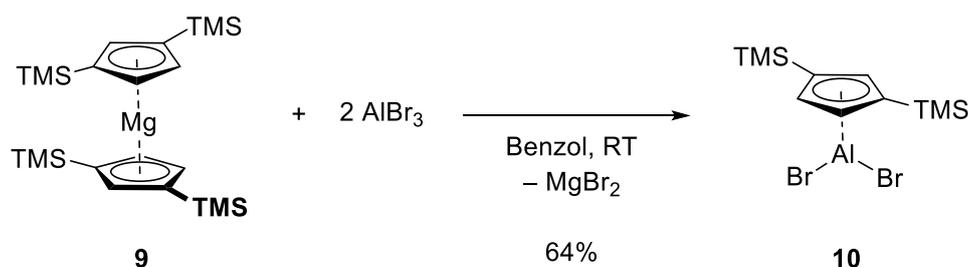


Abbildung 9. Ausschnitt der VT- ^1H -NMR-Spektren von **7** in Toluol- d_8 von +25 °C bis –95 °C.

Die bei niedrigen Temperaturen getrennten Signalsätze beschreiben den starren Zustand des Systems. So zeigt sich im ^1H -VT-NMR-Spektrum für **H*** ein Tieffeldshift zu 9.29 ppm und für **H#** ein Hochfeldshift zu 7.60 ppm (vgl. 8.50 ppm bei 25 °C). Weiterhin weist das ^{13}C -VT-NMR-Spektrum eine tieffeldverschobene Resonanz bei –196.4 ppm für das C–**H***-Fragment und bei 159.4 ppm (C3) bzw. 154.9 ppm (C4) für die C=C-Alkenyl-Einheit auf. Hierdurch bestätigt sich die Annahme, dass der bei Raumtemperatur gemittelte Signalsatz für die beiden Protonen **H#** und **H*** bei 8.50 ppm durch eine fluktuierende Struktur von **7** verursacht wird. Mittels der Koaleszenztemperatur T_c wurden außerdem eine Geschwindigkeitskonstante k_c von 1505 s^{-1} und eine Aktivierungsbarriere ΔG_c^\ddagger von $9.4 \pm 0.2\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die 1,2-Verschiebung bestimmt. Diese Werte werden durch quantenchemische Rechnungen von Dr. THOMAS KUPFER bestätigt, bei denen eine ähnliche Aktivierungsbarriere ΔG_c^\ddagger von $8.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt wurde. Die theoretischen und experimentellen Daten lassen insgesamt auf einen nur geringen Energieunterschied von zwischen den beiden Isomeren schließen.

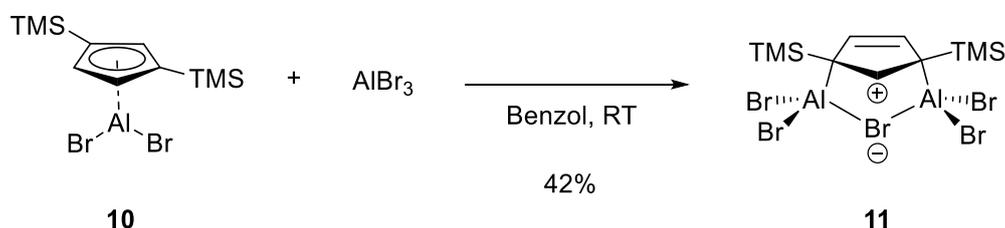
Um diesen neuartigen Zugang zu planaren, carbokationischen Cyclopentenylderivaten weiter zu untersuchen, sollte anschließend der Einfluss der TMS-Substituenten am Cp-Ring ermittelt werden. Hierfür sollte ein System mit lediglich zwei TMS-Substituenten am Cp-Liganden dargestellt werden, in welchem folglich die reversible 1,2-Verschiebung nicht stattfinden kann. Die Synthese der zweifach TMS-substituierten $\text{Cp}^{2\text{Si}}\text{AlBr}_2$ -Verbindung ($\text{Cp}^{2\text{Si}} = \eta^5\text{-1,3-TMS}_2\text{-C}_5\text{H}_2$) erfolgte analog zu Schema 24 durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten AlBr_3 mit dem entsprechenden Magnesium-Salz **9** in Benzol bei Raumtemperatur (Schema 27).



Schema 27. Darstellung von **9** ausgehend von **8**.

Die Bildung von **10** wurde mittels ^{27}Al -NMR Spektrum durch eine neue Resonanz bei -32 ppm bestätigt (vgl. $\delta(\mathbf{6}) = -39$ ppm). Auch im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts sind die Resonanzen für die CH-Gruppen am $\text{Cp}^{2\text{Si}}$ -Liganden bei 6.75 ppm und 7.05 ppm vorhanden und liegen im erwarteten Bereich (vgl. $\delta(\mathbf{6}) = 7.42$ ppm). Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **10** als graues Pulver in moderaten Ausbeuten von 64% erhalten. Trotz intensiver Bemühungen war es jedoch nicht möglich, Einkristalle von **10** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Bei der Umsetzung von **10** mit einem weiteren Äquivalent an AlBr_3 in Benzol bei Raumtemperatur wurde nach einigen Stunden ein Farbwechsel von farblos zu gelb beobachtet (Schema 28).



Schema 28. Darstellung von Verbindung **10** ausgehend von **9**.

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung einer neuen Aluminium-Spezies mit einer Resonanz bei 102 ppm, welche mit der chemischen Verschiebung von **7** übereinstimmt (vgl. $\delta(\mathbf{7}) = 102$ ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum ist ebenfalls eine zu Verbindung **7** analoge, starke Tieffeldverschiebung von 7.05 ppm auf 9.00 ppm für eine der CH-Gruppen am $\text{Cp}^{2\text{Si}}$ -Liganden detektierbar. Diese elektronische Veränderung kann auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts nachgewiesen werden, wo sich ebenfalls eine stark tieffeldverschobene Resonanz bei 192.9 ppm findet (vgl. VT-NMR $\delta(\mathbf{7}) = -196.4$ ppm). Insgesamt sprechen die NMR-spektroskopischen Daten für eine starke Entschirmung und damit positive Polarisierung einer der CH-Gruppen, wie sie auch für Verbindung **7** beobachtet wird. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten

Benzollösung konnte Verbindung **11** in kristalliner Form mit einer Ausbeute von 42% isoliert werden. Die Molekülstruktur im Festkörper wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 10, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 8$).

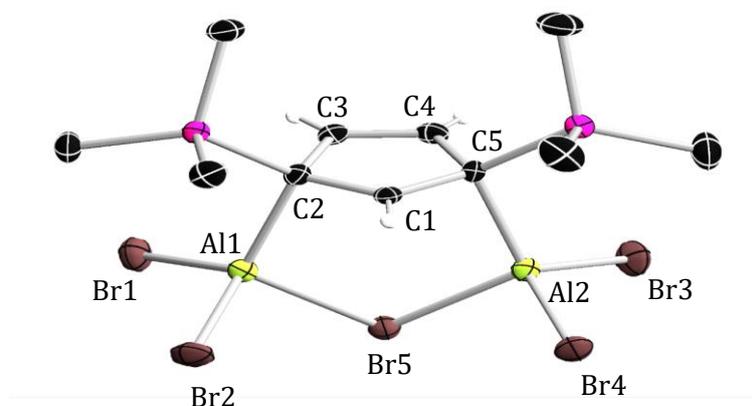


Abbildung 10. Festkörperstruktur von **11**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.435(4), C1–C5 1.424(4), C2–C3 1.477(4), C3–C4 1.347(4), C4–C5 1.479(4), Al1–C2 2.031(3), Al2–C5 2.038(3), Si1–C2 1.937(3), Si2–C5 1.943(3), Al1–Br1 2.267(1), Al1–Br2 2.268(1), Al2–Br3 2.258(1), Al2–Br4 2.268(1), Al1–Br5 2.424(1), Al2–Br5 2.425(1); Al2–Br3–Al1 103.43(3), C2–Al1–Br5 104.26(8), C5–Al2–Br5 105.62(8), C2–C1–C5 103.7(2).

Die von Verbindung **11** erhaltene Struktur ist stark vergleichbar zu der von **7**. Der C₅-Carbocyclus in **11** ist planar und wird über die sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome C2 und C5 von einem (AlBr₂)–Br–(Br₂Al)-Henkel verbrückt. Der Carbocyclus weist auch in diesem Fall ein kationisches sp²-Kohlenstoffzentrum an C1 auf, welches von den beiden sp³-Kohlenstoffatomen C2 und C5 flankiert wird. Die Bindungslängen von C1–C2 und C1–C5 liegen mit 1.435(4) Å und 1.424(4) Å in einem ähnlichen Bereich wie in **7** (vgl. **7**: C1–C2 1.418(4) Å und C1–C5 1.420(4) Å). Die übrigen Bindungsparameter sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Verbindung **7**.

Somit konnte mit **11** ein Cyclopenten-4-yl-Derivat dargestellt werden, in welchem die reversible 1,2-Verschiebung von **7** nicht stattfinden kann. Neben den Derivaten **7** und **11**, bei denen die elektronische Situation im Carbocyclus abhängig von der Anzahl an TMS-Gruppen untersucht wurde, stellt die Wahl eines anderen Halogens ebenfalls eine interessante elektronische Veränderung des Systems dar. Umsetzungsversuche der Vorstufen Cp^{3Si}AlBr₂ und Cp^{2Si}AlBr₂ mit Aluminiumtrichlorid (AlCl₃) anstelle von AlBr₃ sowie die Reaktion von Cp^{3Si}AlCl₂ mit AlCl₃ in Benzol verliefen laut NMR-Spektroskopie

deutlich unselektiver. In keinem der Fälle war die Isolierung eines Produkts möglich. Beim Einsatz der siliciumfreien und Kohlenstoff-substituierten Cp^R-Liganden (Cp^R = Cp^{3t}, Cp^{2t}, Cp^{*}) erfolgte auch nach mehreren Tagen keine Umsetzung von Cp^RAlBr₂ mit dem zusätzlichen Äquivalent AlBr₃. Daraus kann gefolgert werden, dass für die Bildung der Cyclopent-4-yl-Kationen **7** und **11** die elektronischen Effekte der β -ständigen Silicium-Gruppen und nicht das Substitutionsmuster allgemein entscheidend sind.

Um die elektronische Struktur der Cyclopenten-4-yl-Derivate zu untersuchen, wurden von Dr. THOMAS KUPFER eine Reihe an quantenchemischen Berechnungen durchgeführt. Abbildung 11 vergleicht die *Frontier Molecular Orbitals* (FMOs) von **11** mit den FMOs der Stammverbindung C₅H₇⁺ (**8^{planar}**).

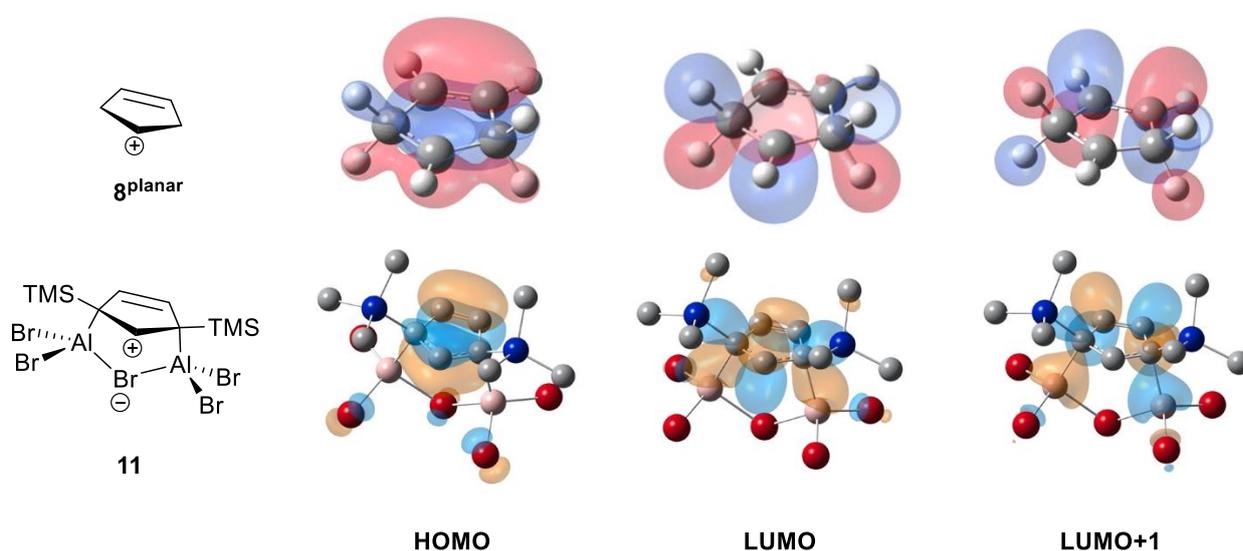


Abbildung 11. Grenz-molekularorbitale von **8^{planar}** (oben) und **11** (unten) (M06L/Def2-SVP//SMD//M06P/Def2-TZVP, Isowert: 0.04).

Die für **11** berechneten Molekularorbitale stimmen weitestgehend mit den des C₅H₇⁺-Kations **8^{planar}** überein. Das HOMO ist sowohl in **8^{planar}**, als auch in **11** π -symmetrisch. Es besteht zum Großteil aus den π -Orbitalbeiträgen der C=C-Doppelbindung zwischen C3 und C4 sowie dem carbokationischen p-Orbital an C1. Für beide Derivate ist auch ein gewisser Anteil des HOMOs an den flankierenden Atomen C2 und C5 aufgrund von Hyperkonjugationswechselwirkungen zu erkennen. Die Orbitalanteile des *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) zeigen für **8^{planar}** bzw. **11** eine deutliche, antibindende Interaktion der C-H- σ -Bindungen bzw. C-Al- und C-Si- σ -Bindungen mit dem leeren p-Orbital des carbokationischen Zentrums an C1. Das LUMO+1 entspricht der Wechselwirkung der genannten σ -Bindungen mit der jeweiligen C=C-Alkenyleinheit.

Die Stabilisierung von **11** durch Hyperkonjugationswechselwirkungen wurde anschließend mittels Analyse der *Natural Bond Orbitals* (NBOs) und der *Intrinsic Bond Orbitals* (IBOs) näher untersucht. Durch Anwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung wird eine starke Stabilisierung zwischen dem leeren p-Orbital an C1 und den C–Al- und C–Si- σ -Bindungsfragmenten gefunden (Tabelle 4).^[139-143, 154, 155]

Tabelle 4. Ergebnisse der NBO-Analyse (M06L/Def2-SVP//SMD//M06P/Def2-TZVP).

Verbindung	Energetische Stabilisierung [kJ·mol ⁻¹]	
	$\sigma(\text{C-Al})$	$\sigma(\text{C-Si})$
7	-54.5	-17.5
11	-50.7	-16.7

Diese energetische Stabilisierung ist fundamental für die Isolierung dieser Derivate des Cyclopenten-4-yl-Kations und im Vergleich mit ähnlichen literaturbekannten Systemen ungewöhnlich hoch.^[139-143, 154-156] Die IBO-Analyse von **7** und **11** zeigt ebenfalls eine Wechselwirkung der C–Al- und C–Si- σ -Bindungen mit dem vakanten p-Orbital des Carbokations.

Rechnungen der *Natural Resonance Theory* (NRT) ergaben, dass **7** und **11** hauptsächlich als Bicyclus vorliegen und die monocyclischen Spezies **7**^{LS2/LS3} sowie **11**^{LS2/LS3} nur in geringen Anteilen zur Gesamtstruktur beitragen. Eine Beschreibung der Derivate mit einem freien Bromidion (**7**^{LS4}, **11**^{LS4}) ist laut NRT-Analyse gänzlich inadäquat (Abbildung 12).

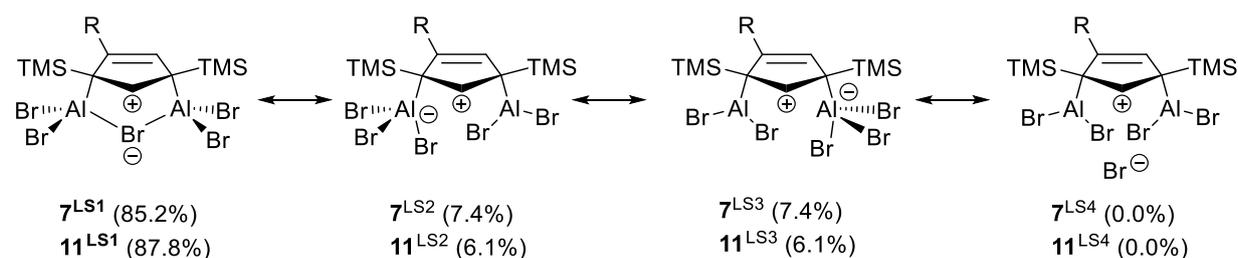


Abbildung 12. Ergebnisse der NRT-Rechnungen zu den verschiedenen möglichen Grenzstrukturen von **7** und **11** (LS = Lewis-Struktur) (M06L/Def2-SVP//SMD//M06P/Def2-TZVP).

Neben Betrachtung der Grenzorbitale und der Bindungssituation in **11** interessieren auch Grad und Ausrichtung der Elektronendelokalisation über die C₅-Einheit. Bei der *Anisotropy of Current Induced Density Methode* (ACID) werden Vektoren des angelegten Magnetfelds senkrecht zur Ringebene des zu untersuchenden cyclischen Systems angeordnet und der Ringstrom berechnet.^[157, 158] Die ACID-Rechnungen ergeben für **8**^{planar} und die beiden Derivate **7** und **11** einen im Uhrzeigersinn gerichteten,

diatropischen Ringstrom, was auf eine aromatische Delokalisierung der Elektronen in den Carbocyclen hinweist (Abbildung 13).

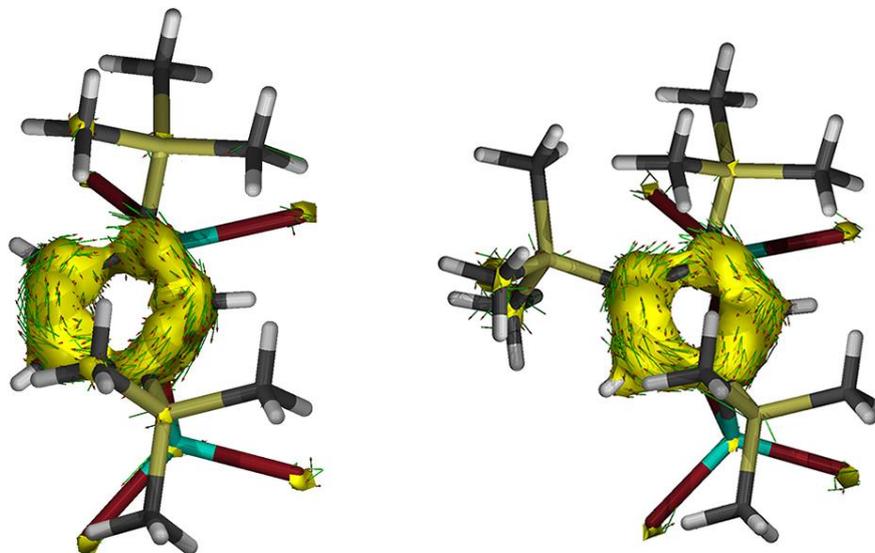


Abbildung 13. Berechnete ACID-Isosflächen der π -Systeme **11** (links) und **7** (rechts) (M06L/Def2-SVP//SMD//M06P/Def2-TZVP).

Die weitere Berechnung der *Critical Isosurface Values* (CIV) liefert für alle drei Systeme **8^{planar}**, **7** und **11** Werte, die nur geringfügig niedriger sind als die CIVs des klassischen Aromaten Benzol (Tabelle 5).^[158]

Tabelle 5. Berechnete CIV-Werte für **8^{planar}**, **7** und **11** im Vergleich zu Benzol (M06L/Def2-SVP//SMD//M06P/Def2-TZVP).

	8^{planar}	7	11	(Cp ^{2Si})Al ₂ Br ₄ ⁺	(Cp ^{3Si})Al ₂ Br ₄ ⁺	Benzol
CIV-Wert	0.071	0.060	0.061	0.056	0.054	0.074

Werden die CIVs für die hypothetischen, kationischen Verbindungen (Cp^{2Si})Al₂Br₄⁺ und (Cp^{3Si})Al₂Br₄⁺ ohne das verbrückende Bromidanion berechnet, ergeben sich vergleichbare Werte, weshalb der Beitrag des (AlBr₂)–Br–(Br₂Al)-Henkels zur Gesamtdelokalisierung der Systeme vernachlässigbar zu sein scheint.

Werden die Ergebnisse der FMO-Analyse mit denen der ACID-Isosflächen und der CIVs zusammengenommen, ergibt sich ein π -aromatischer Charakter für die Cyclopenten-4-yl-Kationen. Alle drei Verbindungen **8^{planar}**, **7** und **11** besitzen MOs mit π -Anteilen, welche durch die p_z-Orbitale des C₅-Rings gebildet werden. Die ACID-Isosflächen zeigen starke diatropische Ringströme ober- und unterhalb des Carbocyclen. Insgesamt können die betrachteten Cyclopenten-4-yl-Kationen damit als π -Aromaten angesehen werden, bei

denen die Elektronendichte über den kompletten C₅-Ring inklusive der sp³-Kohlenstoffatome delokalisiert wird.

Abschließend zu den theoretischen Berechnungen sollte das Ausmaß dieser Delokalisierung weiter bestimmt und mit anderen bekannten aromatischen Systemen vergleichbar gemacht werden. Zu diesem Zweck wurden die *Nucleus Independent Chemical Shift*-Werte (NICS(1)_{zz}), *Aromatic Fluctuation Index*-Werte (FLU), *Multicenter Delocalization Index*-Werte (mc-DI), *GIAMBAGI Multicenter Index*-Werte (I_{ring}) sowie *Multicenter Index*-Werte (MCI) berechnet (Tabelle 6).^[159-162]

Tabelle 6. Berechnete Aromatizitätsdeskriptoren für die Moleküle **8^{planar}**, **7**, **11**, **7⁺** und **11⁺**, sowie für C₆H₆, NC₅H₅, BC₅H₅ und B₃N₃H₆ als Referenz (SMD-M06L/def2-TZVP). Die Angabe der NICS-Werte erfolgt in ppm. Die Werte für mc-DI, MCI und I_{ring} wurden mit 1000 multipliziert.

	NICS(1) _{zz}	NICS(0) _{πzz}	NICS(0) _π	NICS(0) _{iso}	HOMA	mc-DI	FLU	MCI	I _{ring}
8^{planar}	-11.2	-20.9	-12.0	-2.3	-0.042	3.1	15.4	5.9	7.5
7	-22.7	-21.7	-11.0	-5.0	0.43	5.4	14.4	31.9	24.4
11	-23.1	-25.0	-14.4	-5.7	0.48	5.6	14.4	33.2	24.9
7⁺	-19.7	-22.3	-10.9	-4.4	0.44	5.9	15.0	33.2	25.4
11⁺	-20.4	-21.2	-10.4	-5.1	0.49	6.2	14.6	34.5	26.2
C ₆ H ₆	-28.9	-36.7	-24.5	-8.3	1	20.5	0	72.1	48.1
NC ₅ H ₅	-28.4	-36.6	-25.0	-7.1	0.97	19.8	4.1	66.0	44.7
BC ₅ H ₅	-25.4	-33.0	-24.6	-11.9	0.99	17.4	–	43.7	29.7
B ₃ N ₃ H ₆	-6.3	-17.1	-14.3	-1.7	0.95	5.5	–	2.0	1.6

Alle berechneten Aromatizitätsdeskriptoren zeigen, dass es sich bei den untersuchten Verbindungen um aromatische Systeme handelt. Die Stammverbindung **8^{planar}** zeigt hierbei übereinstimmend für alle Deskriptoren den geringsten Grad an Aromatizität. Die Werte für die isolierten Derivate und deren hypothetischen nackten Kationen (Cp^{2Si})Al₂Br₄⁺ und (Cp^{3Si})Al₂Br₄⁺ ähneln sich stark. Der Grad an aromatischem Charakter ist für **7** und **11** geringer als für die klassischen aromatischen Systeme Benzol, Pyridin und Borabenzol, was vermutlich auf die sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Beide Verbindungen sind jedoch laut der Rechnungen aromatischer als das sogenannte „anorganische Benzol“ Borazin.

Als nächstes sollte der Mechanismus, der zur Bildung der Cyclopenten-4-yl-Derivate führt, mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht werden (Abbildung 14).

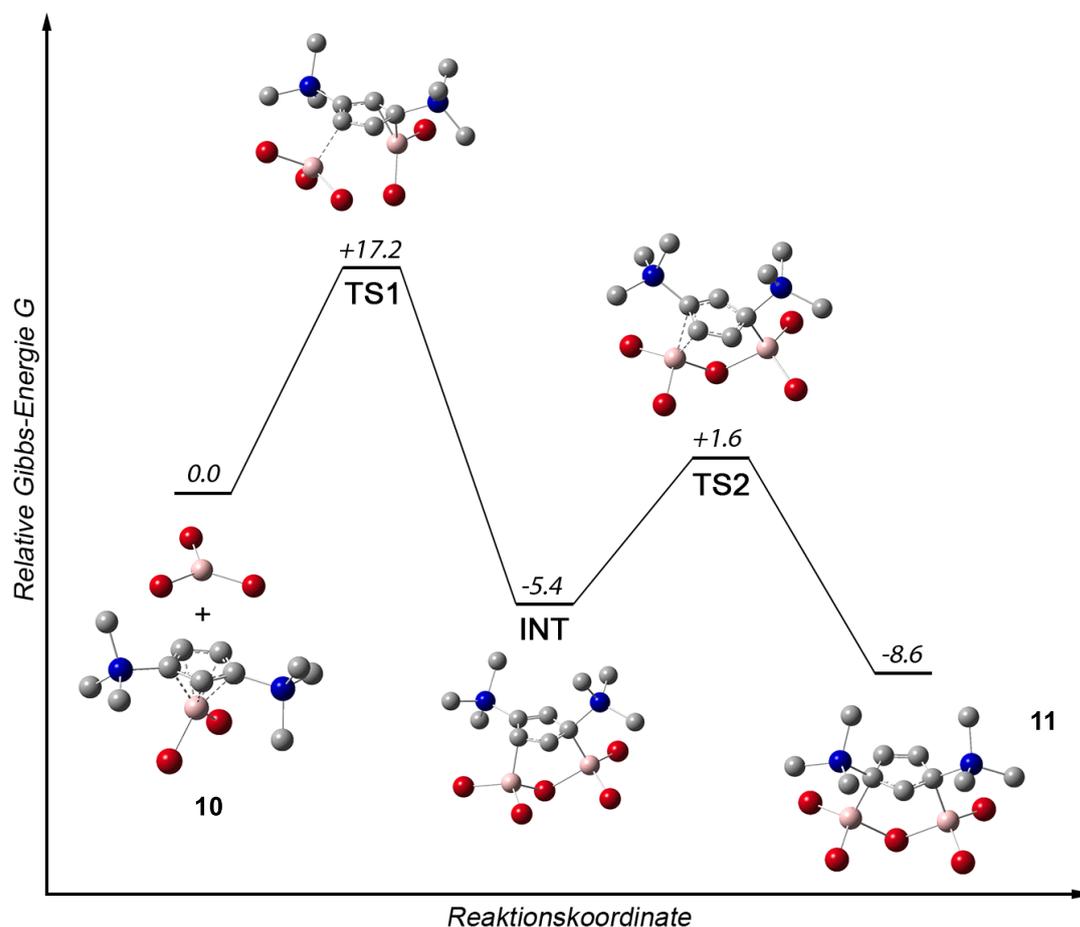
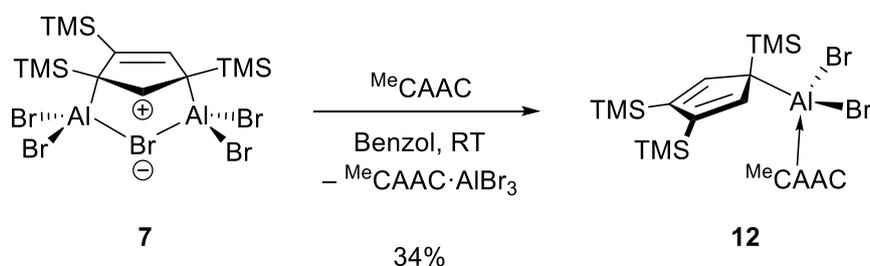


Abbildung 14. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **11** durch Reaktion von **10** mit AlBr_3 . Die relativen Gibbs-Energien G sind in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben (SMD-M06L/def2-TZVP).

Zunächst wird in Benzol eine Dissoziation von Al_2Br_6 zu AlBr_3 vermutet. Die Koordination von AlBr_3 an Verbindung **10** verläuft über den konzertierten Übergangszustand **TS1** ab, wobei sich die Haptizität des $\text{Cp}^{2\text{Si}}$ -Liganden von η^5 zu η^2 ändert. Simultan dazu kommt es zu einem Rückseitenangriff von AlBr_3 an das sterisch weniger abgeschirmte Kohlenstoffatom C4. Die hierfür nötige Aktivierungsbarriere von $+17.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ kann bei Raumtemperatur gut überwunden werden. Es kommt zur Bildung der 1,3-regioisomeren Zwischenstufe **INT**. Dieser erste Schritt ist mit $\Delta G_1 = -5.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta E_1 = -18.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ exergon und stark exotherm. Im nächsten Schritt lagert das Intermediat in einer 1,2-Verschiebung zu dem beobachteten Produkt **11** um. Diese Umlagerung verläuft über die energetisch leicht zugängliche Zwischenstufe **TS2**, in welcher das Al2-Atom eine η^2 -artige Wechselwirkung mit den beiden benachbarten

Kohlenstoffatomen eingeht. Hierdurch kann schließlich das energetisch günstigere Isomer **11** gebildet werden.

Zum Abschluss sollte durch Umsetzungen von **7** und **11** mit verschiedenen Na[BAr^F]-Salzen versucht werden, das verbrückende Bromid-Anion zu abstrahieren und das entstehende, nackte Kation durch ein schwach koordinierendes Anion zu stabilisieren. Bei allen Versuchen konnte allerdings lediglich die Zersetzung der Cyclopenten-4-yl-Derivate detektiert werden. Bei weiteren Umsetzungen von Verbindung **7** mit Lewis-basen sowie koordinierenden Lösungsmitteln konnten ebenfalls nur Zersetzungsreaktionen beobachtet werden. So wurde bei der Umsetzung von **7** mit MeCAAC bei Raumtemperatur ein LB→AlBr₃-Fragmentes (LB = Lewis-base) eliminiert und es kommt zur Ausbildung des Addukts **12** (Schema 29).



Schema 29. Umsetzung von **7** mit MeCAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) zu dem Addukt **12**.

NMR-spektroskopisch kann nach Zugabe der Lewis-base das Cyclopenten-4-yl-Kation nicht mehr nachgewiesen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum können die Signale für das erwartete MeCAAC→AlBr₃-Fragment gefunden werden, allerdings ist aufgrund des unselektiven Reaktionsverlaufes eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich.^[163] Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösungen konnten wenige geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 15, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$).

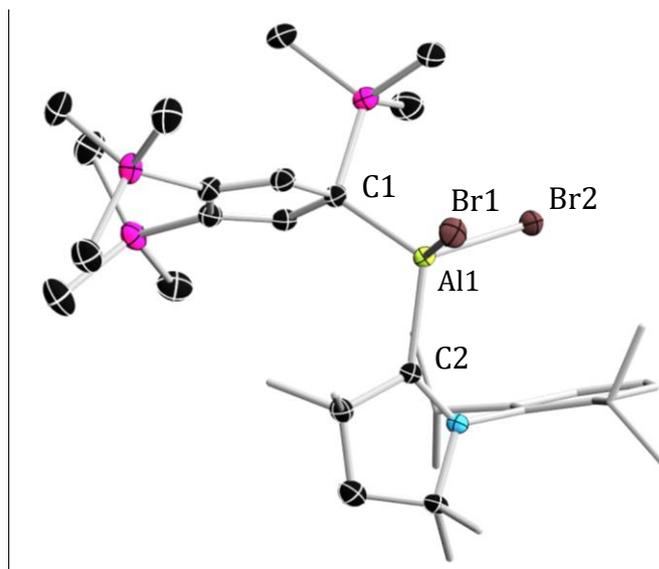


Abbildung 15. Festkörperstruktur von **12**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 2.006(3), Al1–C2 2.105(2), C2–N2 1.298(4), Al1–Br1 2.3309(8), Al1–Br2 2.3201(9); C1–Al1–Br1 109.78(8), C1–Al1–Br2 111.16(8), C1–Al1–C2 117.2(1), C2–Al1–Br1 100.57(7), C2–Al1–Br2 111.83(7).

Die Festkörperstruktur bestätigt die Ausbildung des Adduktes **12**. Das Aluminiumzentrum weist eine tetraedrische Koordination auf, wodurch es zur Verschiebung der Koordination des Cp^{3Si}-Liganden von η^5 zu η^1 kommt. Die Al–C-Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich für derartige Addukte.^[91, 163]

2 Verbesserung der Synthese von Cp^{3t}Al(I)

Die bislang einzige bekannte Route zur Darstellung von Cp^{3t}Al(I) besteht aus insgesamt 19 Stufen und beinhaltet die Umsetzung mit dem (Cp*Al)₄-Tetramer sowie mit MeCAAC im vorletzten bzw. letzten Schritt der Synthese.^[42] Durch den zusätzlichen Syntheseaufwand allein für diese beiden Reagenzien gestaltet sich die Gesamtsynthese von Cp^{3t}Al(I) als äußerst zeitaufwändig, unökonomisch und ist zudem auf Ausbeuten im Milligramm-Maßstab limitiert. Das Potential von Cp^{3t}Al(I) für die Darstellung neuartiger, hochreaktiver Aluminium-Elementverbindungen wird somit vorrangig durch die schlechte Zugänglichkeit limitiert.^[90] Daher war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Literatursynthese von Cp^{3t}Al(I) zu verbessern und die Verbindung im Gramm-Maßstab verfügbar zu machen.

In der Literatur wurde von der Gruppe um GANESAMOORTHY bereits eine alternative Darstellungsmethode für das (Cp*Al)₄-Tetramer vorgestellt. Hierbei wurde die Zielverbindung (Cp*Al)₄ über eine Cp*H Eliminierung der Vorstufe (Cp*)₂AlH erhalten.^[60] Versuche zur Darstellung einer analogen, zweifach Cp^{3t}-substituierten Verbindung (Cp^{3t})₂AlH im Rahmen dieser Arbeit waren nicht erfolgreich, was vermutlich auf den größeren sterischen Anspruch des Cp^{3t}-Liganden zurückzuführen ist. Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Reduktion der Cp*AlCl₂ Vorstufe mit elementarem Kalium zu (Cp*Al)₄, die zwei Jahre nach der ersten Beschreibung der Verbindung durch die Gruppe um ROESKY vorgestellt wurde.^[59]

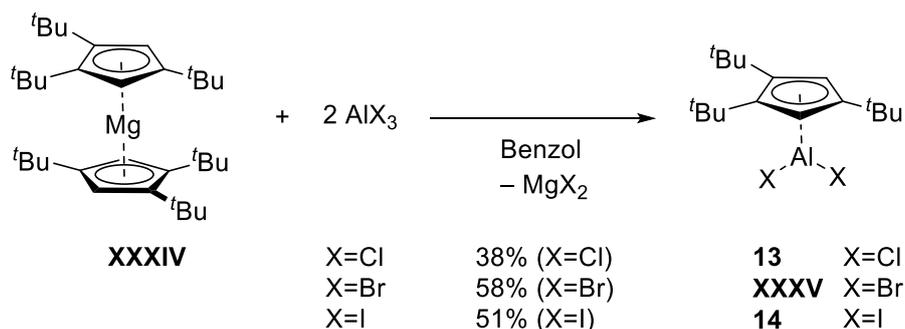
Beim Trendvergleich der Al–X-Bindungsstärken zeigt sich, dass die Al–X-Bindung mit zunehmender Ordnungszahl der Halogene schwächer wird (Tabelle 7).^[38]

Tabelle 7. Vergleich der Bindungsdissoziationsenergie der Al–X-Bindungen (X = Cl, Br, I).^[38]

	Al–Cl	Al–Br	Al–I
Bindungsdissoziationsenergie [kJ·mol ⁻¹]	331	256	172

Somit ist zu erwarten, dass niedervalente Aluminiumverbindungen bevorzugt durch die Reduktion der entsprechenden iodierten Al(III)-Vorstufe erhalten werden könnten.

Um diese Überlegung zu testen, wurden zunächst die jeweiligen Cp^{3t}AlX₂-Vorstufen (X = Cl, Br, I) der verschiedenen Halogene über die literaturbekannte Route des Magnesocens **XXXIV** dargestellt (Schema 30).^[42]



Schema 30. Darstellung der Verbindungen **13**, **XXXV** und **14** ausgehend vom Magnesocen **XXXIV**.

Nach Aufarbeitung konnten die Verbindungen **13**, **XXXV** und **14** als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten von 58% ($X = \text{Br}$) und 51% ($X = \text{I}$) bzw. moderaten Ausbeuten von 38% ($X = \text{Cl}$) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen gesättigter Lösungen von **13** und **14** in Benzol wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, wodurch jeweils ein zu **XXXV** analoges Strukturmotiv als Konnektivitätsbeweis erhalten werden konnte (Abbildung 16).

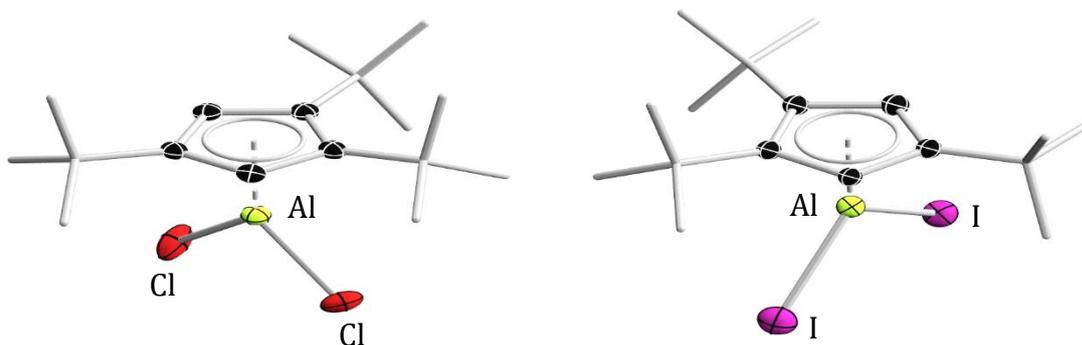
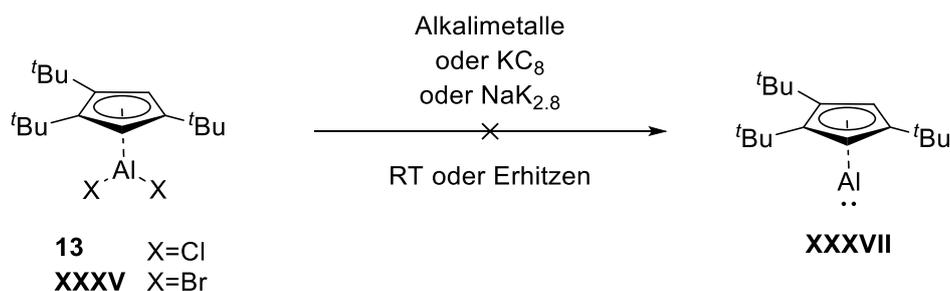


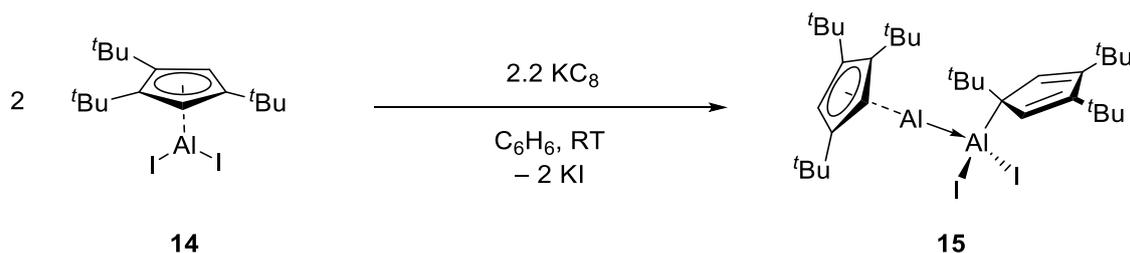
Abbildung 16. Konnektivitätsbeweis von **13** und **14** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel.

Versuche, die chlorierte bzw. bromierte Vorstufe **13** bzw. **XXXV** mit gängigen Reduktionsmitteln wie elementaren Alkalimetallen (Na, K, Li), Natrium-Kalium-Legierung ($\text{NaK}_{2.8}$) oder KC_8 in Benzol direkt zu $\text{Cp}^3\text{Al}(\text{I})$ zu reduzieren, waren nicht erfolgreich (Schema 31).



Schema 31. Reduktionsversuche von **13** und **XXXV** mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

Bei keiner der Reaktionen fand bei Raumtemperatur laut ^1H -NMR- oder ^{27}Al -NMR-Spektrum eine Umsetzung zu dem literaturbekannten Produkt statt. Anschließendes Erhitzen der Reaktionslösung resultierte ausschließlich in der Bildung von $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{-H}$ -Zersetzungsprodukten, die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden. Bei der Reaktion der iodierten Vorstufe **14** mit KC_8 konnte hingegen bereits bei Raumtemperatur die Entstehung eines neuen, breiten Signals im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei -144 ppm (vgl. $\delta(\mathbf{14}) = -108$ ppm, $\delta(\mathbf{XXXVII}) = -161$ ppm) beobachtet werden (Schema 32).^[42]



Schema 32. Reduktion von **14** mit KC_8 bei Raumtemperatur zu **15**.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur konnte Verbindung **15** in Form einiger weniger farbloser Kristalle gewonnen werden, wobei die erhaltenen Mengen so gering waren, dass keine Ausbeute bestimmbar war. Die Festkörperstruktur von **15** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die erhaltenen Daten lassen keine Diskussion der Bindungsparameter zu und dienen lediglich als Konnektivitätsbeweis (Abbildung 17).

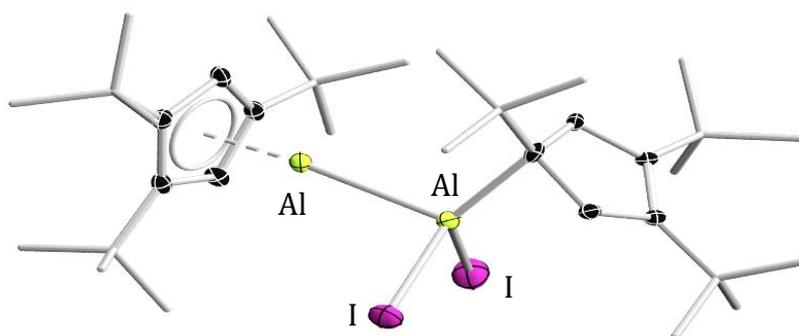
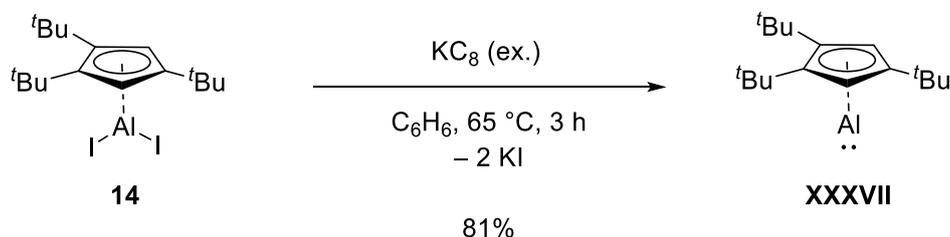


Abbildung 15. Konnektivitätsbeweis von **15** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel.

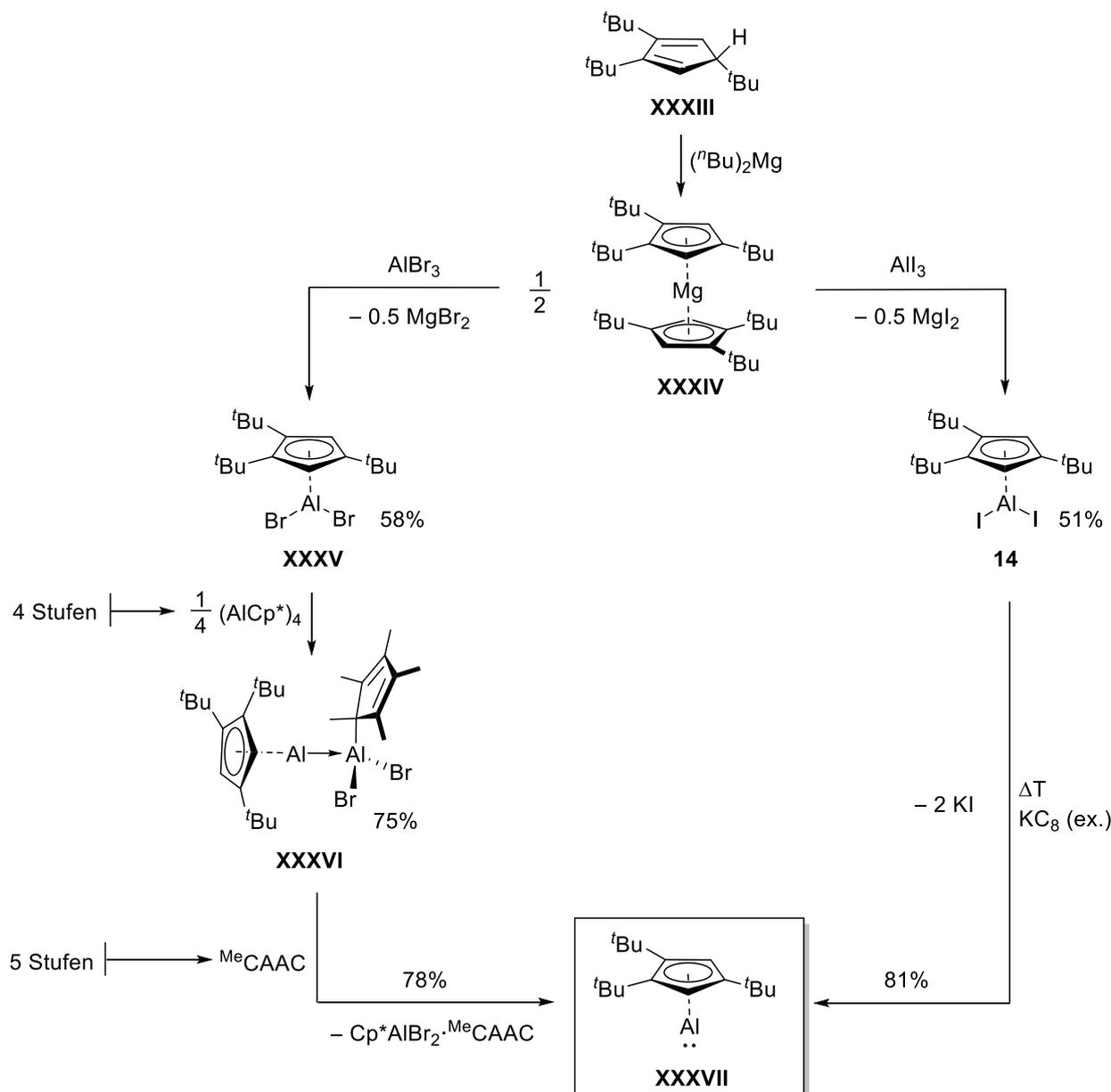
Formal koordiniert in **15** ein reduziertes $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ -Fragment an die Ausgangsverbindung **14**, wobei es zur Ausbildung eines $\text{Al(I)} \rightarrow \text{Al(III)}$ -Lewis-säure-Base-Addukts kommt. Aus der Bildung von **15** kann geschlossen werden, dass eine Reduktion von $\text{Cp}^{3t}\text{AlI}_2$ zu $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ mittels KC_8 prinzipiell möglich ist, bei Raumtemperatur allerdings nur langsam bzw. unvollständig abläuft. Um eine komplette Umsetzung zu erreichen, wurde eine Lösung von $\text{Cp}^{3t}\text{AlI}_2$ (**14**) in Benzol mit einem Überschuss an KC_8 versetzt und für mehrere Stunden auf 65°C erhitzt (Schema 33).



Schema 33. Darstellung von **XXXVII** durch direkte Reduktion mit einem Überschuss KC_8 und Erhitzen.

Die Reaktionslösung zeigte nach 3 h Reaktionszeit und entsprechender Aufarbeitung die charakteristische goldgelbe Färbung für $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum bestätigt die Bildung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ (**XXXVII**) durch eine neue Resonanz bei -161 ppm, die mit der literaturbekannten chemischen Verschiebung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ übereinstimmt. Auch im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Signalsatz für den Cp^{3t} -Liganden mit den charakteristischen und literaturbekannten Resonanzen bei 1.20 ppm, 1.38 ppm und 5.91 ppm detektiert. Nach der Aufarbeitung konnte Verbindung $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ in Ausbeuten von 81% isoliert werden.^[42]

Somit ist eine selektive Reduktion der leicht zugänglichen Ausgangsverbindung $\text{Cp}^{3t}\text{AlI}_2$ mit KC_8 durch Erhitzen möglich. Insgesamt ist es damit gelungen, die Syntheseroute um mehrere anspruchsvolle und zeitintensive Teilschritte wie der Synthese von MeCAAC sowie des Aluminium(I)-Tetramers $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ zu verkürzen. Weiterhin wurde durch diese Verbesserungen das Ziel erreicht, $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ im Gramm-Maßstab verfügbar zu machen. Schema 34 vergleicht die optimierte Synthese von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ (rechts) mit der bislang verfolgten Route (links).^[42]



Schema 34. Vergleich der literaturbekannten Syntheseroute von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ **XXXVII** (links) mit den im Rahmen dieser Arbeit erreichten Optimierung (rechts).

Es ist allerdings zu erwähnen, dass eine Adaption dieser neuen Syntheseroute für weitere Cp^RAlI_2 -Systeme ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^{3\text{Si}}, \text{Cp}^{2\text{Si}}, \text{Cp}^{2\text{t}}$) nicht erfolgreich war. Bei keinem der Versuche

wurden die charakteristischen Resonanzen für die entsprechende niedervalente $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}(\text{I})$ -Spezies im ^{27}Al -NMR-Spektrum detektiert, sodass sich die Anwendbarkeit der in Schema 34 gezeigten Route auf $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}(\text{I})$ beschränkt.

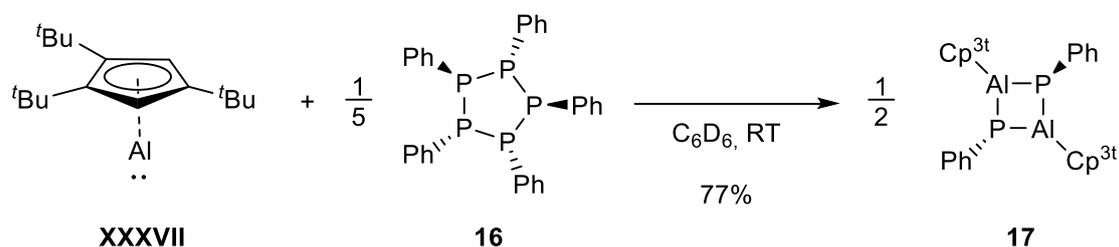
3 Darstellung von Al–P-Ringsystemen ausgehend von Phosphiranen

Bislang wurde die Darstellung neuartiger Cp^{3t}Al(I)-basierter Aluminium-Element-Verbindungen durch die schlechte Zugänglichkeit von Cp^{3t}Al(I) limitiert. Mittels der in Kapitel 2 vorgestellten Syntheseoptimierung konnte dieses grundlegende Problem behoben werden. Somit war das nächste Ziel dieser Arbeit die Darstellung neuartiger Al=E-Mehrfachbindungssysteme.

Für die Generierung derartiger Spezies gibt es prinzipiell zwei verschiedene Ansätze. Einerseits kann eine halogenierte, normalvalente Elementvorstufe eingesetzt und durch Cp^{3t}Al(I) *in situ* reduziert werden, um dann mit einem weiteren Äquivalent Cp^{3t}Al(I) zu reagieren (siehe Schema 18).^[118] Zum anderen kann eine niedervalente Elementverbindung direkt mit Cp^{3t}Al(I) umgesetzt werden, wobei der Teilschritt der vorherigen Reduktion entfällt. Die zweite Methode ist allgemein zielführender, da weniger Nebenreaktionen zu erwarten sind.^[97]

3.1 Cp^{3t}-basierte Al–P-Ringsysteme

Phosphinidene sind niedervalente Phosphorverbindungen, die in Form ihrer Oligomere, der Phosphirane (sog. Cyclooligophosphane), zugänglich sind.^[127, 164, 165] Pentaphenylpentaphosphiran (PPh)₅ **16** stellt formal das Pentamer des *in situ* generierten Phenylphosphiniden „PPh“ dar und wurde daher bei ersten Untersuchungen für eine äquimolare Umsetzung mit Cp^{3t}Al(I) ausgewählt (Schema 35).



Schema 35. Darstellung von **17** aus **XXXVII** und dem Phosphiran **16**.

Wird die Reaktion in Benzol bei Raumtemperatur durchgeführt, erfolgt direkt bei Zugabe von Cp^{3t}Al(I) ein Farbumschlag von farblos zu gelb. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird eine neue Resonanz bei –130.6 ppm detektiert. Mittels ¹H-NMR-Spektrum kann die Bildung einer neuen Spezies mit dem Verhältnis von 1:1 für den Phenylrest am Phosphiniden und die Cp^{3t}-Gruppe nachgewiesen werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten

Benzollösung bei Raumtemperatur konnte Verbindung **17** in Form gelber Kristalle mit Ausbeuten von 77% gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **17** wurde anschließend mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 16, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$).

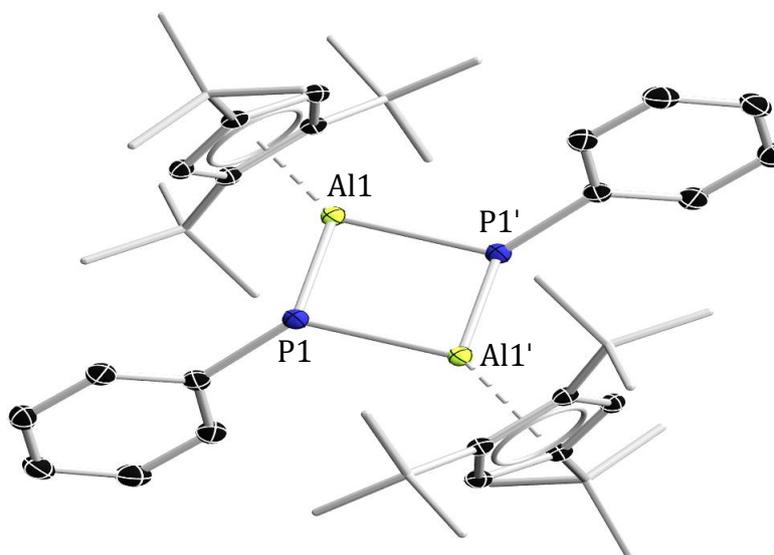


Abbildung 16. Festkörperstruktur von **17**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–P1 1.8318(13), P1–Al1 2.3200(5), P1–Al1' 2.3389(5), Al1–Ct1 1.905; Al1–P1–Al1' 88.97(2), P1–Al1–P1' 91.03(2), Al–C^{cp} 2.238(1)–2.303(1).

Das Zentrum von **17** bildet ein 4-gliedriger Ring mit alternierender Anordnung der Aluminium- und Phosphoratome und einem Inversionszentrum in der Mitte des Rings. Die P–Al–P und Al–P–Al-Bindungswinkel von $91.03(2)^\circ$ bzw. $88.97(2)^\circ$ weichen nur minimal von einem rechten Winkel ab, sodass der aufgespannte 4-Ring insgesamt lediglich leicht rautenförmig verzerrt und weitestgehend planar ist. Die Al–P-Bindungslängen liegen mit $2.3200(5)$ Å und $2.3389(5)$ Å im erwarteten Bereich für Aluminium-Phosphor-Ringsysteme mit alternierender Al–P-Anordnung (vgl. $2.3288(3)$ Å bis $2.336(3)$ Å für die 6-gliedrige Spezies $[(\text{Mes}^*)\text{AlP}(\text{Ph})]_3$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$)).^[166] Für die Phenylgruppen an den P-Atomen findet sich eine *trans*-Anordnung bzgl. des (AlP)₂-Rings. Die Al–C Bindungslängen liegen zwischen $2.238(1)$ Å und $2.303(1)$ Å, was einer η^5 -Koordination des Cp^{3t}-Liganden entspricht.^[42, 90]

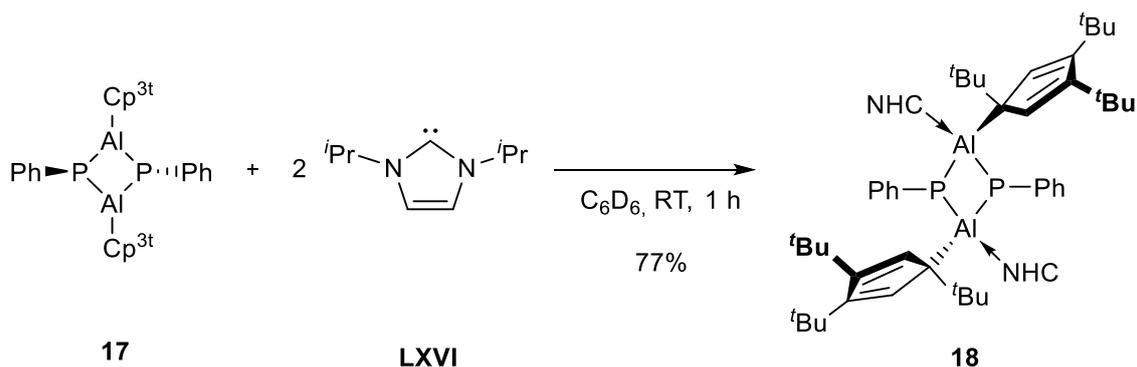
Während die Aufnahme gut aufgelöster ¹H-NMR- sowie ³¹P-NMR-Spektren bei Verwendung konzentrierter Proben von **17** möglich ist, konnten aufgrund der geringen Kernempfindlichkeit keine aussagekräftigen ¹³C{¹H}-NMR-Spektren erhalten werden. Allgemein wird die NMR-spektroskopische Charakterisierung durch die schlechte

Löslichkeit bzw. der Zersetzung von **17** in gängigen deuterieren Lösungsmitteln erschwert. Eine massenspektroskopische Untersuchung bestätigt allerdings die Bildung von **17** über den erwarteten Molekülionenpeak bei $m/z = 736.44$.

17 stellt formal das Dimerisierungsprodukt einer hypothetischen Al=P-Spezies dar. Es ist allerdings nicht klar, ob eine derartige Spezies während des Reaktionsverlaufs tatsächlich gebildet wird. Zu **17** analoge Dimere sind in der Literatur bekannt, da die Kombination eines Lewis-sauren Triels mit einem elektronenreichen Pnictogen Oligomerisierungen begünstigt.^[125, 166, 167] So konnte beispielsweise durch Reaktion von R_3Si-PH_2 ($R = {}^tBuPh_2$) mit H_3AlNMe_3 das verwandte, Lewis-basen-stabilisierte Dimer $[(R_3Si)PAl(NMe_3)]_2$ erhalten werden (siehe Schema 21).^[125] Die hier vorgestellte Verbindung **17** stellt jedoch den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar, der nicht durch eine Lewis-base stabilisiert wird und somit ausschließlich drei Substituenten am jeweiligen Ringatom trägt.

Da **17** das erste Lewis-basen-freie Cyclo-1,3-diphospha-2,4-dialan ist, wurde zunächst die Reaktivität gegenüber Lewis-basen wie NHCs untersucht. Hierbei sollte das formale Dimer durch Einsatz der Lewis-base aufbrechen und so zu einem NHC-stabilisierten Phophaalumen der Form $R(NHC)Al=PR$ umgewandelt werden. Eine ähnliche Überlegung wurde bereits von der Gruppe um VON HÄNISCH ausgehend für das basenstabilisierte $[(R_3Si)PAlH(NMe_3)]_2$ -Dimer angestellt. Allerdings konnten VON HÄNISCH und Mitarbeiter bei der Umsetzung mit einem NHC lediglich einen Basenaustausch zum Bis-carbenaddukt $[(R_3Si)PAlH(NHC)]_2$ beobachten.^[125]

Daher wurde bei Raumtemperatur zwei Äquivalente eines NHCs mit **17** in Benzol umgesetzt. Wird das sterisch anspruchsvolle Carben 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (*I*Mes) verwendet, findet keine Reaktion statt. Die Umsetzungen mit kleineren NHCs wie 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (*I*Pr) **LXVI** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine leichte Hochfeldverschiebung der Resonanzen um $\Delta\delta = 7.3$ ppm (Schema 36).



Schema 36. Umsetzung von **17** mit dem NHC *i*Pr **LXVI**.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnten geeignete Einkristalle des Produktes **18** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 17, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$).

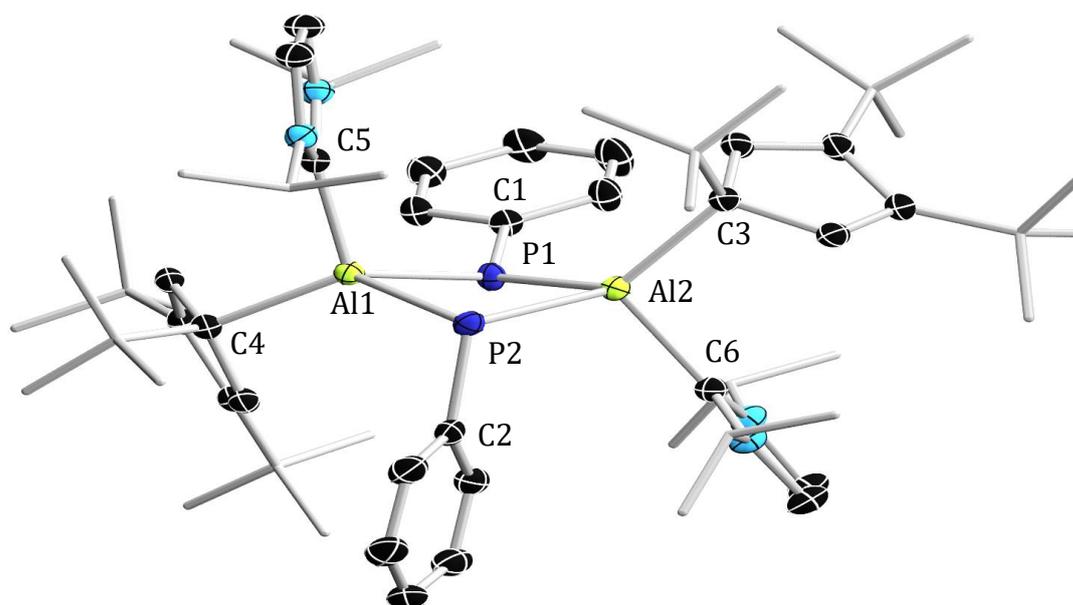
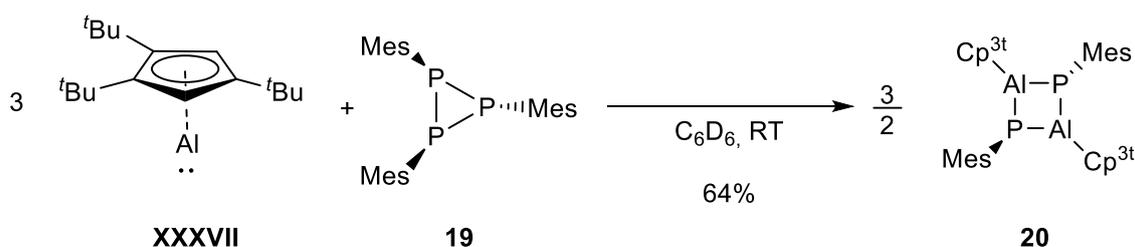


Abbildung 17. Festkörperstruktur von **18**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Al1 2.3371(7), P1–Al2 2.3335(5), Al2–P2 2.4206(6), Al1–P2 2.4009(5), P1–C1 1.825(2), P2–C2 1.846(2), Al1–C4 2.084(1), Al2–C3 2.092(1), Al1–C5 2.100(2), Al2–C6 2.083(2); Al1–P1–Al2 91.49(2), P1–Al2–P2 87.98(2), Al2–P2–Al1 87.87(2), P2–Al1–P1 88.37(2), Al1–P1–C1 128.61(6), Al1–P2–C2 104.08(5).

Die Festkörperstruktur belegt die Bildung des Biscarbenadduktes **18**. Die NHCs koordinieren hierbei an die Aluminiumzentren und bewirken dadurch eine Haptizitätsänderung des Cp^{3t}-Liganden von einer η^5 - zu einer η^1 -Koordination. Diese Haptizitätsänderung wird sowohl anhand der gekippten Stellung des Cp^{3t}-Liganden deutlich, als auch an einer verkürzten Al2–C5-Bindung.^[168] Beide NHCs nehmen eine

trans-Anordnung bezüglich des (AlP)₂-Rings ein. Der zentrale (AlP)₂-Ring geht durch die Koordination der NHCs in eine Schmetterlingskonformation über und ist entlang der P1–P2-Achse leicht gefaltet. Eine analoge Schmetterlingskonformation wurde ebenfalls für die verwandte Verbindung [(ⁱPr)₂(H)AlP(SiPh₂^tBu)]₂ durch VON HÄNISCH gefunden.^[125] Aufgrund dieser Faltung erfahren die Phosphoratome in Verbindung **18** eine stark unterschiedliche koordinative Umgebung. Für das P1-Atom zeigt sich eine nahezu planare Anordnung der Substituenten (Innenwinkelsumme $\Sigma = 347.87^\circ$), wohingegen sich für das P2-Atom eine trigonal pyramidale Umgebung ergibt (Innenwinkelsumme $\Sigma = 299.83^\circ$). Diese unsymmetrische Anordnung wird auch beim Vergleich der Al–P-Bindungslängen ersichtlich. Die Al–P1-Bindungen sind mit 2.3371(7) Å bzw. 2.3335(5) Å jeweils im Vergleich zu den Al–P2-Bindungen (2.4206(6) Å bzw. 2.4009(5) Å) deutlich verkürzt, was durch die nahezu planare Koordination des P1-Atoms begründet werden kann. Da die Festkörperstruktur für die beiden Phosphoratome eine unterschiedliche koordinative Umgebung zeigt, wurden VT-NMR-Spektren einer Toluol-*d*₈ Lösung von **18** aufgenommen. Hierbei ist zu erwarten, dass bei tiefen Temperaturen das verbreiterte Singulett für beide Phosphoratome im ³¹P-NMR-Spektrum zu einem Duplett aufspaltet. Dieses wurde bei Abkühlen der Probe auf –80 °C im ³¹P-NMR-Spektrum bei –122.6 ppm und –129.7 ppm (²J_{PP} = 67.1 Hz) gefunden.

Da es durch den Einsatz von NHCs nicht möglich war, ein entsprechendes Al=P-Monomer des Dimers **18** zu erhalten, sollte anschließend die Sterik der Reste an den eingesetzten Phosphiniden erhöht werden. Durch Verwendung größerer Substituenten könnte die Dimerisierung aufgrund sterischer Hinderung unterdrückt werden. Der Arbeitsgruppe von Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS gelang es vor kurzem, einen selektiven Zugang zu Aryl-substituierten Triphosphiranen zu finden.^[127] Somit war es im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit der Gruppe um HERING-JUNGHANS möglich, die Reaktivität von Cp^{3t}Al(I) gegenüber derartigen Triaryltriphosphiranen (PAr)₃ (Ar = Aryl) zu untersuchen. Zunächst wurde (PMes)₃ **19** ausgewählt und mit drei Äquivalenten Cp^{3t}Al(I) in Benzol bei Raumtemperatur versetzt (Schema 37).



Schema 37. Darstellung von **20** ausgehend von **XXXVII** und Verbindung **19**.

Bei Zugabe von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ nimmt die Reaktionslösung zunächst eine intensiv orange Farbe an, die dann langsam in eine tiefgelbe Färbung übergeht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist die Bildung einer phosphorhaltigen Spezies bei -174.3 ppm erkennbar. Nach einer Reaktionszeit von 24 h zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung zu einer neuen Spezies, bei der die Mesitylgruppe und der Cp^{3t} -Ligand im Verhältnis 1:1 vorliegen. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung konnte Verbindung **20** in Form gelber Kristalle mit Ausbeuten von 64% isoliert werden. Die Molekülstruktur von **20** im Festkörper wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 18, triklone Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$).

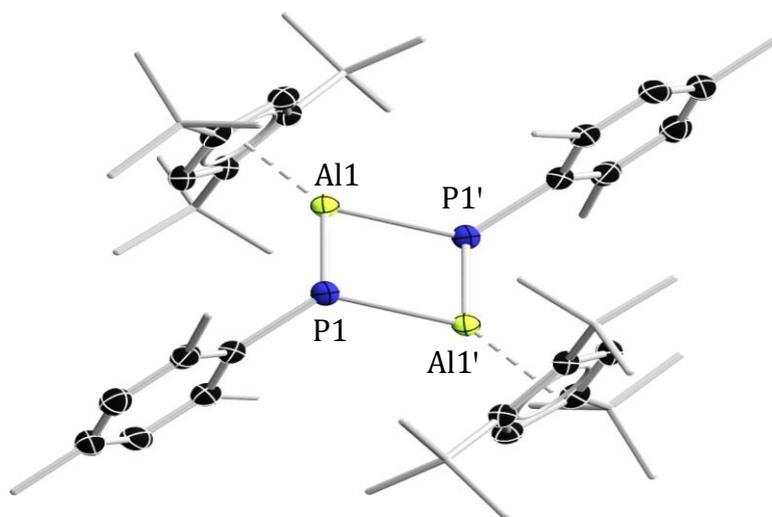
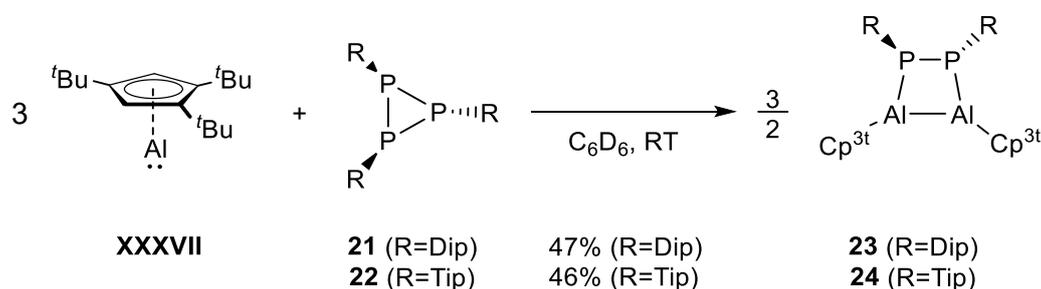


Abbildung 18. Festkörperstruktur von **20**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Al1 2.3176(7), P1–Al1' 2.3317(7); Al1–P1–Al1' 90.11(2), P1–Al1–P1' 89.89(2).

Die Festkörperstruktur von **20** bestätigt die Entstehung eines zu Verbindung **17** analogen, Mesityl-substituierten 1,3-Diphospha-2,4-dialans. Die strukturellen Parameter von **20** sind vergleichbar mit den Daten von **17**, sodass sich keine signifikanten Unterschiede durch Erhöhung der Sterik des Aryl-Rests am Phosphoratom von Phenyl-

zu Mesityl ergeben. Auch im Fall von **20** ist die Löslichkeit in Benzol und gängigen anderen Lösungsmitteln unzureichend, sodass $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie keine aussagekräftigen Datensätze liefert und die Aufnahme eines hochauflösenden Massenspektrums zur Vollcharakterisierung der Verbindung nötig war ($m/z = 820.5344$).

Nach Verwendung von Phenyl- und Mesitylsubstituenten sollte mit (PDip) $_3$ **21** und (PTip) $_3$ **22** (Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) der sterische Anspruch des Arylrests weiter erhöht werden. Hierfür wurden drei Äquivalente $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ mit dem jeweiligen Triphosphiranen **21** bzw. **22** in Benzol umgesetzt (Schema 38).



Schema 38. Darstellung von **23** bzw. **24** ausgehend von **XXXVII** und **21** bzw. **22**.

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit (PPh) $_5$ und (PMes) $_3$ verfärbt sich im Falle von (PDip) $_3$ und (PTip) $_3$ die Reaktionslösung bei Zugabe von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ nach einigen Minuten von gelb zu intensiv rot (siehe Abb. 18, links). Der Fortschritt der Umsetzung kann hierbei mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Erst nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur wurde eine vollständige Umsetzung erreicht, wobei die Reaktionsprodukte **23** bzw. **24** als rote, kristalline Feststoffe bereits aus dem Probenröhrchen auskristallisieren (siehe Abb. 18, rechts).

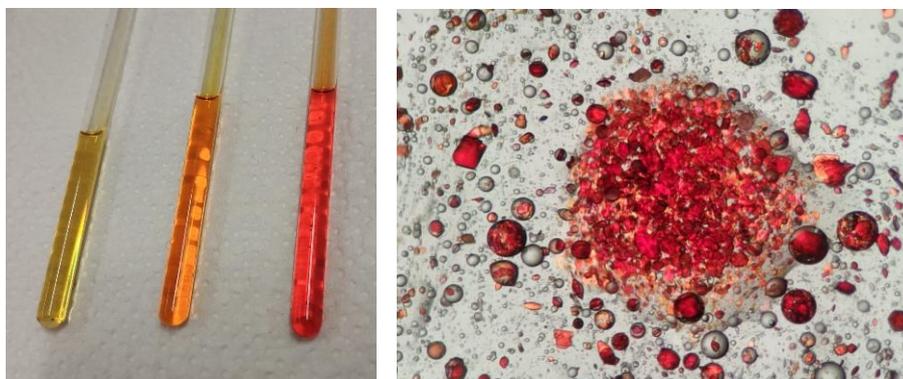


Abbildung 18. Beobachtete Farbänderungen bei der Bildung von **23** (links). Kristalle von **23** bei 100-facher Vergrößerung (rechts).

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der schwer löslichen Produkte liefert im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich unaufgelöste Multiplettresonanzen bei etwa -117 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind ebenfalls sehr stark verbreiterte Signale detektierbar, welche im Bereich von **17** und **20** liegen. Eine genaue Auswertung der ^1H -NMR-Spektren war aufgrund der mangelnden Auflösung trotz Verwendung isolierter Substanzen und mehrfacher Versuche nicht möglich. Im Falle der Umsetzung mit $(\text{PDip})_3$ eignen sich die aus der Reaktionslösung auskristallisierten Einkristalle, um die Molekülstruktur von **20** mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären (Abbildung 19 links, triklone Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$). Bei der Reaktion von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ mit $(\text{PTip})_3$ konnten geeignete Einkristalle durch Lagerung einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 19 rechts, triklone Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$).

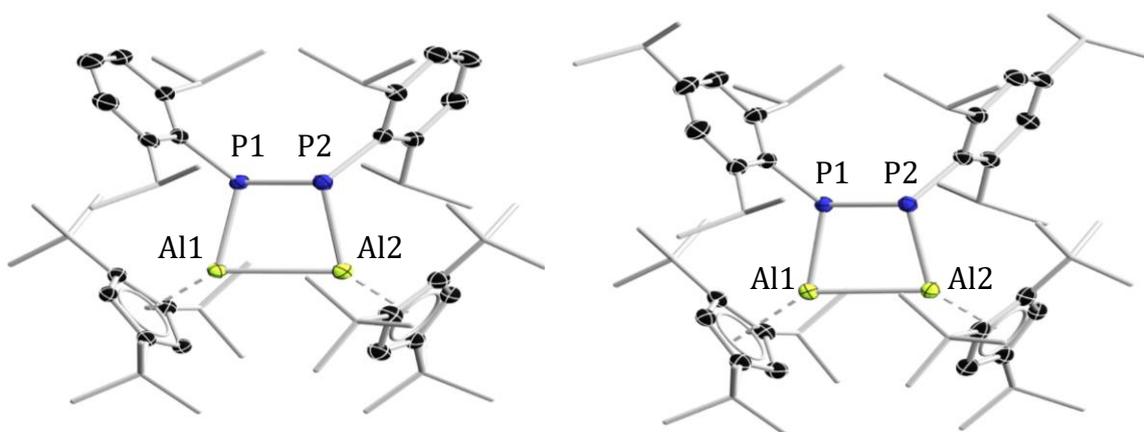
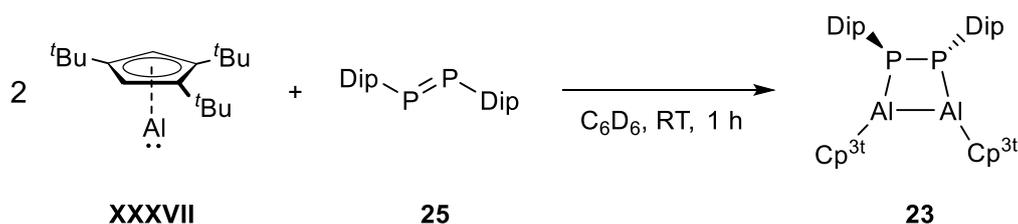


Abbildung 19. Festkörperstrukturen von **23** und **24**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **23**: P1–P1 2.1677(9), Al1–P1 2.4057(9), Al2–P2 2.4090(9), Al1–Al2 2.6947(11); P2–P1–Al1 94.66(3), P1–P2–Al2 94.96(3), P1–Al1–Al2 82.58(3), P2–Al2–Al1 82.47(3); **24**: P1–P2 2.1676(4), Al1–P1 2.4090(5), Al2–P2 2.3977(5), Al1–Al2 2.6933(5); P2–P1–Al1 93.617(13), P1–P2–Al2 96.732(13), P1–Al1–Al2 83.846(13), P2–Al2–Al1 81.798(13).

Im Gegensatz zu **17** und **20** sind die Aluminium- und Phosphoratome in **23** und **24** nicht alternierend im zentralen 4-gliedrigen Ring angeordnet. Die P–P-Bindungen sind in beiden Fällen mit 2.1677(9) Å bzw. 2.1676(4) Å verkürzt, aber noch im erwarteten Bereich einer P–P-Einfachbindung (vgl. (Dip)P=P(Dip) 2.0293(7) Å versus (Tip)(Br)P–P(Br)(Tip) 2.2402(8) Å).^[130] Dagegen ist die Al–Al-Bindung mit 2.6947(11) Å (**23**) bzw. 2.6933(5) Å (**24**) im Vergleich zu anderen Dialanen leicht aufgeweitet (vgl. [CH(TMS)]₂Al–Al[CH(TMS)]₂ 2.660(1) Å und [(Cp^{3t})(Br)Al–Al(Br)(Cp^{3t})] 2.586(3) Å).^[169, 170] Beide P–Al-Bindungen in **23** und **24** sind mit durchschnittlich etwa 2.405 Å nahezu gleich lang. Insgesamt nimmt der zentrale Al–Al–P–P-Ring die Form eines Trapezes an, wobei am Aluminiumatom ein spitzer P–Al–P-Winkel von 82° und am Phosphoratom ein stumpfer Al–P–Al-Winkel von 95° aufgespannt wird. Die Arylsubstituenten nehmen, wie schon bei **17** und **20**, eine *trans*-Orientierung bezüglich der P–P-Bindung an. Eine analoge Anordnung wird auch für die vergleichbare Verbindung [(Dip)(Ter)Ga–N(Tol)]₂ (Tol = Toly) gefunden.^[171]

Verbindungen **23** und **24** stellen die ersten Beispiele für 1,2-Diphospha-3,4-dialane dar. Um die Bildung dieser ungewöhnlichen Ringsysteme besser zu verstehen, sollten als nächstes alternative Zugänge zu dieser Verbindungsklasse entwickelt werden. Der Gruppe um Dr. HERING-JUNGHANS ist es 2021 gelungen, das Diphosphen (Dip)P=P(Dip) **25** in einer Triethylphosphan-katalysierten, reduktiven Kupplungsreaktion ausgehend von DipPBr₂ darzustellen.^[130] Schema 39 zeigt die Umsetzung dieses Diphosphens **25** mit zwei Äquivalenten Cp^{3t}Al(I).



Schema 39. Alternative Darstellungsmöglichkeit von **23** ausgehend von einem Diphosphen **25**.

Nach Zugabe von Cp^{3t}Al(I) zu einer Lösung von **25** in Benzol stellt sich sofort eine intensiv rot-orange Färbung ein. Analog zur Reaktion in Schema 38 entsteht im ³¹P-NMR-Spektrum eine neue, breite Resonanz bei –117 ppm, die Verbindung **23** zugeordnet werden kann. Das ¹H-NMR-Spektrum ist erneut stark verbreitert und nicht weiter auswertbar. Durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aus der Reaktionslösung konnte das Produkt der Reaktion in Schema 39 als Verbindung **23**

bestätigt werden. Durch diese Reaktion konnte gezeigt werden, dass die Bildung des 1,2-Diphospha-3,4-dialans auch ausgehend von einem Diphosphen möglich ist und im Vergleich zu der Darstellung mittels $(\text{DipP})_3$ deutlich schneller abläuft.

Aufgrund der intensiven roten Färbung von **23** und **24** wurden UV-Vis-Spektren beider Verbindungen in Benzol aufgenommen (Abbildung 20).

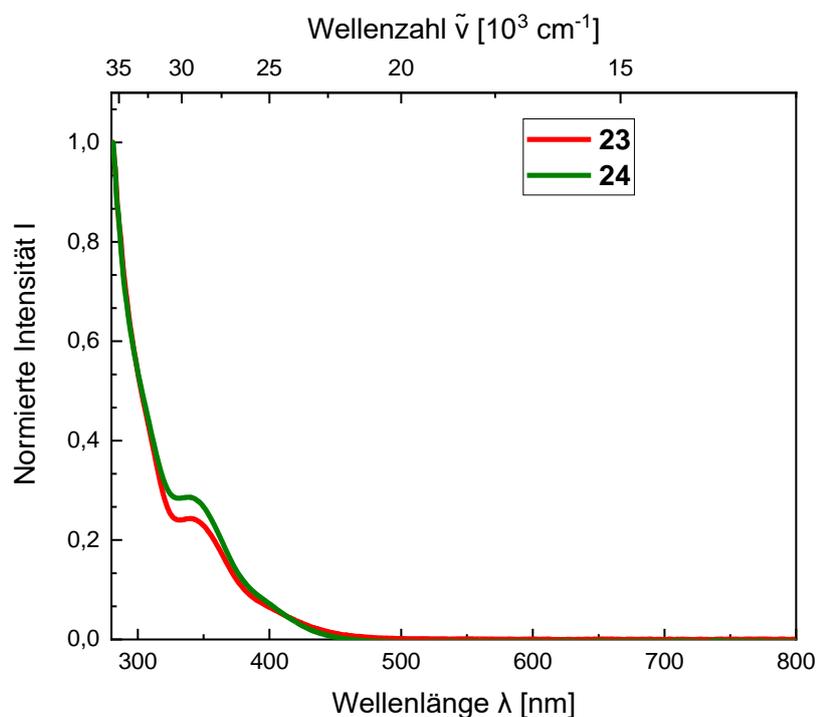


Abbildung 20. UV-Vis (ultraviolet-visible) Spektrum von **23** ($c = 88 \mu\text{M}$, grün) und **24** ($c = 81 \mu\text{M}$, rot) in Benzol bei Raumtemperatur.

Beide UV-Vis-Absorptionsspektren ähneln einander und weisen ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$ (**23**) bzw. 340 nm (**24**) auf. Weiterhin findet sich bei 400 nm eine schwach ausgeprägte Schulter im UV-Vis-Spektrum, die einen *Tailing*-Effekt bis 500 nm zeigt. Die erhaltenen UV-Vis-Maxima entsprechen einer grünen Absorption und stehen in Einklang mit der beobachteten, intensiven Rotfärbung der Verbindungen.

Um die unterschiedliche Bindungssituation in den alternierenden $(\text{PAI})_2$ - und nicht-alternierenden Al_2P_2 -Ringsystemen zu verstehen, wurden durch Dr. FELIPE FANTUZZI quantenchemische Rechnungen für **20** ($R = \text{Mes}$) und **23** ($R = \text{Dip}$) durchgeführt. Berechnungen von MAYER-Bindungsordnungen der alternierenden Spezies **20** liegen für die P–Al-Bindungen bei einem Wert von 0.88, was zwei Einfachbindungen entspricht. Für die nicht alternierende Verbindung **23** wurde eine MAYER-Bindungsordnung von 1.06 für die P–P-Bindung und 0.86 für die Al–Al-Bindung gefunden, was ebenfalls zwei

Einfachbindungen entspricht. Die Berechnungen der NBO's und IBO's von **20** zeigen, dass die P–Al Bindungen zum Phosphoratom hin polarisiert sind. Abbildung 21 zeigt die berechneten Grenzorbitale der Verbindungen **20** und **23**.

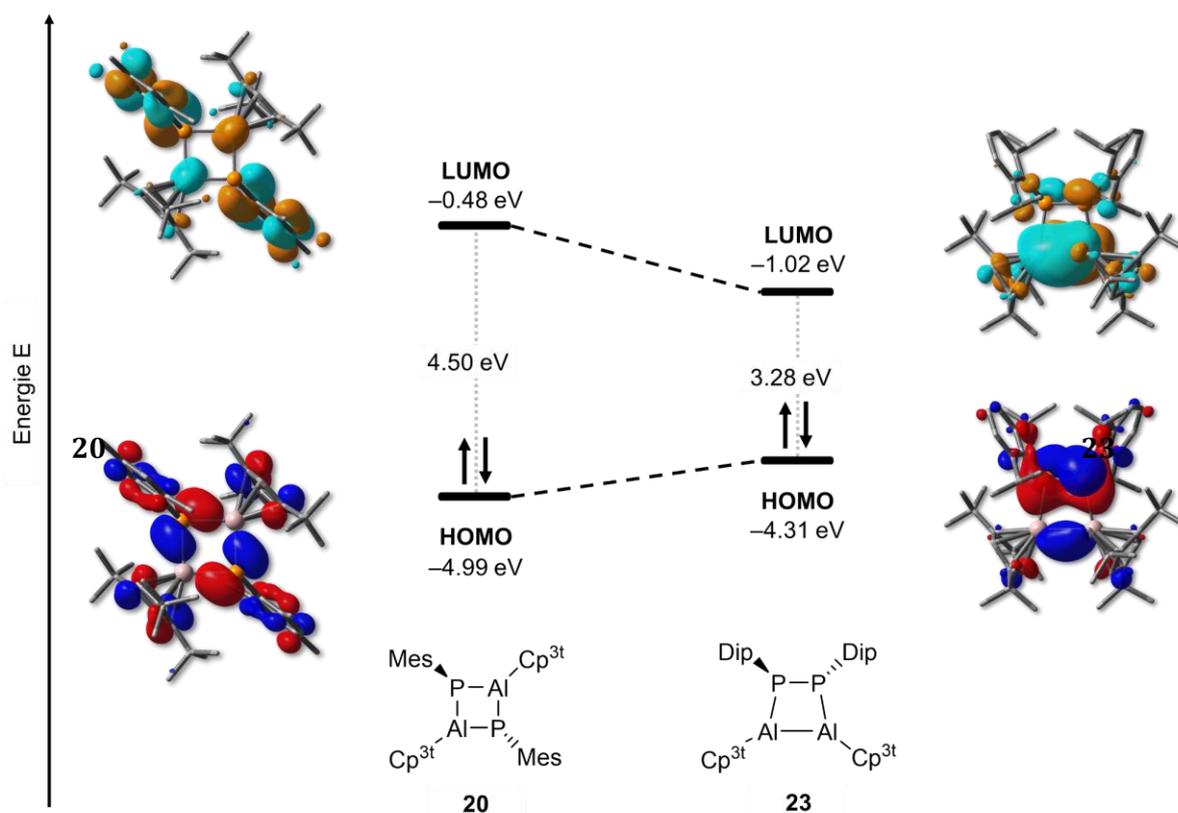
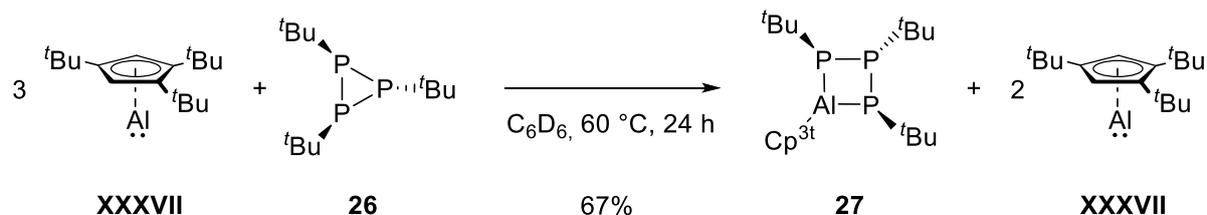


Abbildung 21. Kanonische Kohn-Sham-Molekülorbitale von **20** (links) und **23** (rechts) (PBE0-D3(BJ)/def2-SVP, Isowert: 0.03).

Aus den energetischen Lagen der Grenzorbitale für **20** ergibt sich eine HOMO-LUMO-Lücke von 4.50 eV. Das HOMO von **20** besteht zu großen Teilen aus den Beiträgen der Phosphorzentren. Das LUMO stellt hauptsächlich das π -System der Mesityl-Reste dar. Im Vergleich zu **20** ist das HOMO von **23** um 0.7 eV angehoben und damit leicht destabilisiert. Es besteht aus der linearen Kombination der Elektronenpaare an den Phosphoratomen. Das LUMO von **23** ist im Vergleich zu **20** um etwa 0.5 eV abgesenkt und besitzt große π -symmetrische Orbitalanteile auf der Al–Al-Bindung. Hieraus ergibt sich für **23** eine im Vergleich zu **20** deutlich geringere HOMO-LUMO-Lücke von 3.25 eV.

Nach Einsatz von Arylsubstituenten an den Phosphiranen sollte anschließend die Reaktivität von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ gegenüber dem alkylsubstituierten Tri-*tert*-butyltriphosphan (P^tBu)₃ untersucht werden. Schema 40 zeigt die Umsetzung von drei Äquivalenten **XXXVII** mit (P^tBu)₃ **26** in Benzol bei Raumtemperatur.



Schema 40. Darstellung von Verbindung **27** ausgehend von **XXXVII** und **26**.

^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung offenbarte einen nur minimalen Umsatz bei Raumtemperatur, weshalb die Reaktionslösung für 24 Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird die Entstehung einer neuen, phosphorhaltigen Spezies anhand einer Dublett-Resonanz bei 76.1 ppm und einer Triplet-Resonanz bei -60.6 ppm ($J_{\text{PP}} = 210.6\text{ Hz}$) beobachtet. Eine derartige Aufspaltung ist charakteristisch für AX_2 -Spinsysteme und lässt auf das Vorliegen einer P-P-P -Einheit schließen. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde zudem eine größere Menge nicht umgesetztes $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ nachgewiesen. Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur konnte Verbindung **27** in Form gelblicher Kristalle mit einer Ausbeute von 67% isoliert und die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 22, monokline Raumgruppe $P2_1n$, $Z = 4$).

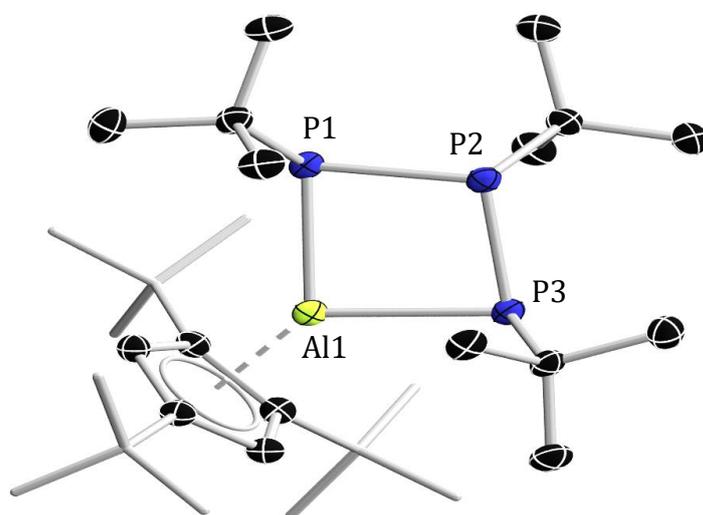


Abbildung 22. Festkörperstruktur von **27**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1-Al1 $2.3829(12)$, P3-Al1 $2.3764(11)$, P1-P2 $2.2084(11)$, P2-P3 $2.2175(11)$; P1-Al1-P3 $89.66(2)$, Al1-P1-P2 $84.92(2)$, P1-P2-P3 $98.60(2)$, P2-P3-Al1 $84.96(2)$.

Die Bildung des 4-gliedrigen Al–P–P–P-Rings in **27** erfolgt formal durch die Insertion eines Al(I)-Fragmentes in eine der P–P-Bindungen des trimeren Phosphirans (P^tBu)₃ im Zuge einer Ringerweiterungsreaktion. Die Phosphoratome in **27** sind trigonal pyramidal koordiniert, wobei die ^tBu-Substituenten an P1 und P3 *trans* zu P2 orientiert sind. Die strukturellen Parameter von **27** sind gut vergleichbar mit denen des durch SCHNÖCKEL und Mitarbeiter beschriebenen Cp*-Analogons (Cp*)Al(P^tBu)₃.^[172] So liegen die P1–Al1 und P3–Al1 Bindungen in **27** mit Längen von 2.3829(12) Å bzw. 2.3764(11) Å in einem ähnlichen Bereich (vgl. (Cp*)Al(P^tBu)₃ 2.359(1) Å und 2.360(1) Å). Die P1–P2 und P2–P3 Bindungslängen von 2.2084(11) Å und 2.2175(11) Å sind ebenfalls mit den P–P-Bindungslängen in (Cp*)Al(P^tBu)₃ vergleichbar (vgl. 2.209(1) Å und 2.213(1) Å).^[172]

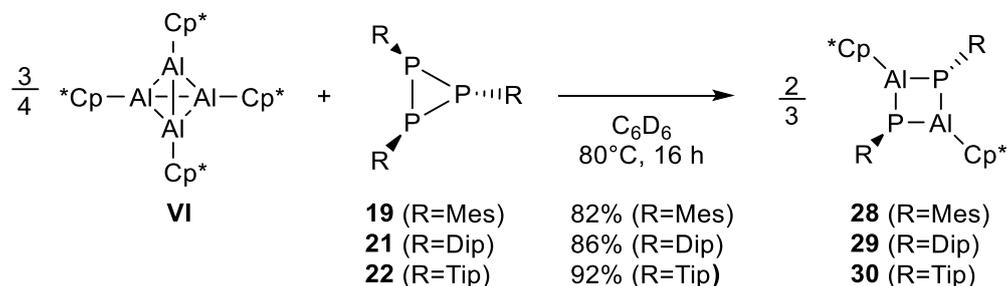
Auch bei Erhitzen der Reaktionslösung über längere Zeiträume kann keine weitere Umsetzung mit den verbleibenden zwei Äquivalenten Cp^{3t}Al(I) beobachtet werden. Somit findet keine Weiterreaktion des Ringinsertionsprodukts **27** mit freiem Cp^{3t}Al(I) statt. Dieses abweichende Reaktivitätsmuster scheint somit nur bei alkylsubstituierten Phosphirane aufzutreten. Der Versuch, mit dem adamantylsubstituierten Phosphiran (AdP)₃ (Ad = Adamantyl) einen sterisch anspruchsvolleren Alkylsubstituenten zu verwenden, war nicht erfolgreich. Bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion mit Cp^{3t}Al(I) beobachtet werden. Durch Erhitzen der Reaktionslösung für mehrere Tage waren lediglich diverse Zersetzungsprodukte NMR-spektroskopisch nachweisbar.

3.2 Cp*-basierte Al–P-Ringsysteme

Wie die Darstellung von Cp*Al(P^tBu)₃ durch SCHNÖCKEL *et. al.* zeigt, kann neben der Natur und Sterik der Substituenten am Phosphiran ebenfalls die eingesetzte, niedervalente Aluminium-Verbindung variiert werden.^[172] Im Anschluss an die Ergebnisse mit Cp^{3t}Al(I) sollte daher die Reaktivität der verwendeten Phosphirane gegenüber dem (Cp*Al)₄-Tetramer (**VI**) untersucht werden.

Die erste Umsetzung von **VI** mit (PPh)₅ zeigte einen unselektiven Verlauf im ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum an und nach Aufarbeitung konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden. Bei der äquimolaren Umsetzung der Triarylphosphirane **19**, **21** und **22** mit [AlCp*]₄ **VI** in Benzol fand bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion statt, da zur

Erzeugung der monomeren, reaktiven Cp*Al(I)-Spezies aus der tetrameren Struktur erhöhte Temperaturen nötig sind (Schema 41).



Schema 41. Darstellung der Verbindungen **28**, **29** und **30**.

Nach Erhitzen der Reaktionsansätze für 16 h auf 80 °C kann in den ^{31}P -NMR-Spektren jeweils die Bildung einer neuen Spezies ($\delta(\mathbf{28}) = -208.2$ ppm, $\delta(\mathbf{29}) = -230.6$ ppm, $\delta(\mathbf{30}) = -231.6$ ppm) nachgewiesen werden. In den ^1H -NMR-Spektren der Produkte liegen die Aryl- und Cp*-Gruppen jeweils im Verhältnis 1:1 vor. Für die Cp*-Gruppen wird hierbei nur eine Singulett-Resonanz detektiert was für eine η^5 -Koordination des Cp*-Liganden in den Produkten spricht. Auch für die Aryl-Gruppen wurden nur die erwarteten Resonanzen erhalten, was uneingeschränkte Bindungsrotation andeutet. Im Vergleich zu den Umsetzungen mit Cp^{3t}Al(I) zeigen die Produkte **28**, **29** und **30** eine deutlich bessere Löslichkeit, sodass die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren problemlos möglich ist. Nach Aufarbeitung und Lagerung der Lösungen bei -30 °C wurden geeignete Kristalle von **28**, **29** und **30** erhalten und die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 23, triklin Raumgruppe $P\bar{1}$, Z = 1 für **28**, **29** und **30**).

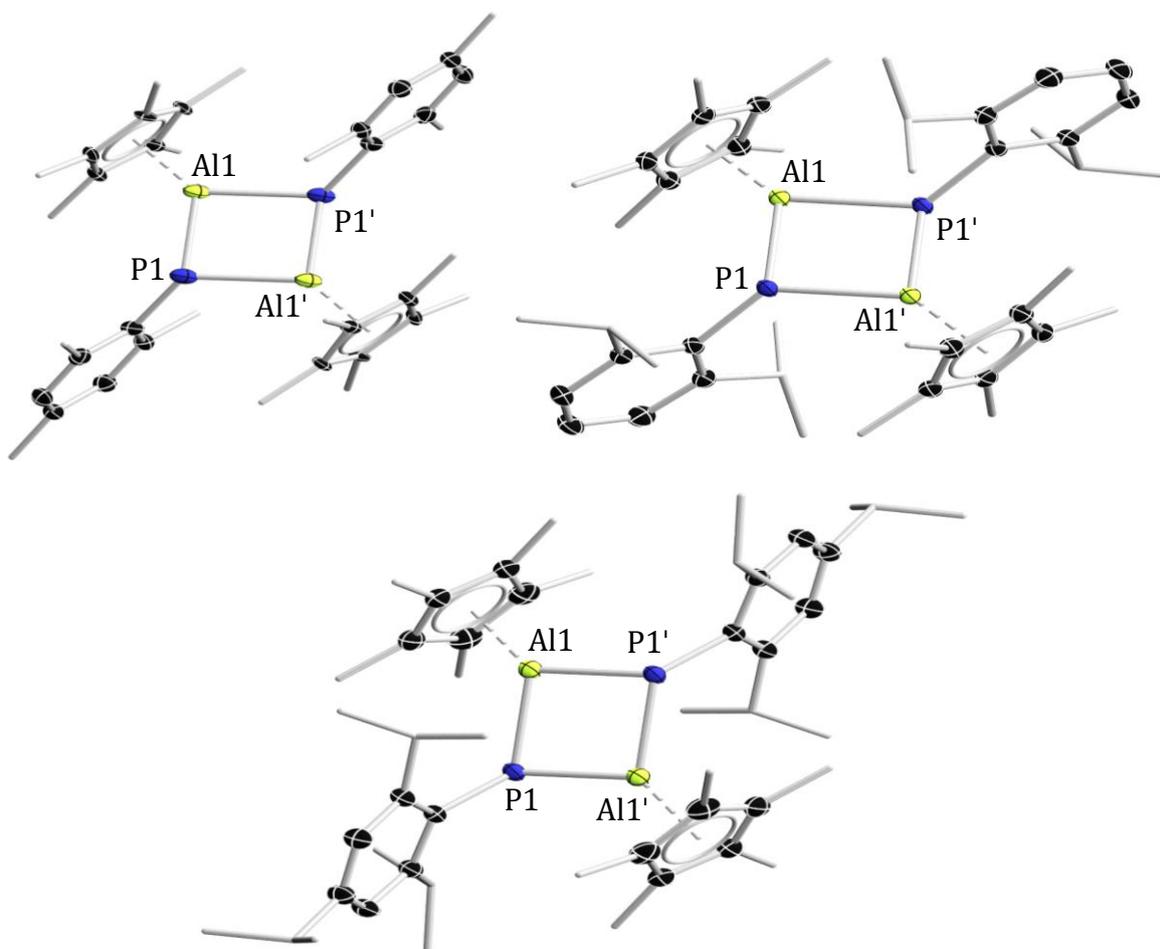
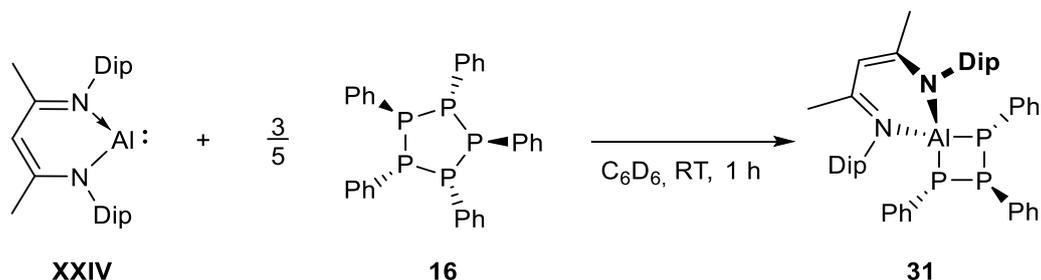


Abbildung 23. Festkörperstrukturen von **28** links, **29** rechts **30** unten. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **28**: Al1–P1 2.3218(16), Al1–P1' 2.3226(15); Al1–P1–Al1' 93.94(4), P1–Al1–P1' 86.06(4); **29**: Al1–P1 2.3099(6), Al1–P1' 2.3395(6); Al1–P1–Al1' 91.00(3), P1–Al1–P1' 89.00(3); **30**: Al1–P1 2.3068(11), Al1–P1' 2.3448(12); Al1–P1–Al1' 88.796(19), P1–Al1–P1' 91.205(18).

Bei allen drei Umsetzungen werden alternierende 1,3-Diphospha-2,4-dialane gebildet. In der Struktur von **28** sind die Cp*-Liganden aufgrund von Rotationsbewegungen fehlgeordnet. Die Bindungsparameter der Cp*-basierten Strukturen **28**, **29** und **30** sind nahezu identisch zu den zuvor beschriebenen, analogen Cp^{3t}-basierten Spezies **17** und **20** (Kapitel 3.1). So besteht das Molekülzentrum hier ebenfalls jeweils aus einem planaren, 4-gliedrigen (PAL)₂-Ring mit einem Inversionszentrum in Ringmitte. Somit sind jeweils zwei P–Al-Bindungslängen nahezu gleich lang (**28** 2.3218(16) Å, 2.3226(15) Å; **29** 2.3068(11) Å, 2.3448(12) Å; **30** 2.3099(6) Å, 2.3395(6) Å) Die Phosphoratome weisen eine trigonal pyramidale Koordination auf, wodurch die Aryl-Reste in Bezug auf den Ring trans-orientiert sind.

3.3 ^{Dip}NacNac-basierte Al–P-Ringsysteme

Neben der tetrameren [Cp*Al]₄-Verbindung (**VI**) sowie dem monomeren Cp^{3t}Al(I) (**XXXVII**) stellt ^{Dip}NacNacAl(I) (**XXIV**), bei der anstelle eines Cp-Ringes ein β-Ketiminat-Ligand das elektronenreiche Aluminiumatom stabilisiert, eine weitere gängige Aluminium(I)-Spezies dar. Verbindung **XXIV** liegt im Gegensatz zu **VI** bei Raumtemperatur als Monomer vor und zeigt dadurch eine ähnlich erhöhte Reaktivität wie das Cp^{3t}Al(I).^[173] Schema 42 zeigt die Umsetzung von **XXIV** mit (PPh)₅ in Benzol bei Raumtemperatur.



Schema 42. Darstellung von **31** durch Umsetzung von (PPh)₅ mit **XXIV**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Umsetzung zeigt bereits direkt nach Zugabe von **XXIV** eine unselektive Reaktion mit einer Vielzahl neuer Resonanzen. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung und Lagerung bei Raumtemperatur können jedoch Einkristalle von **31** erhalten und dessen Molekülstruktur im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 24, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$).

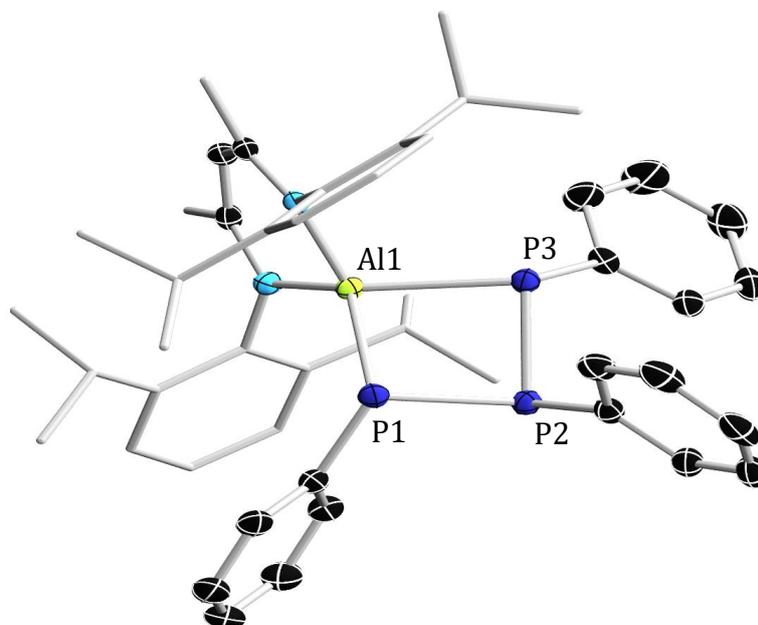


Abbildung 24. Festkörperstruktur von **31**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Al1 2.3373(12), P3–Al1 2.3373(12), P1–P2 2.1895(10), P2–P3 2.2262(11); P1–Al1–P3 82.42(3), P2–P1–Al1 87.88(3), P1–P2–P3 89.66(4), P2–P3–Al1 85.79(3).

Die Festkörperstruktur von **31** belegt die Bildung eines 4-gliedrigen AlP_3 -Ringes, wobei die Bindungslängen wiederum im Bereich von Einfachbindungen liegen. Aufgrund des unselektiven Reaktionsverlaufs gelang es jedoch nicht, **31** in ausreichenden Mengen aus der Reaktionslösung zu isolieren, was dessen Vollcharakterisierung verhinderte. Auch Umsetzungen mit weiteren Triarylphosphiranen führten zu unselektiven Reaktionen und eine Isolierung von Produkten erwies sich als nicht möglich, weshalb dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

3.4 Quantenchemische Interpretation der Al–P-Struktur motive

Bei Betrachtung der in den Kapiteln 3.1 bis 3.3 vorgestellten Verbindungen fällt auf, dass bei den Umsetzungen von Phosphirane mit Al(I)-Verbindungen insgesamt drei verschiedene Struktur motive auftreten (Abbildung 25): ① Die am häufigsten erhaltenen, Kopf-Schwanz-verknüpften (AlP)₂-Vierringe (**17**, **20**, **28**, **29**, **30**), ② nicht-alternierende, Kopf-Kopf-verknüpfte Al₂P₂-Vierringe (**23**, **24**) sowie ③ mit **27** und **31** Vierringe vom Typ AlP₃.

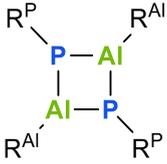
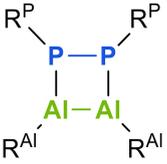
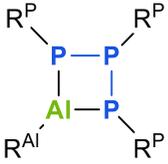
Typ ①	Typ ②	Typ ③
(AlP) ₂ alternierend Kopf-Schwanz	Al ₂ P ₂ nicht-alternierend Kopf-Kopf	AlP ₃ 1-fache Ringerweiterung von (PR ^P) ₃
		
17 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Ph 20 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Mes 28 R ^{Al} =Cp* R ^P =Mes 29 R ^{Al} =Cp* R ^P =Dip 30 R ^{Al} =Cp* R ^P =Tip	23 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Dip 24 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Tip	27 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P = ^t Bu 31 R ^{Al} =DipNacNac R ^P =Ph

Abbildung 25. Übersicht über die erhaltenen Struktur motive vom Typ ①-③.

Um die Bildung der unterschiedlichen Struktur motive genauer zu verstehen, wurden durch Dr. FELIPE FANTUZZI thermodynamische Berechnungen sowohl zu den beobachteten Verbindungen, als auch deren hypothetischen Konstitutionsisomeren angefertigt. Für die Motive vom Typ ① und ② wurden beispielhaft die Verbindungen **20** (alternierend, Kopf-Schwanz-Verknüpfung) und **23** (nicht-alternierend, Kopf-Kopf-Verknüpfung) ausgewählt und die freien relativen Gibbs-Energien beider Verbindungen mit denen ihrer jeweils nicht beobachteten Konstitutionsisomere verglichen (Abbildung 26).

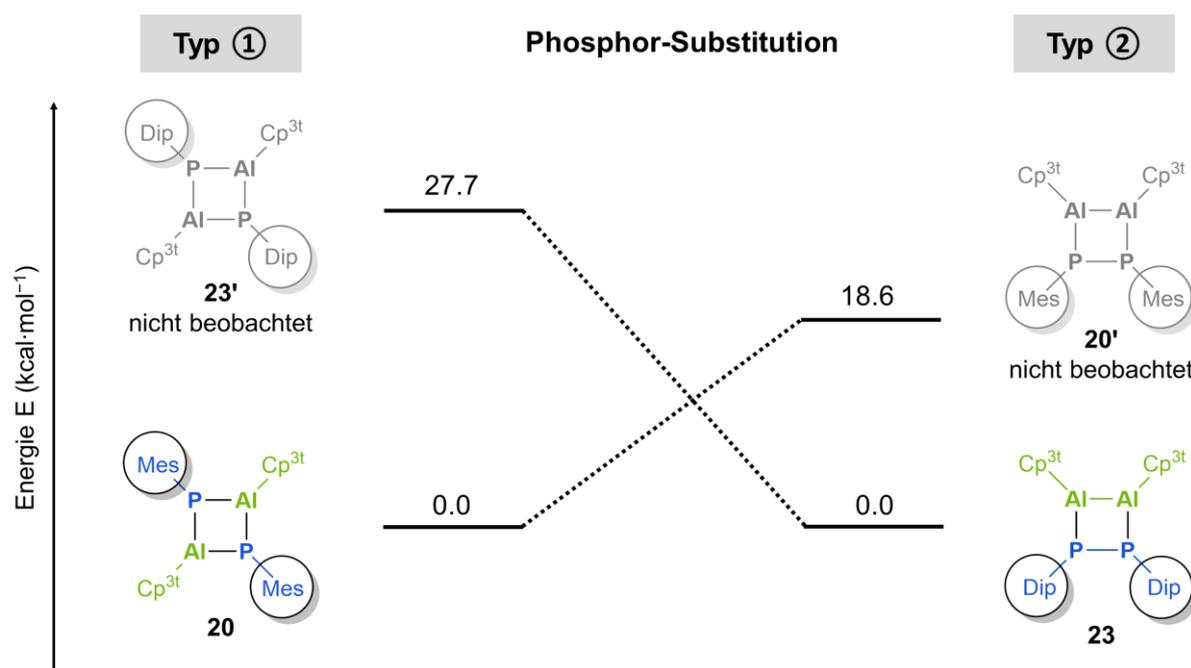


Abbildung 26. Thermodynamische Profile der Verbindungen **20** und **23** sowie deren nicht beobachteten Konstitutionsisomere **20'** und **23'** (SMD/PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP, optimierte Gasphasenstrukturen (PBE0-D3(BJ)/def2-SVP)). Angabe der Energieunterschiede in kcal·mol⁻¹.^[174]

Die Rechnungen bestätigen die experimentellen Beobachtungen. Das nachgewiesene Kopf-Kopfverknüpfte Isomer **23** ist um 27.7 kcal·mol⁻¹ stabiler als das alternierende und nicht beobachtete Kopf-Schwanz-Isomer **23'**. Daraus lässt sich schließen, dass **23** das thermodynamisch begünstigte Reaktionsprodukt darstellt und eine Isomerisierung zu **23'** bei thermodynamischer Reaktionsführung ungünstig ist. Weiterhin handelt es sich laut Rechnungen bei dem Kopf-Schwanzverknüpften Isomer **20** um das thermodynamisch günstigere Isomer, welches um 18.6 kcal·mol⁻¹ stabiler als das nicht beobachtete Isomer **20'** ist. Die berechneten freien relativen Gibbs-Energien stehen damit in gutem Einklang mit den experimentellen Befunden.

Als nächstes sollte mittels quantenchemischer Rechnungen die Bildung von Verbindungen des ALP₃-Typs ③ über eine Insertionsreaktion von Cp^{3t}Al(I) in den P₃-Ring in einen thermodynamischen Zusammenhang eingeordnet werden. Daher wurden im Anschluss die freien Gibbs-Energien der Reaktion von Cp^{3t}Al(I) mit (PMes)₃ und (P^tBu)₃ berechnet (Abbildung 27).

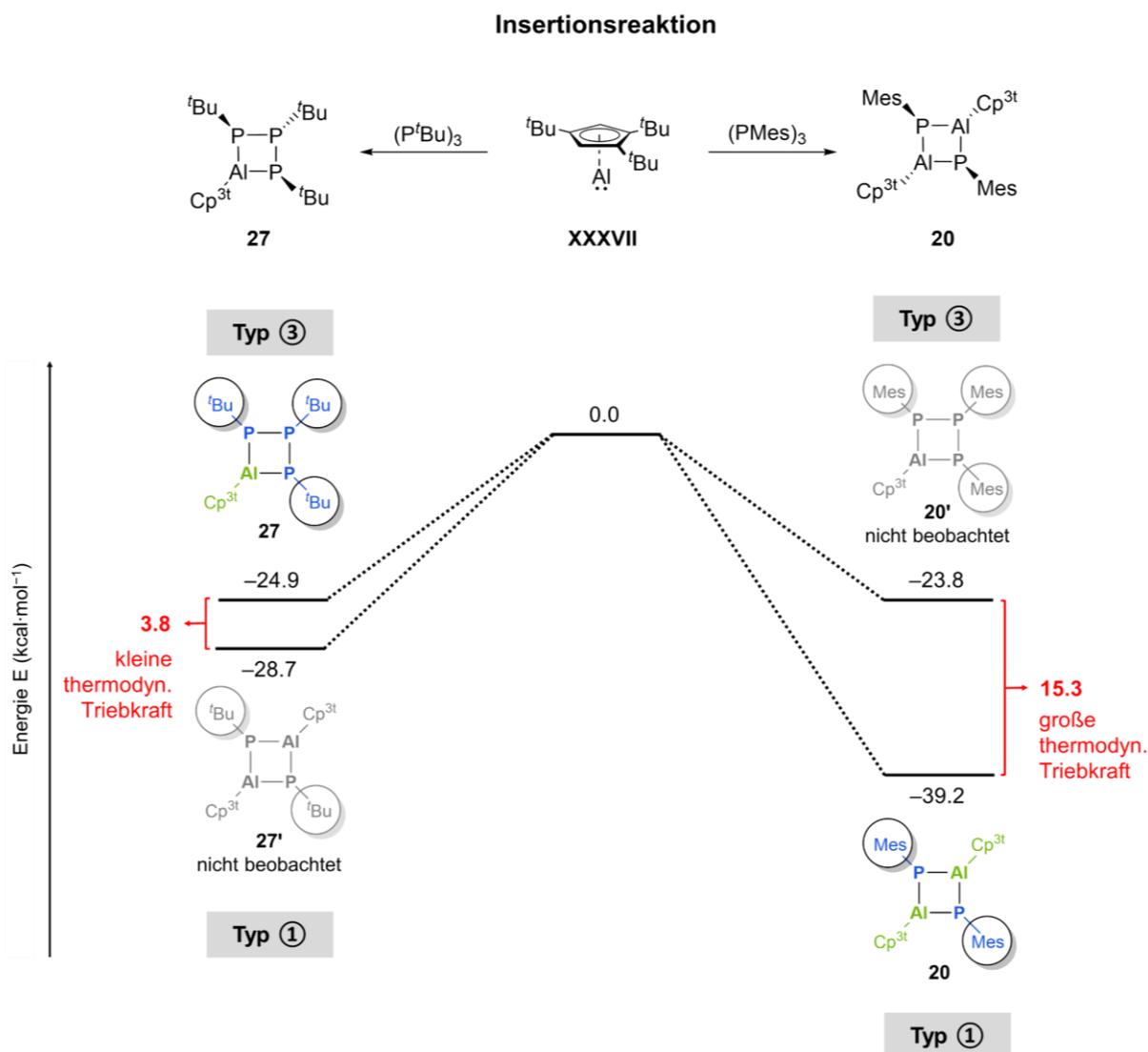


Abbildung 27. Thermodynamische Profile der Verbindungen **27** und **20**, sowie der nicht beobachteten Verbindungen **27'** und **20'** (SMD/PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP, optimierte Gasphasenstrukturen (PBE0-D3(BJ)/def2-SVP)). Angabe der Energieunterschiede in kcal·mol⁻¹.^[174]

Die Rechnungen legen nahe, dass sowohl für R = *t*Bu, als auch für R = Mes das alternierende (AlP)₂-Isomer vom Typ ① das thermodynamisch begünstigte Produkt darstellt. Für die Verwendung eines Mesitylsubstituenten wird zwischen dem nicht beobachteten AlP₃-Isomer und dem experimentell nachgewiesenen (AlP)₂-Isomer eine hohe thermodynamische Triebkraft von 15 kcal·mol⁻¹ gefunden. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den experimentellen Daten und zeigt, dass die Ausbildung des analogen AlP₃-Isomers bei Mesityl-Substitution thermodynamisch ungünstig ist. Im Gegensatz dazu ergeben die Rechnungen für die Reaktion mit *tert*-Butyl-Substituenten eine sehr geringe thermodynamische Triebkraft von 4 kcal·mol⁻¹ zugunsten des (AlP)₂-Isomers. Diese geringe Triebkraft ist vermutlich nicht ausreichend für eine Weiterreaktion, sodass

die Reaktion auf der Stufe der AlP_3 -Verbindung stehen bleibt. Insgesamt deuten die experimentellen und quantenchemischen Resultate darauf hin, dass sterische Faktoren für die Entstehung der unterschiedlichen Isomere verantwortlich sind. Dabei stellen die AlP_3 -Ringsysteme vermutlich ein Zwischenprodukt dar, welches sich bei der Reaktion von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ mit Phosphirane vom Typ $(\text{PR}^{\text{P}})_3$ bildet und im Fall der Aryl-Substituenten Phenyl und Mesityl weiter zur entsprechenden $(\text{AlP})_2$ -Verbindung umgesetzt wird.

Zuletzt sollte durch quantenchemische Rechnungen untersucht werden, weshalb es bei Verwendung verschiedener Cp^{R} -substituierter ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*, \text{Cp}^{3t}$) $\text{Al}(\text{I})$ -Verbindungen zur Ausbildung unterschiedlicher Isomere kommt. Für Umsetzungen von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ mit Diisopropylphenyl- oder Triisopropylphenyl-substituierten Phosphirane werden die Kopf-Kopfverknüpften Al_2P_2 -Isomere vom Typ ② gebildet, während bei analogen Umsetzungen mit dem $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ -Tetramer die alternierenden Kopf-Schwanz-Isomere vom Typ ① erhalten werden. Abbildung 28 zeigt die berechneten thermodynamischen Profile von **23** und **29** und deren nicht beobachteten Isomere **23'** und **29'**.

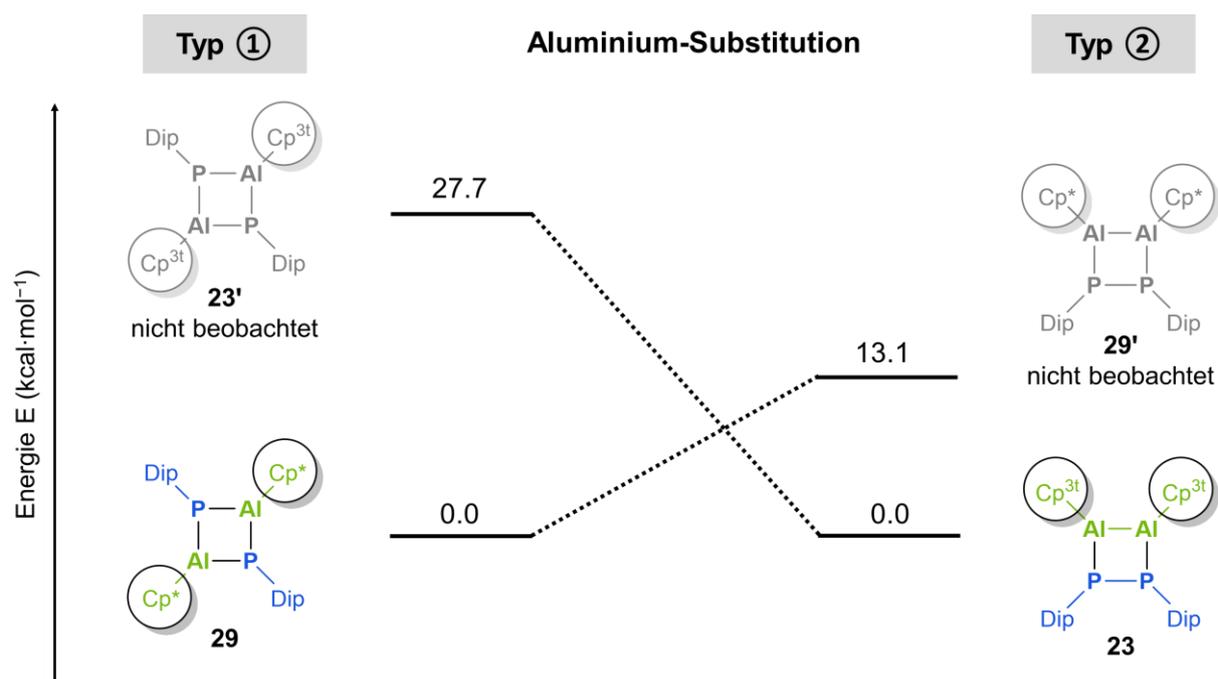


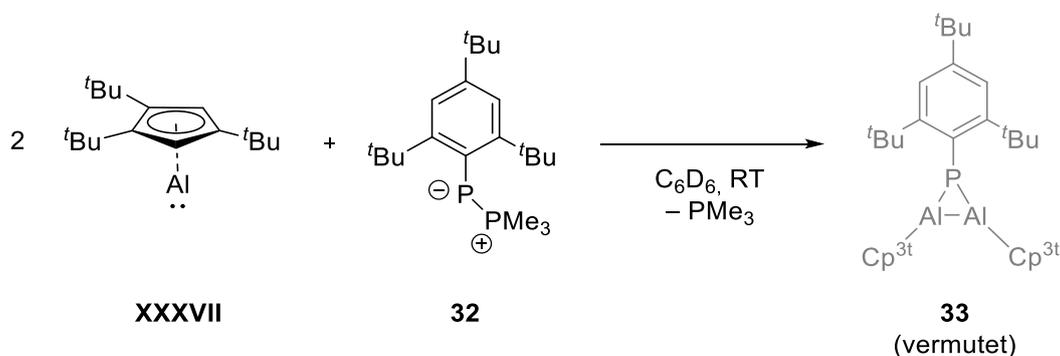
Abbildung 28. Thermodynamische Profile der Verbindungen **23** und **29** (SMD/PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP, optimierte Gasphasenstrukturen (PBE0-D3(BJ)/def2-SVP)). Angabe der Energieunterschiede in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[174]

Das beobachtete Kopf-Kopfverknüpfte Isomer **23** ist gegenüber dem alternierenden Isomer **23'** thermodynamisch um $27.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt, was durch Verringerung des sterischen Anspruchs des Cp-Liganden beim Wechsel vom Cp^{3t} -Liganden zum Cp^* -Liganden umgekehrt werden kann. So ergeben die Rechnungen, dass das Kopf-Schwanz-

verknüpfte und beobachtete Isomer **29** um $13.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger ist als das hypothetische Isomer **29'**. Auch bezüglich des Einflusses des Cp^{R} -Liganden stehen die quantenchemischen Rechnungen damit in gutem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

4 Darstellung von Al-P-Ringsystemen ausgehend von Phospha-Wittig-Reagenzien

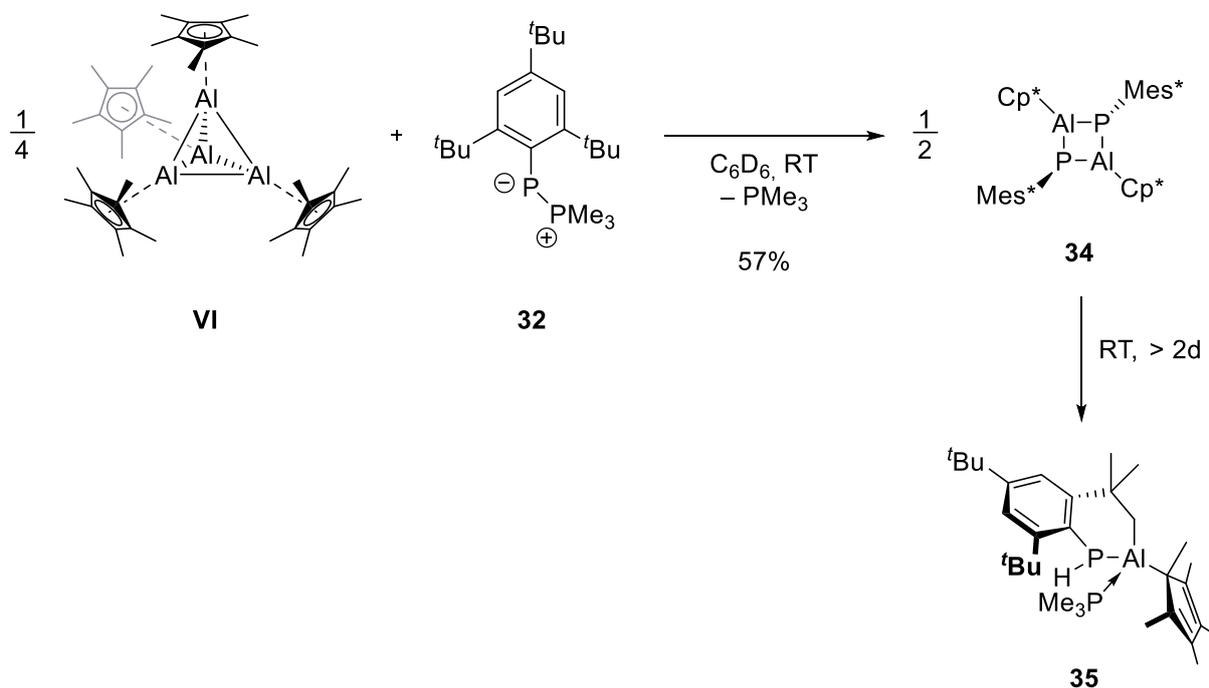
Durch die Gruppe um Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS konnte gezeigt werden, dass das Phosphan-Fragment der Phospha-Wittig-Reagenzien leicht durch NHCs austauschbar ist und die entsprechenden NHC-Phosphiniden-Addukte gebildet werden (siehe Schema 22).^[133] Bei Verwendung einer Lewis-basischen Al(I)-Verbindung wie Cp^{3t}Al(I) anstelle des NHCs wäre bei analoger Reaktion die Bildung einer Verbindung mit Al=P-Mehrfachbindungscharakter denkbar. Daher wurde die Umsetzung von Cp^{3t}Al(I) **XXXVII** mit dem Phospha-Wittig-Reagenz **32** in Benzol bei Raumtemperatur untersucht (Schema 43).



Schema 43. Umsetzung von **32** mit **XXXVII**. Das gezeigte Reaktionsprodukt **33** beruht auf Annahmen und konnte nicht isoliert werden.

Im ³¹P-NMR-Spektrum wird bereits wenige Minuten nach Zugabe von einem Äquivalent **XXXVII** freies Trimethylphosphan und die Resonanz einer neuen, phosphorhaltigen Spezies bei -104.4 ppm detektiert. Daneben konnten ca. 50% nicht umgesetztes **32** nachgewiesen werden, während laut ¹H-NMR-Spektrum Verbindung **XXXVII** vollständig verbraucht wurde. Bei Zugabe eines zweiten Äquivalents **XXXVII** kommt es zu vollständigen Umssatz beider Startmaterialien, wobei die Resonanzen des Cp^{3t}-Liganden und des Arylrests am Phosphoratom bei dem Hauptprodukt im Verhältnis 2:1 vorliegen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 3 und der spektroskopischen Befunde kann somit vermutet werden, dass es sich beim Reaktionsprodukt um den PAl₂-Ring **33** handelt. Versuche, **33** zu isolieren und mittels weiterer analytischer Methoden zu untersuchen, waren nicht erfolgreich. Ebenfalls war es nicht möglich, aus dem öligen Reaktionsrückstand Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen, sodass die vorgeschlagene Molekülstruktur von **33** nicht verifizierbar ist.

Im Gegensatz dazu verläuft die Umsetzung von **32** mit dem Tetramer **VI** bei 80 °C bereits bei äquimolarer Reaktionsführung vollständig ab (Schema 44).



Schema 44. Umsetzung von **32** mit **VI** zu Verbindung **34**.

Dies zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum anhand der Resonanz für freies Trimethylphosphan sowie der Entstehung zwei neuer Resonanzen bei -107.5 ppm und -183.6 ppm. Wird die Reaktionslösung für längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert, können mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie Zersetzungsprozesse beobachtet werden. Durch schnelles Aufarbeiten und Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnte Verbindung **34** in Form gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 57% erhalten werden. Aufgrund der Zersetzungsreaktion war es jedoch nicht möglich, **34** vollständig NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Die Festkörperstruktur von **34** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 29, monokline Raumgruppe C_2/c , $Z = 4$).

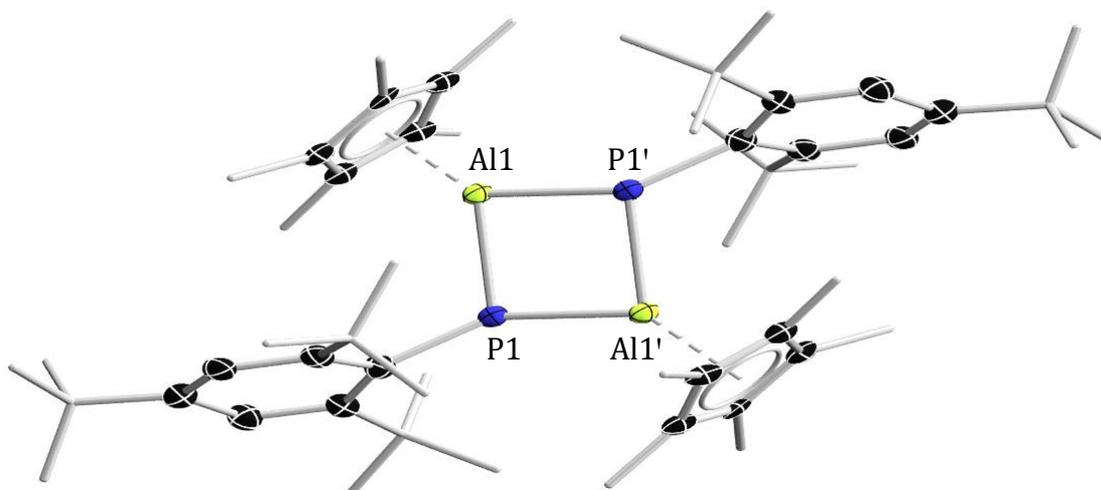


Abbildung 29. Festkörperstruktur von **34**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–P1 2.317(2), Al1–P1' 2.347(2) (15); Al1–P1–Al2' 92.99(8), P1–Al1–P1' 87.01(8).

Die Molekülstruktur von **34** besteht, wie schon bei den in Kapitel 3 beschriebenen Verbindungen, aus einem zentralen, alternierenden (AlP)₂-Cyclus, wobei die Bindungsparameter von **34** im erwarteten Bereich für derartige (AlP)₂-Strukturmotive sind.

Bemerkenswert ist, dass das in der Reaktionslösung befindliche PMe₃ in diesem Fall kein Lewis-säure-Base-Addukt mit Verbindung **34** bildet, wie dies bei der analogen Umsetzung von **17** mit einem NHC beobachtet wurde (siehe Schema 36). Ursächlich hierfür könnte entweder der elektronenreichere Charakter der NHCs im Vergleich zu PMe₃ oder der erhöhte sterische Anspruch durch den Supermesitylsubstituenten an den Phosphor-Atomen sein.^[175]

Durch längere Lagerung der Reaktionslösung bei Raumtemperatur in Anwesenheit von frei gewordenem PMe₃ konnte das Zersetzungsprodukt **35** in Form weniger, farbloser Kristalle isoliert und dessen Festkörperstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 30, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$).

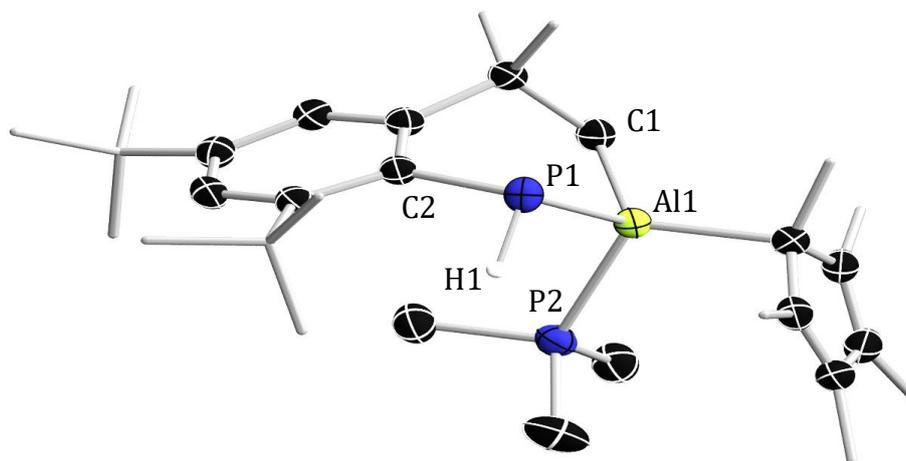
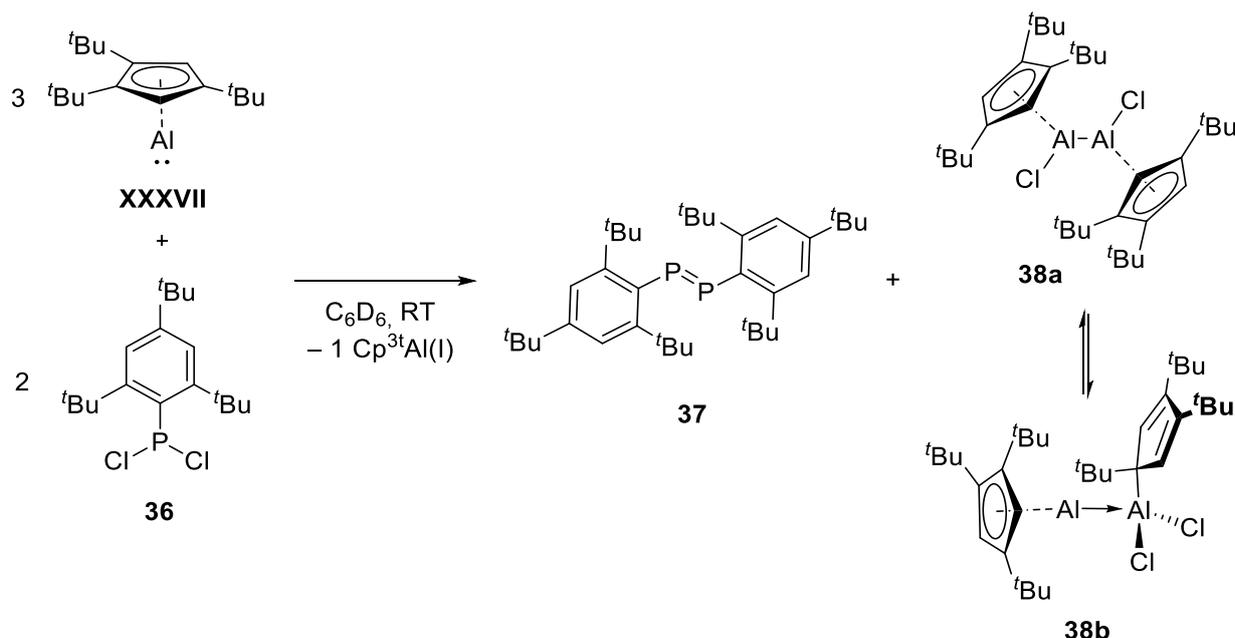


Abbildung 30. Festkörperstruktur von **35**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–P1 2.3440(8), P2–Al1 2.4380(8), Al1–C1 1.973(2), P1–C2 1.867(2), Al1–C^{CP} 2.032(2); P2–Al1–P1 107.09(3), C1–Al1–P1 102.22(7), C^{CP}–Al1–P1 113.88(7).

Verbindung **35** entsteht formal durch eine C–H-Aktivierung an einer der *ortho-tert*-Butylgruppen des Supermesitylsubstituenten, wobei es zur Bildung eines abgewinkelten 6-gliedrigen Ring kommt. Das Aluminiumatom wird durch PMe_3 koordiniert, wodurch es zu einen Haptizitätswechsel des Cp^* -Liganden zu η^1 kommt. Am Phosphor befindet sich das durch die C–H-Aktivierung gewanderte Wasserstoffatom. Versuche, Verbindung **35** zu isolieren und mittels NMR-Spektroskopie vollständig zu charakterisieren, waren ebenfalls nicht erfolgreich. Durch die P–H-Wechselwirkung kann im ^{31}P -NMR-Spektrum von **35** eine Dublettresonanz erwartet werden. Auch nach Lagerung der Lösung für mehrere Tage bei Raumtemperatur konnte jedoch keine entsprechende Resonanz detektiert werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich **35** nur in äußerst geringen Mengen bildet.

Da die Umsetzung von **32** zu **34** (Schema 44) eher unselektiv ist und unter anderem in der Bildung des PMe_3 -koordinierten Zersetzungsprodukts **35** resultiert, sollte im Anschluss eine PMe_3 -freie Syntheseroute getestet werden. Hierfür wurde **36** mit einem Überschuss $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 45).



Schema 45. Umsetzung von **36** mit einem Überschuss an **XXXVII**.

Aus Reaktivitätsstudien der Gruppe um BRAUNSCHWEIG ist bekannt, dass $\text{Cp}^{\text{3tAl(I)}}$ als starkes, halogenophiles Reduktionsmittel wirken kann.^[118] Durch Reaktion von **36** mit **XXXVII** könnte *in situ* ein Phosphiniden generiert werden, welches mit einem weiteren Äquivalent $\text{Cp}^{\text{3tAl(I)}}$ zu einer Verbindung mit Al=P-Mehrfachbindungscharakter oder dem formalen Oligomer einer solchen Spezies reagieren könnte. Das als Nebenprodukt der Reduktion entstehende $\text{Cp}^{\text{3tAlCl}_2}$ ist eine Lewis-säure und kann mit einem zweiten Äquivalent $\text{Cp}^{\text{3tAl(I)}}$ zu **38** weiterreagieren. In Lösung liegt dabei eine Valenzisomerie zwischen dem Al(II)-Al(II)-Dialan ($\text{Cp}^{\text{3t}}(\text{Cl})\text{Al}-\text{Al}(\text{Cl})(\text{Cp}^{\text{3t}})$ **38a** und dem Al(I) \rightarrow Al(III)-Addukt $\text{Cp}^{\text{3tAl}}\rightarrow\text{Cp}^{\text{3tAlCl}_2}$ **38b** vor.^[42] Somit wurden für eine stöchiometrische Umsetzung in Schema 45 insgesamt drei Äquivalente $\text{Cp}^{\text{3tAl(I)}}$ eingesetzt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird nach einigen Minuten eine neue Resonanz bei 492.4 ppm detektiert, welche dem durch YOSHIFUJI *et. al.* veröffentlichten Diphosphen **37** zugeordnet werden kann.^[176, 177] Daneben zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der charakteristischen C-H-Resonanzen des Cp^{3t} -Liganden zu 6.12 ppm (vgl. $\delta(\text{XXXVII}) = 5.91$ ppm).^[42] Eine derartige Verschiebung deutet auf die Bildung einer Al(II)- oder Al(III)-Spezies hin (vgl. $\delta(\text{Cp}^{\text{3tAlCl}_2}) = 6.60$ ppm). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung konnte **37** in Form oranger Kristalle neben farblosen Kristallen von Verbindung **38a** erhalten werden. Für beide Verbindungen wurden die NMR-spektroskopischen Befunde bezüglich der Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 31).

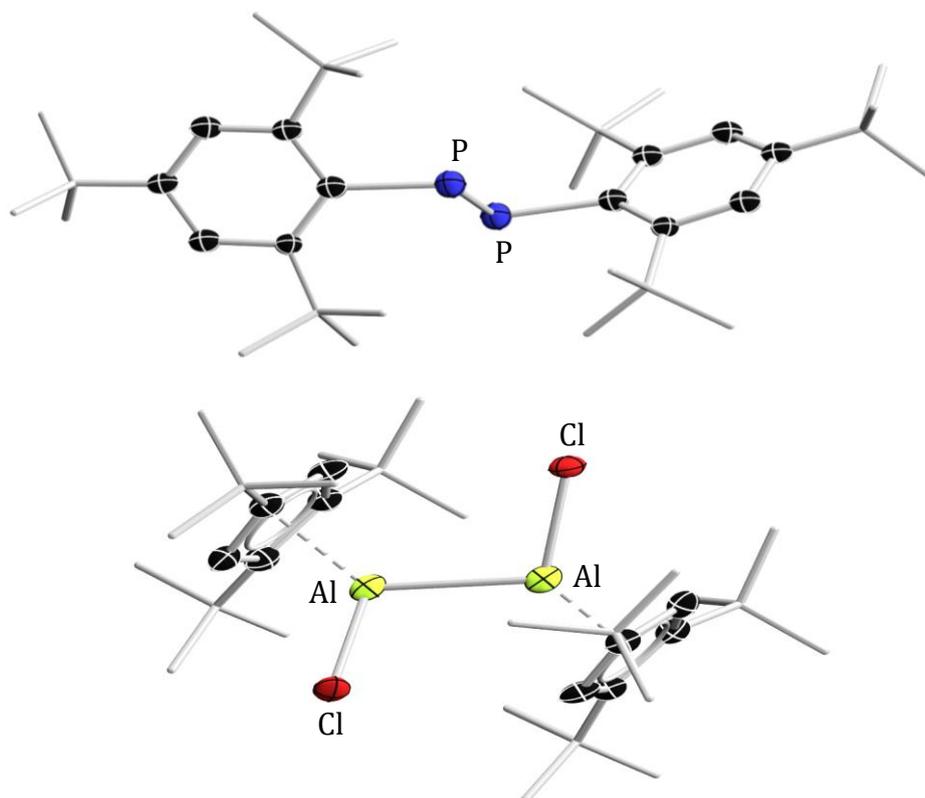


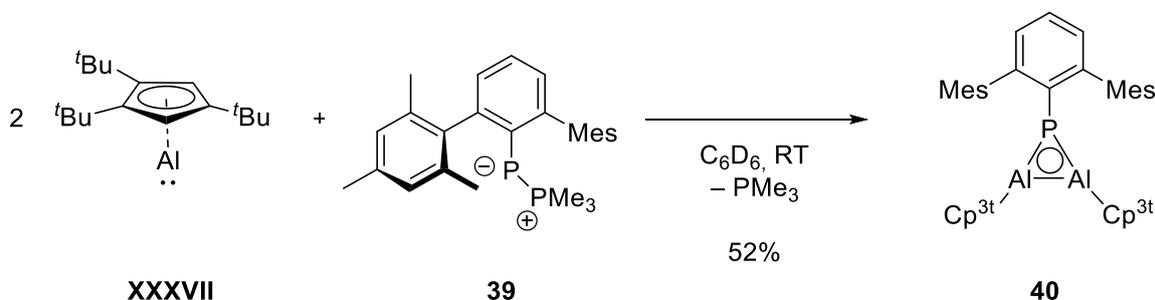
Abbildung 31. Festkörperstrukturen von **37** (oben) und **38a** (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Qualität der Daten erlaubt keine ausführliche Diskussion der Bindungslängen und -winkel, jedoch kann die Konnektivität abgebildet werden.

Die Qualität der erhaltenen kristallographischen Daten von **38a** lässt keine Diskussion der Bindungsparameter zu, sodass die Struktur hier lediglich als Konnektivitätsbeweis dient. Die analoge, bromsubstituierte Spezies wurde 2019 durch BRAUNSCHWEIG und Mitarbeiter veröffentlicht.^[42] Bei **37** handelt es sich um eine bereits literaturbekannte Verbindung.^[176]

Die Ergebnisse in Schema 45 zeigen, dass **34** nicht über die Reduktion der halogenierten Phosphor-Vorstufe **36** zugänglich ist, da hier die Bildung des Diphosphens **37** bevorzugt ist. Darauf lassen auch Umsetzungen von **36** mit dem $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ -Tetramer schließen, bei denen lediglich eine sehr unselektive Reaktion beobachtet wurde und keine Reaktionsprodukte identifizierbar waren. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Überlegung, dass der Einsatz einer bereits niedervalenten Elementspezies einer *in situ* Reduktion vorzuziehen ist (siehe Kapitel 3).

Da bei der Zersetzungsreaktion von **34** eine der *ortho-tert*-Butylgruppen des Supermesitylsubstituenten eine C–H-Aktivierung eingeht, sollte anschließend ein Phospha-Wittig-Reagenz ohne derartige *ortho-tert*-Butylgruppe am Arylrest eingesetzt

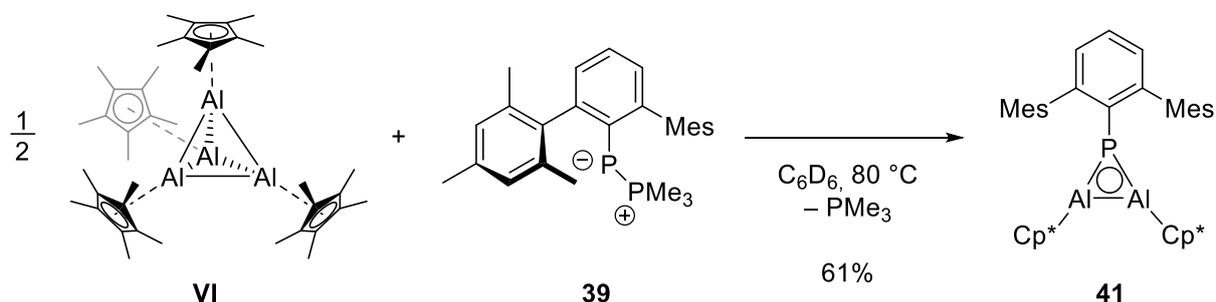
werden. Hierbei fiel die Wahl auf einen Terphenylsubstituenten, da der Mesitylrest in *ortho*-Position für derartige Zersetzungsreaktionen weniger zugänglich ist. Schema 46 zeigt die Umsetzung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ mit dem Terphenyl-substituierten Phospha-Wittig-Reagenz **39** bei Raumtemperatur.



Schema 46. Umsetzung von **XXXVII** mit **39** zu Verbindung **40**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann nach Zugabe von einem Äquivalent **XXXVII** die Resonanz einer neuen, phosphorhaltigen Spezies bei -79.7 ppm detektiert werden. Daneben liegen auch nach längerer Reaktionszeit die Resonanzen für das Startmaterial **39** und freies PMe_3 im Verhältnis 1:1 vor, was einer 50%igen Umsetzung entspricht. Erst durch Zugabe eines zweiten Äquivalents $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ wurde vollständiger Umsatz erreicht. Laut ^1H -NMR-Spektroskopie liegen in **40** die Cp^{3t} - und Terphenylliganden im Verhältnis 2:1 vor, was auf die Bildung von **40** als Produkt schließen lässt.

Bei Verwendung von zwei Äquivalenten $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{I})$ in Form von **VI** wird nach Aufbrechen der tetrameren Struktur durch Erhitzen ein vergleichbares Ergebnis erhalten (Schema 47).



Schema 47. Umsetzung von **VI** mit **39** zu Verbindung **41**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird neben freiem PMe_3 auch die Resonanz einer neuen Spezies bei -116.4 ppm detektiert. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt erneut die Bildung eines Produktes mit einem Verhältnis 2:1 von Cp^{3-} - und Terphenylliganden.

Nach Entfernung des freien Trimethylphosphans im Vakuum und weiterer Aufarbeitung konnten **40** und **41** in Ausbeuten von 52% bzw. 61% isoliert werden. Langsames Abdampfen gesättigter Benzollösungen lieferte geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen, sodass die Molekülstrukturen von **40** und **41** im Festkörper aufgeklärt werden konnte (Abbildung 32, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$ **40** und **41**).

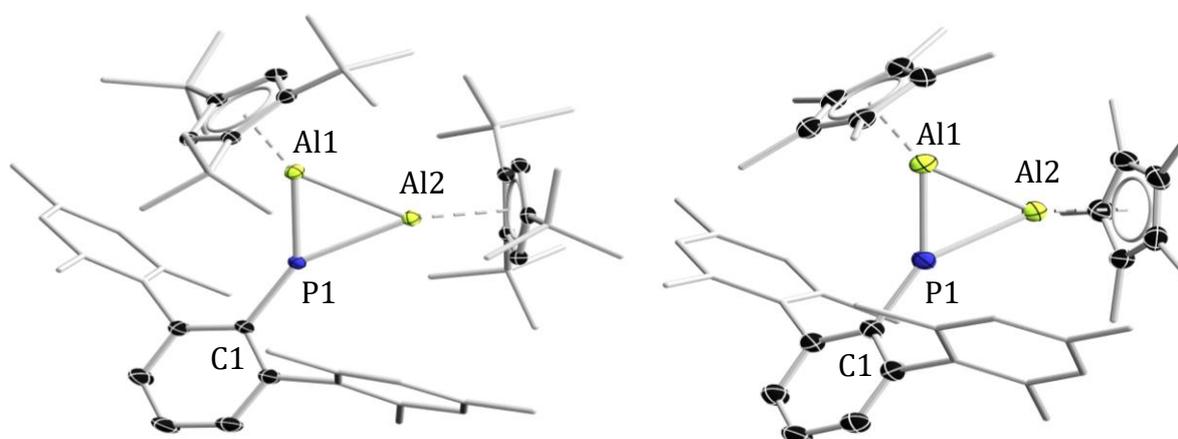


Abbildung 32. Festkörperstrukturen von **40** (links) und **41** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **40**: Al1–Al2 2.5265(9), Al1–P1 2.3543(8), Al2–P1 2.3495(7), P1–C1 1.8725(17); Al2–P1–Al1 64.97(2), P1–Al1–Al2 57.42(2), P1–Al2–Al1 57.61(2), C1–P1–Al2 147.70(6), C1–P1–Al1 147.02(6). **41**: Al1–Al2 2.5016(15), Al1–P1 2.3249(16), Al2–P1 2.3304(17); Al1–P1–Al2 65.01(5), P1–Al1–Al2 57.64(5), P1–Al2–Al1 57.35(4), C1–P1–Al1 147.95(12), C1–P1–Al2 147.04(12).

Die Festkörperstrukturen belegen die Bildung von PAl_2 -Dreiringen. In beiden Verbindungen spannt der PAl_2 -Ring ein nahezu gleichschenkliges Dreieck auf, wobei der Al–P–Al-Winkel im Vergleich zu den P–Al–Al-Winkeln etwas aufgeweitet ist. Die Al1–Al2-Bindungslängen sind mit 2.5265(9) Å (**40**) bzw. 2.5016(12) Å (**41**) im Vergleich zu den Al–Al-Bindungen der Vierringe **23** und **24** (vgl. 2.6947(11) Å bzw. 2.6933(5) Å) leicht verkürzt, was unter anderem durch die erhöhte Ringspannung des Dreirings erklärt werden kann und zudem in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten Al_3 -Ring $\text{Na}_2[\text{MesTer}_3\text{Al}_3]$ von POWER (vgl. Al–Al 2.520(2) Å) ist.^[110] Die Al–P-Bindungslängen in **40** und **41** liegen zwischen 2.3249(13) Å und 2.3543(8) Å und sind damit im Bereich von

Al–P-Einfachbindungen (vgl. 2.3389(5) Å und 2.3200(5) Å in **17**). Auffällig ist im Vergleich zu den bislang erhaltenen, viergliedrigen Strukturmotiven, dass in **40** und **41** der Al₂P-Ring in einer Ebene mit der P–C1-Bindung liegt und das Phosphoratom mit einer Innenwinkelsumme von **40** $\Sigma = 359.7^\circ$ bzw. **41** 360° trigonal planar koordiniert ist (vgl. *trans*-Stellung der Phosphor-Substituenten in ausgewählten Verbindungen in Kapitel 3). Eine derartige trigonal planare Geometrie ist für Phosphoratom auf Grund des stereochemisch aktiven Elektronenpaars äußerst selten. Neben sterisch anspruchsvollen oder elektronenziehenden Resten kann auch die Einbettung des Phosphoratoms in ein aromatisches π -System Ursache für eine derartige Koordinationsgeometrie sein. Hierbei ist die Elektronendichte des freien Elektronenpaars innerhalb des Rings delokalisiert und somit nicht mehr stereochemisch aktiv (vgl. bekannte *N*-Heteroaromaten).^[178-182]

Aufgrund dieser Beobachtung wurden für **40** und **41** durch Dr. THOMAS KUPFER quantenchemische Rechnungen angestellt. Abbildung 33 zeigt die HOMO's von **40** und **41**.

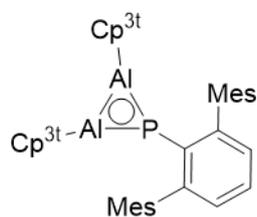
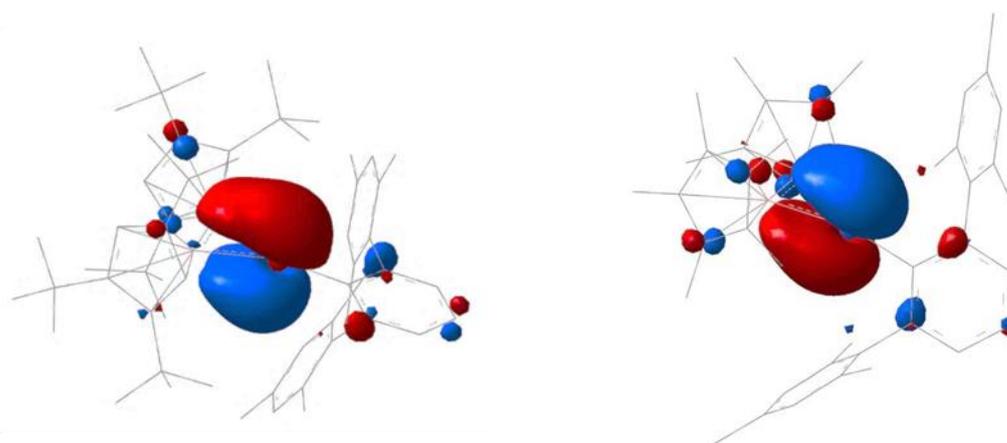
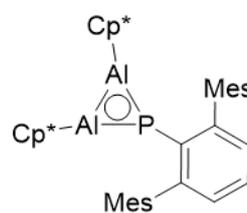
**40****41**

Abbildung 33. Kohn-Sham Orbitale; Delokalisierte HOMOs von **40** (links) und **41** (rechts) (PBE0-D3/def2-SVP, Isowert: 0.04).

Die HOMO's beider Verbindungen sind π -symmetrisch und über den gesamten Al_2P -Ring delokalisiert, was ein Indiz für einen aromatischen Charakter ist.

Die Berechnung der mc-DIs und der MCIs zeigt sowohl für **40**, als auch für **41** deutlich höhere Werte als für gewöhnliche, organische Aromaten (Tabelle 8), was in guter Übereinstimmung mit einem metalloaromatischen Charakter wie bsw. im Al_4^{2-} Dianion (MCI = 258.3) ist.^[160, 162, 183, 184]

Tabelle 8. Vergleich der mc-DI-Werte für **40** und **41** mit organischen Aromaten (PBE0- D3/def2-SVP).

	40	41	Benzol	Pyridin
mc-DI-Wert	97.2	102.6	20.5	19.8
MCI	773.1	233.0	72.1	66.0
NICS(1) _{zz}	-7.8	-7.5	-29.5	-29.1
NICS(0) _{iso}	-22.1	-23.9	-8.9	-7.6

Die Berechnung der NICS-Werte zeigt im Vergleich zu Benzol und Pyridin geringere NICS(1)_{zz}-Werte, wohingegen die NICS(0)_{iso}-Werte von **40** und **41** deutlich größer sind als die der organischen Aromaten. Dieser Befund lässt vermuten, dass das Al_2P - σ -Gerüst einen hohen Beitrag zu Gesamtaromatizität dieser Spezies liefert. Zusammengefasst deuten die kristallographischen und quantenchemischen Ergebnisse auf einen aromatischen Charakter von **40** und **41** hin.

Ursprüngliches Ziel der Umsetzungen in Schema 46 und 47 war die Darstellung einer Verbindung mit $\text{Al}=\text{P}$ -Mehrfachbindung. Die Aufnahme von *Liquid Injection Field Desorption Ionisation*-Massenspektren (LIFDI) von **40** und **41** lieferte Signale für die beiden Fragmente $[\text{Mes}^{\text{T}}\text{TerP}=\text{AlCp}^{\text{R}}]^+$ und $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}]^+$, was ein Hinweis auf eine transiente $\text{Mes}^{\text{T}}\text{TerP}=\text{AlCp}^{\text{R}}$ Spezies sein könnte. Zwar konnte ein solches Intermediat in keiner der Umsetzungen spektroskopisch nachgewiesen werden, allerdings beweisen weiterführende Rechnungen von Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS, dass eine [2+1]-Cycloaddition eines $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Al}(\text{l})$ -Fragmentes an $\text{Mes}^{\text{T}}\text{TerP}=\text{AlCp}^{\text{R}}$ unter Bildung von **40** bzw. **41** thermodynamisch prinzipiell möglich und exergonisch wäre (Tabelle 9).

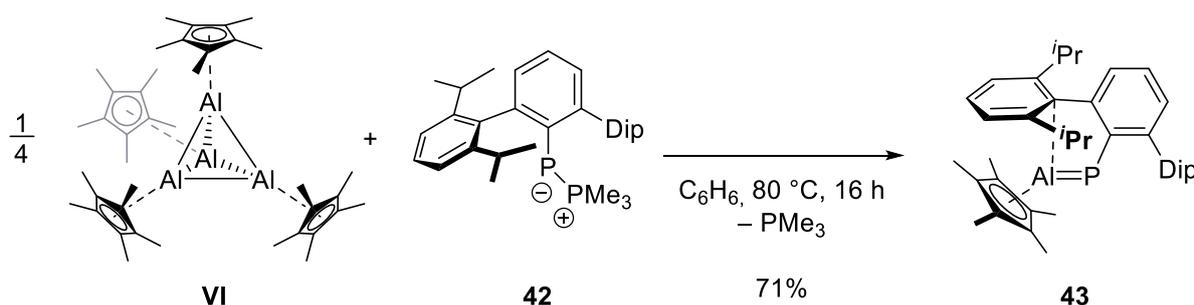
Tabelle 9. Berechnete thermodynamische Parameter für eine [2+1]-Cycloaddition unter Bildung von **40** und **41** (PBE0- D3/def2-SVP).

	40	41
ΔH^{R} [kJ·mol ⁻¹]	-147.2	-128.3
ΔG^{R} [kJ·mol ⁻¹]	-80.5	-75.1

5 Darstellung und Reaktivität einer P=Al-Doppelbindung

5.1 Darstellung einer Verbindung mit Al=P-Doppelbindung (43)

Nach diesen ersten Hinweisen auf die Existenz einer Spezies mit P=Al-Mehrfachbindung wurde der Ansatz zur Darstellung und Stabilisierung einer solchen Verbindung ausgehend von Phospha-Wittig-Reagenzien weiterverfolgt. Um die *in situ* Reaktion der P=Al-Spezies mit einem weiteren Äquivalent Cp^{3t}Al(I) bzw. [Cp*Al]₄ (vgl. Bildung **40** und **41**) zu verhindern, wurde im Folgenden die Sterik am Phosphoratom erhöht. Hierfür wurde **42** ausgewählt und sowohl mit Cp^{3t}Al(I), als auch mit dem Tetramer **VI** in äquimolaren Mengen umgesetzt. Im Fall von Cp^{3t}Al(I) fand auch bei Erhitzen des Reaktionsansatzes auf 80 °C keine Reaktion statt und es wurde nach mehreren Stunden lediglich die thermische Zersetzung von Cp^{3t}Al(I) beobachtet. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von **42** mit **VI** bereits nach wenigen Minuten bei 80 °C zu einer intensiven lila Färbung der Reaktionslösung (Schema 48).



Schema 48. Umsetzung von **VI** mit **42** zu Verbindung **43** mit Al=P-Doppelbindung.

Nach Erhitzen des Reaktionsansatzes für mehrere Stunden wurde im ³¹P-NMR-Spektrum neben der Resonanz für freies PMe₃ ebenfalls ein neues Signal bei -203.9 ppm detektiert. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegen im Reaktionsprodukt **43** der Cp*-Ligand und der Aryl-Rest am Phosphoratom im Verhältnis 1:1 vor, wobei die Resonanzen des Cp*-Liganden hochfeldverschoben zu 1.49 ppm sind (vgl. δ(**VI**) = 1.89 ppm). Nach Entfernen des freigewordenen PMe₃ im Vakuum und Aufarbeitung konnte **43** in Form eines violetten Feststoffs mit einer Ausbeute von 71% erhalten werden.

Durch Lagerung einer konzentrierten Hexanlösung bei -30 °C wurden Einkristalle von **43** erhalten, wodurch dessen Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Abbildung 34, monokline Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 4).

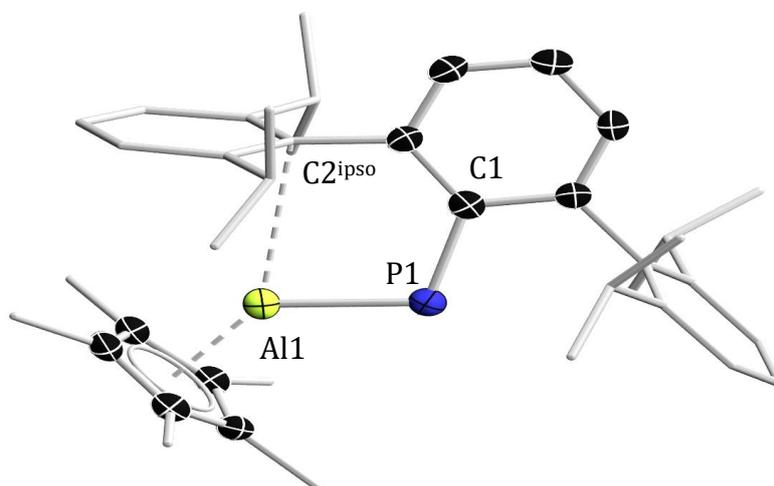


Abbildung 34. Kristalle von **43** bei 30-facher Vergrößerung (oben). Festkörperstruktur von **43** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Al1 2.2113(6), Al1–Ct1 1.8583(4), Al1–C2^{ipso} 2.9999(13); C1–P1–Al1 109.32(5), P1–Al1–Ct1 134.360(26).

Der P=Al-Bindungsabstand in **43** ist mit 2.2113(6) Å um 0.06 Å länger als die Summe der Al- und P-Kovalenzradien. Die Bindung ist im Vergleich zu bekannten P–Al-Einfachbindungen zudem um ca. 0.13 Å verkürzt (vgl. 2.341(2) Å für Tip₂Al–P(SiPh₃)Ad) und damit zu diesem Zeitpunkt die kürzeste, bekannte Aluminium-Phosphor-Bindung.^[185] Dieser Befund lässt vermuten, dass eine erhöhte Bindungsordnung vorliegt und es sich bei **43** um die erste Spezies mit P=Al-Doppelbindung handelt. Das Aluminiumatom wird vom Cp*-Liganden η⁵-koordiniert, wobei der Cp*-Ligand eine *trans*-Stellung zum Terphenyl-Substituenten des Phosphoratoms annimmt. Weiterhin fällt auf, dass der Al1–C2^{ipso}-Abstand mit 2.9999(13) Å ungewöhnlich kurz ist, sodass von

einer Wechselwirkung des Aluminiumzentrums mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Dip-Substituenten ausgegangen werden kann.

5.2 Quantenchemische Rechnungen zur Bindungssituation in **43**

Für ein besseres Verständnis der Bindungssituation in **43** wurden von Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS die FMOs berechnet (Abbildung 35).

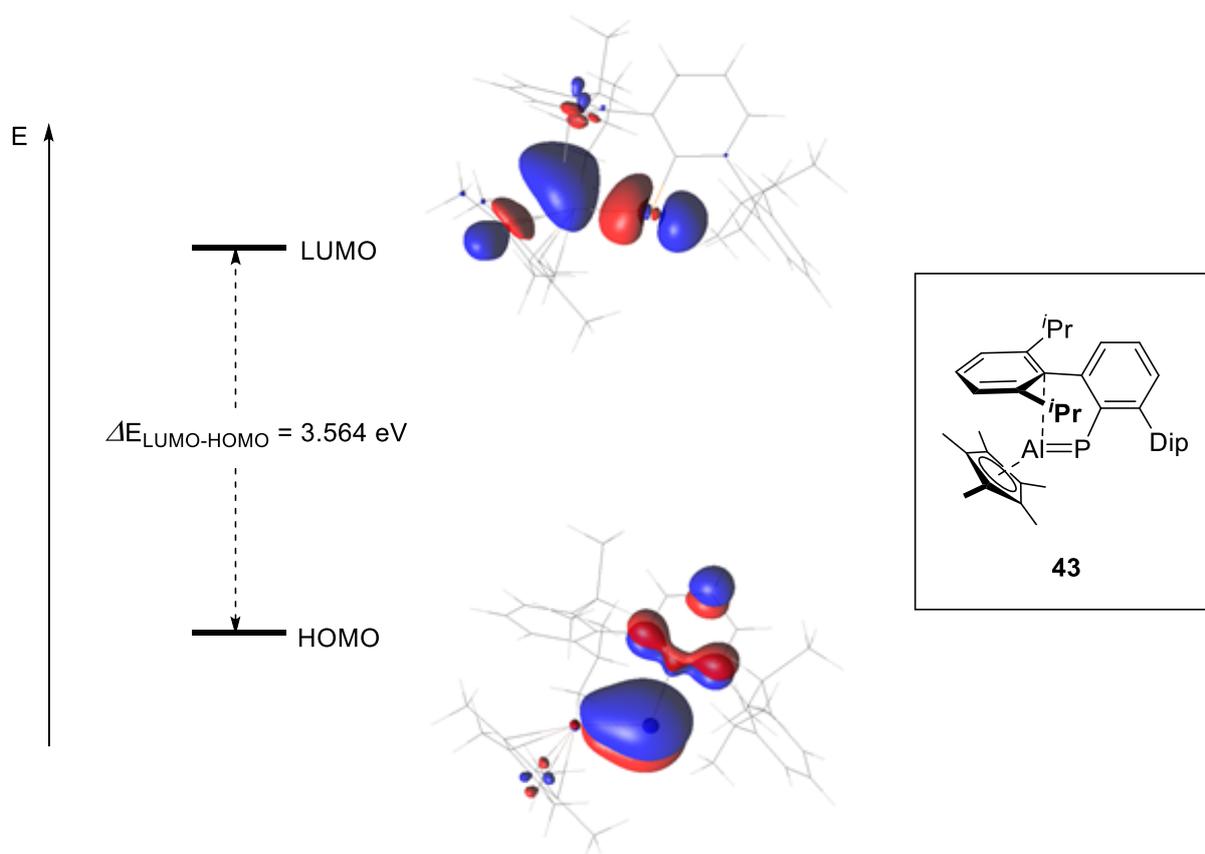


Abbildung 35. Kohn-Sham-Orbitale von **43**. HOMO (links), LUMO (rechts) (PBE0-D3/def2-SVP).

Das π -symmetrische HOMO ist hauptsächlich auf der P=Al-Bindung lokalisiert und zum Phosphoratom hin polarisiert, wobei ein Teil der Elektronendichte auf den Aryl-Rest des Terphenyl-Substituenten verlagert ist. Das LUMO von **43** besitzt σ^* -Charakter für die Aluminium-Phosphor-Wechselwirkung mit geringen Beiträgen des Cp*-Liganden und ist daher ebenfalls hauptsächlich auf der Al-P-Bindungsachse lokalisiert. Für den HOMO-LUMO-Energieunterschied in **43** wurde ein Wert von 3.564 eV gefunden.

Weitere Rechnungen ergaben einen *WIBERG-Bond-Index* (WBI) von 1.47 für die Al=P-Bindung und *Natural Population Analysis*-Ladungen (NPA) von +1.34 (Al) und -0.37 (P), was dem Bild einer polarisierten Al=P-Doppelbindung entspricht. NBO-Analysen von Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS ergaben eine stark polarisierte π -Komponente (84.5%) für die Al=P-Bindung sowie ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom, welches mit einem der vakanten p-Orbitale am Aluminiumzentrum wechselwirkt.

5.3 Optische Eigenschaften von 43

Lösungen von 43 haben eine intensiv violette Färbung. Abbildung 36 zeigt das UV-Vis-Spektrum von 43 in einer Benzollösung.

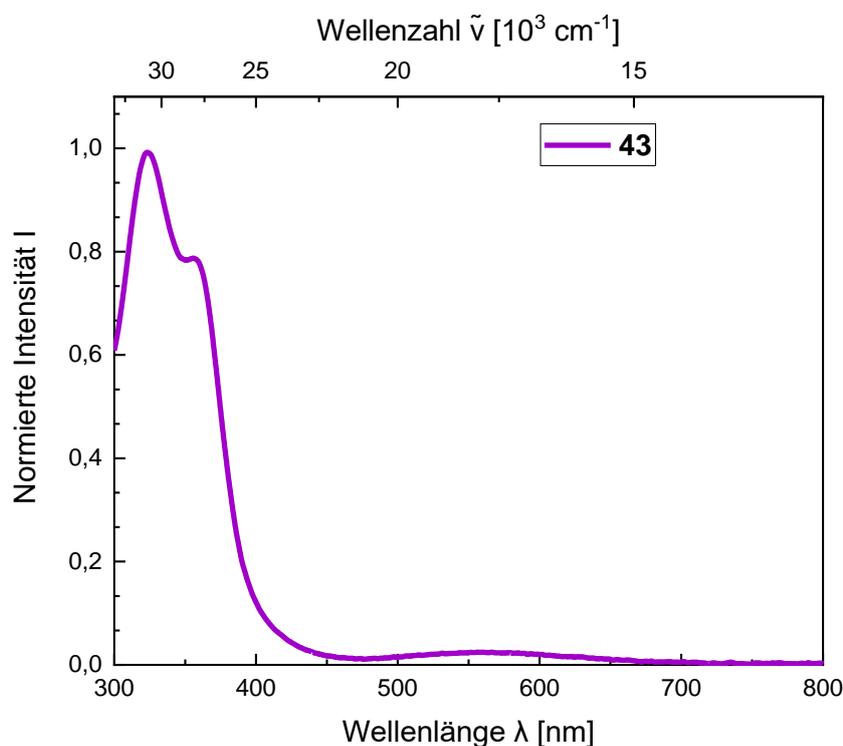


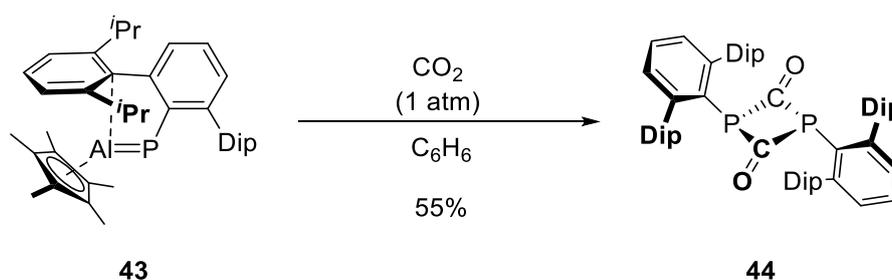
Abbildung 36. UV-Vis Spektrum von 43 bei Raumtemperatur in Benzol ($c = 160 \mu\text{M}$).

Im Spektrum können zwei Absorptionsmaxima bei 324 nm und 358 nm sowie eine stark verbreiterte Schulter im Bereich einer violetten Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ identifiziert werden. TD-DFT-Rechnungen (PBE0-D3/Def2SVP, Benzol) zeigen, dass die breite Absorption im violett-sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ber}} = 525 \text{ nm}$) dem HOMO→LUMO-Übergang ($\pi \rightarrow \sigma^*$) zugeordnet werden kann. Der experimentell bestimmte Extinktionskoeffizient ϵ für $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ beträgt $68 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.4 Reaktivität von **43** gegenüber CO₂

Verbindungen mit heterodinuklearen Mehrfachbindungen sind aufgrund der erhöhten Bildungspolarität oftmals reaktiver als vergleichbare homodinukleare Mehrfachbindungen. Daher sind elementorganische E=E'-Verbindungen ebenfalls vielversprechende Kandidaten für die Aktivierung kleiner Moleküle wie zum Beispiel CO, CO₂ oder auch elementarem Stickstoff (N₂) und können so entscheidend zu einem besseren Verständnis derartiger Reaktionen beitragen.^[118, 122]

Erste Reaktivitätsstudien von **43** gegenüber CO und N₂O verliefen unselektiv und in keinem der Fälle gelingt die Identifizierung bzw. Isolierung eines Reaktionsproduktes. Für die Umsetzung von **43** mit CO₂ wurde eine Lösung von **43** in Benzol bei -78 °C eingefroren und anschließend die Argonatmosphäre durch eine CO₂-Atmosphäre ersetzt (Schema 49).



Schema 49. Umsetzung von **43** mit Kohlenstoffdioxid zu **44**.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kommt es zur sofortigen Entfärbung der Reaktionslösung und im ³¹P-NMR-Spektrum wird eine neue, scharfe Resonanz bei -201.3 ppm beobachtet, welche sich deutlich von dem breiten Signal der Ausgangsverbindung **43** (-203.9 ppm) unterscheidet. Neben den Signalen des Terphenyl-Substituenten am Phosphoratom findet sich im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion zudem eine schwache Resonanz bei 2.01 ppm, welche zusätzlich für die Entstehung der literaturbekannten, kubischen Verbindung [Cp*AlO]₄ sprechen könnte (vgl. δ([Cp*AlO]₄) = 2.02 ppm).^[72] Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung wurden farblose Kristalle von **44** erhalten, welche für die Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 37, trikline Raumgruppe $\bar{P}1$, Z = 2).

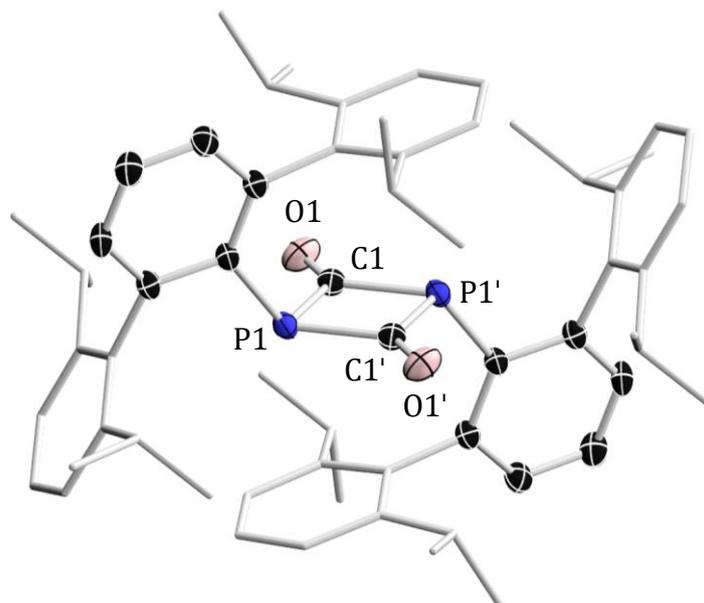


Abbildung 37. Festkörperstruktur von **44**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.848(3), P1'–C1 1.853(3), O1–C1 1.210(3), P1–C^{Ter} 1.828(3); C1–P1–C1' 82.36(13), P1–C1–P1' 97.64(13).

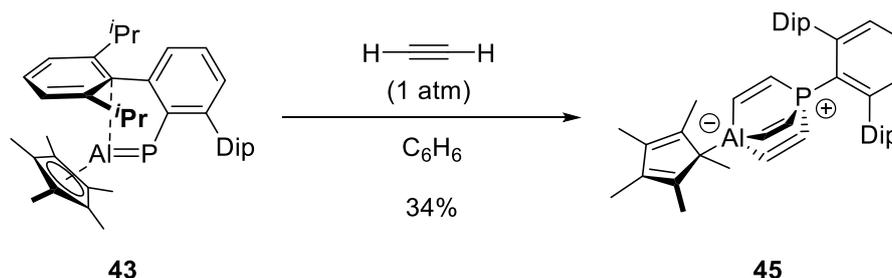
Zentrales Strukturmotiv von Verbindung **44** ist ein $[PC(=O)]_2$ -Cyclus, wobei die Kohlenstoffatome trigonal planar koordiniert vorliegen (Innenwinkelsumme $\Sigma = 360^\circ$), was für eine sp^2 -Hybridisierung spricht. Die C=O-Bindungslängen betragen 1.210(3) Å, was im Bereich der C=O-Doppelbindung einer Carbonylfunktion liegt.^[138]

Ein mögliches primäres Reaktionsprodukt könnte eine monomere R–P=C=O-Spezies sein, welche letztendlich zu Verbindung **44** dimerisiert. Diese Vermutung wird durch die beobachtete Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -201.3 ppm bestärkt, welche im Bereich bekannter, monomerer R–P=C=O Spezies liegt (vgl. $\delta(^tBu-P=C=O) = -180$ ppm und $\delta(1,2,3-^tBu-cyclopropenium-P=C=O) = -231.7$ ppm,).^[186, 187] Da für dimere R–P=C=O-Verbindungen wie **44** deutlich tieffeldverschobenere Resonanzen zu erwarten sind (vgl. $\delta([1,2,3-^tBu-Cyclopropenium-P=C=O]_2) = 119.0$ ppm)^[186, 187] ist anzunehmen, dass **44** in Lösung zunächst als Monomer vorliegt. **44** konnte bislang jedoch nicht vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden und ist Teil aktueller Forschungen.

5.5 Reaktivität von Verbindung 43 gegenüber Alkinen

Neben der Aktivierung kleiner Moleküle ist eine weitere charakteristische Reaktivität von Mehrfachbindungssystemen die Cycloaddition von ungesättigten Substraten.^[122] Daher wurde **43** im Anschluss mit einer Reihe verschiedener Alkine umgesetzt.

Hierzu wurde zunächst eine Lösung von **43** in Benzol eingefroren und anschließend die Argonatmosphäre gegen eine Acetylenatmosphäre ausgetauscht (Schema 50).



Schema 50. Umsetzung von **43** mit Acetylen zu **45**.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird nach einigen Minuten eine Entfärbung der violetten Reaktionslösung beobachtet und das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine scharfe Resonanz bei -23.1 ppm und eine schwache, verbreiterte Resonanz bei -37.8 ppm. Der Reaktionsansatz wurde anschließend für mehrere Stunden unter Acetylenatmosphäre gerührt und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierbei konnte eine langsame Umwandlung der Resonanz bei -23.1 ppm zu der bei -37.8 ppm beobachtet werden, wobei nach zwei Tagen nahezu vollständiger Umsatz erreicht wurde. Nach Aufarbeitung konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C Kristalle von **45** erhalten werden und dessen Molekülstruktur im Festkörper wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 38, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$).

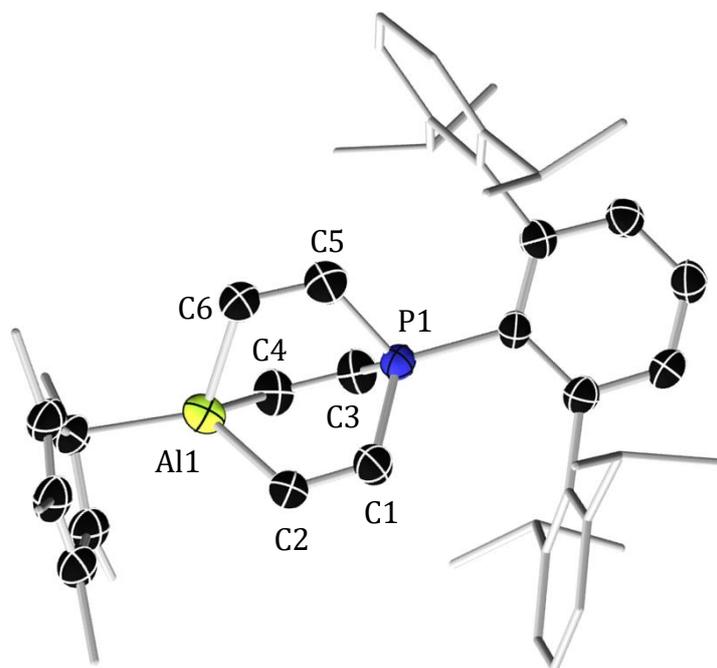
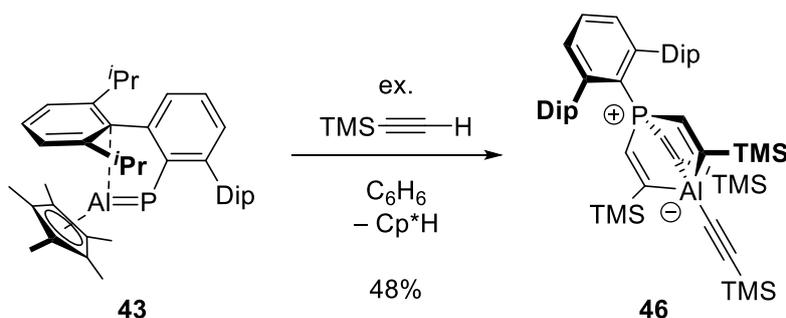


Abbildung 38. Festkörperstruktur von **45**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.323(6), C3–C4 1.329(6), C5–C6 1.325(5), P1–C1 1.829(4), P1–C5 1.812(4), P1–C3 1.805(4), C4–Al1 2.014(4), C6–Al1 2.012(4), C2–Al1 1.991(5); C3–P1–C5 107.55(19), C3–P1–C1 106.23(19), C5–P1–C1 103.27(19), C2–Al1–C4 98.96(19), C2–Al1–C6 96.11(17), C6–Al1–C4 97.24(17).

Verbindung **45** stellt formal das Produkt der dreifachen Insertion von Acetylen in die Al=P-Doppelbindung von **43** dar. Sowohl das Phosphor- als auch das Aluminiumatom von **45** sind tetraedrisch koordiniert, sodass eine zwitterionische Struktur für **45** formuliert werden muss. Beide Atome Al1 und P1 werden von drei sp^2 -hybridisierten $-\text{CH}=\text{CH}-$ Einheiten verbrückt. Die Bindungsabstände der C=C-Einheiten liegen mit 1.321(6) Å bis 1.329(6) Å im Bereich klassischer C=C-Doppelbindungen.^[138] Insgesamt ergibt sich damit eine bicyclische und Barrelen-artige Struktur im Zentrum des Moleküls. Aufgrund der koordinativen Absättigung des Al1-Atoms tritt ein Haptizitätswechsel der η^5 -Koordination zu Gunsten einer η^1 -Koordination des Cp*-Liganden auf.

Für die Bildung von **45** könnte der erste Schritt eine [2+2]-Cycloaddition der P=Al-Bindung mit einem Äquivalent Acetylen unter Ausbildung eines viergliedrigen Rings sein. Die weitere Addition eines zweiten Äquivalents Acetylen würde dann über ein sechsgliedriges Intermediat zur Spaltung der Al=P-Bindung führen, um anschließend langsam mit einem dritten Äquivalent Acetylen zu Verbindung **45** zu reagieren.

Unter Berücksichtigung dieses vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes sollte im Anschluss der sterische Anspruch des Alkins erhöht werden. Hierdurch könnte die Reaktion gegebenenfalls auf Stufe der intermediären sechsgliedrigen Spezies gestoppt werden, sodass der Reaktionsmechanismus bestätigt werden könnte. Hierzu wurde mit Trimethylsilylacetylen ein sterisch etwas anspruchsvolleres Alkin ausgewählt und in Benzol bei Raumtemperatur im Überschuss mit **43** umgesetzt (Schema 51).



Schema 51. Umsetzung von **43** mit Trimethylsilylacetylen zu **46**.

Die Zugabe von Trimethylsilylacetylen ist mit einer sofortigen Entfärbung der Reaktionslösung verbunden, wodurch die Reaktion deutlich schneller abläuft als die zuvor beschriebene Umsetzung von **43** mit Acetylen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird nach einer Stunde ein breites Signal bei -50.7 ppm detektiert, welches in einem ähnlichen Bereich liegt (vgl. $\delta(\mathbf{45}) = -37.8$ ppm). Nach Entfernen von überschüssigem Trimethylsilylacetylen und Aufarbeitung konnte Verbindung **46** in Ausbeuten von 48% isoliert werden. Durch Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C konnten Kristalle von **46** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 39, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$).

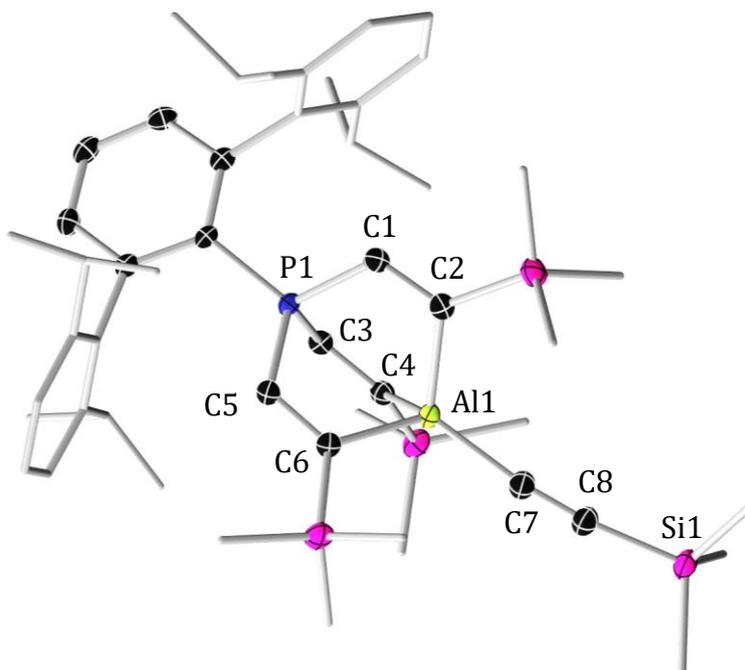


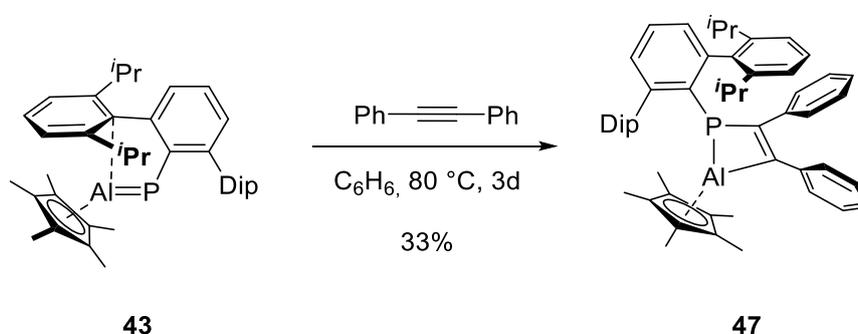
Abbildung 39. Festkörperstruktur von **46**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.338(3), C3–C4 1.338(3), C5–C6 1.339(3), C7–C8 1.213(3), P1–C1 1.819(2), P1–C5 1.832(2), P1–C3 1.824(2), Al1–C2 2.009(2), Al1–C4 2.008(2), Al1–C6 2.011(2), Al1–C7 1.944(2); C1–P1–C3 107.43(9), C1–P1–C5 103.71(9), C3–P1–C5 105.12(9), C2–Al1–C4 101.75(8), C4–Al1–C6 99.44(8), C2–Al1–C6 97.17(9), C7–C8–Al1 172.58(19).

Verbindung **46** zeigt analog zu **45** ein zentrales, Barrelen-artiges Strukturmotiv, welches durch Insertion von drei Alkinäquivalenten in die P=Al-Bindung gebildet wird. Die Orientierung der TMS-Substituenten ist für alle drei Alkinfragmente *trans* zu dem sterisch anspruchsvollen Terphenylrest. Im Unterschied zu **45** fand zusätzlich eine Substitution des Cp*-Liganden am Aluminiumatom mit einem vierten Äquivalent Trimethylsilylacetylen statt. Die Bindungsabstände der C=C-Einheiten innerhalb der bicyclischen Struktur liegen mit 1.338(3) Å bis 1.339(9) Å im Bereich klassischer C=C-Doppelbindungen.^[138] Dagegen ist die endständige C7≡C8-Bindung mit 1.213(3) Å deutlich verkürzt und steht damit in guter Übereinstimmung mit einer C≡C-Dreifachbindung.

Eine Erklärung für die beobachtete Substitution des Cp*-Liganden könnte eine für Aluminium-Cp-Verbindungen bekannte Cp*H-Eliminierung sein. **46** birgt beträchtliches Potential für den Aufbau weiterer, komplexer Moleküle mit Barrelen-artiger Struktur, da es denkbar ist, die TMS-substituierten Kohlenstoffatome beispielsweise unter Eliminierung von Chlor(trimethyl)silan weiter zu funktionalisieren.

Um Cp*H-Eliminierungsprozesse zu verhindern, wurden terminale Alkine für weitere Versuche nicht mehr berücksichtigt. Die Reaktion von **43** mit But-2-in oder Hex-3-in führt, wie schon bei den Reaktionen zuvor, zu einer schnellen Entfärbung der Reaktionslösung. Es konnte jeweils eine neue Resonanz bei 32.6 ppm (But-2-in) bzw. bei 40.5 ppm (Hex-3-in) in den ^{31}P -NMR-Spektren detektiert werden (vgl. $\delta(\mathbf{45}) = -37.8$ ppm, $\delta(\mathbf{46}) = -50.7$ ppm). In keinem der Fälle war es möglich, ein Produkt zu isolieren.

Für weitere Versuche wurde mit Tolan (Diphenylacetylen) ein arylsubstituiertes Alkin gewählt. Bei der äquimolaren Umsetzung von **43** mit Tolan in Benzol bei Raumtemperatur konnte zunächst keine Reaktion festgestellt werden (Schema 52).



Schema 52. Umsetzung von **43** mit Tolan zu **47**.

Durch Erhitzen der Reaktionslösung für drei bis vier Tage auf 80 °C kann im ^{31}P -NMR-Spektrum eine langsame Umwandlung von **43** (-203.6 ppm) zu einer neuen Spezies mit einem Signal bei 35.3 ppm beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion zeigen die charakteristischen Dubletts der Diisopropyl-Gruppen am Terphenylliganden eine weitere Aufspaltung auf, was auf eine Symmetrierniedrigung im Reaktionsprodukt hinweist. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnte Verbindung **47** in Form farbloser Kristalle als Produkt erhalten und dessen Molekülstruktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 40, trikline Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 2$).

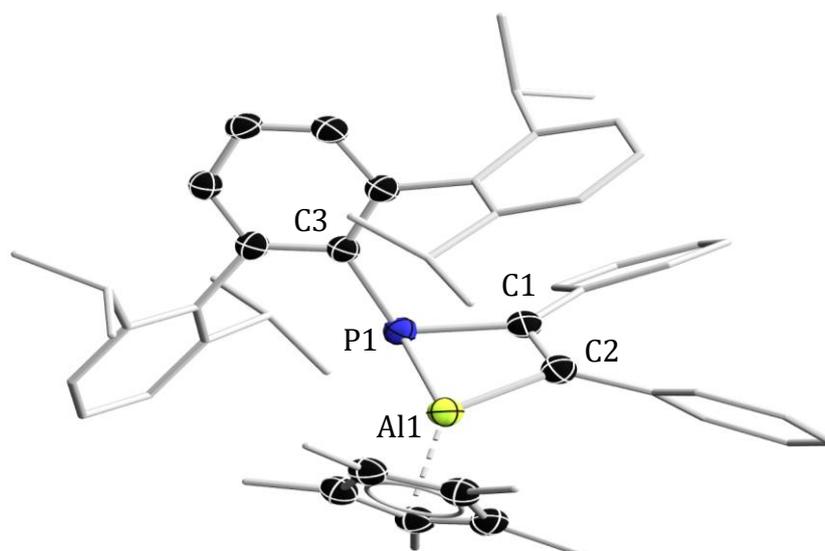
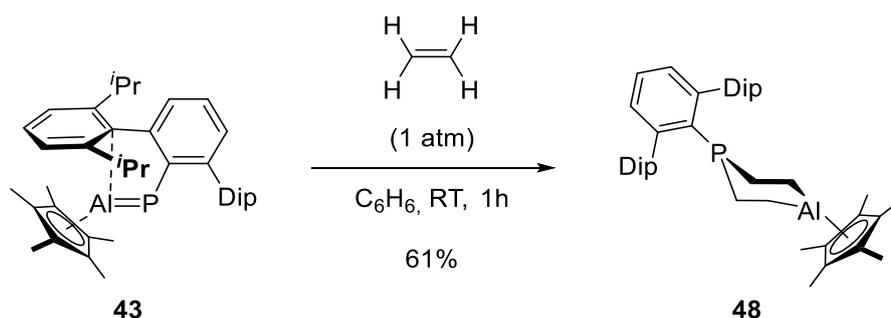


Abbildung 40. Festkörperstruktur von **47**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.843(3), P1–Al1 2.3953(12), Al1–C2 1.953(3), C1–C2 1.372(4), P1–C2 1.854(3); C1–P1–Al1 72.75(10), C2–Al1–P1 75.67(10), C1–C2–Al1 98.80(19), C2–C1–P1 112.8(2), C1–P1–C3^{Ter} 111.55(12).

Die zentrale Einheit von **47** bildet ein 4-gliedriger und trapezförmig verzerrter PAlC₂-Ring (vgl. stumpfe P1–C1–C2- und C1–C2–Al1-Winkel bzw. spitze P1–Al1–C2- und C1–P1–Al1-Winkel). Die Bindungslängen von P1–Al1, Al1–C2 und P1–C1 liegen im Bereich der jeweiligen E–E'-Einfachbindung, wohingegen der C1=C2-Abstand dem einer klassischen C=C-Doppelbindung entspricht. Der Cp*-Ligand am Aluminiumatom erfährt bei der Bildung von **47** keinen Haptizitätswechsel und liegt nach wie vor η^5 -koordinierend vor. Für den Cp*-Liganden und den Terphenyl-Rest wird eine leichte *trans*-Orientierung zueinander gefunden. Die Bildung von **47** lässt sich durch eine [2+2]-Cycloaddition von Tolan an **43** erklären, was den postulierten Reaktionsmechanismus, für die Bildung von **45** und **46** unterstützt.

5.6 Reaktivität von **43** gegenüber Alkenen

Aufgrund der Ergebnisse für die Umsetzung von **43** mit Alkinen sollte im Anschluss die Reaktivität gegenüber Alkenen untersucht werden. Hierfür wurde eine Lösung von **43** in Benzol eingefroren und die Argonatmosphäre gegen eine Ethenatmosphäre getauscht (Schema 53).



Schema 53. Umsetzung von **43** mit Ethen zu Verbindung **48**.

Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur ist hierbei mit einem Farbwechsel von violett zu gelb verbunden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine selektive Umsetzung von **43** zu einer neuen Spezies mit einer Resonanz bei 8.0 ppm an. Die Resonanzen der Methylgruppen des Cp*-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts sind zudem deutlich tieffeldverschoben und es werden mehrere neue Multiplettresonanzen im Bereich von 0.17 ppm bis -0.21 ppm detektiert. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnte Verbindung **48** in Form gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 61% isoliert und dessen Molekülstruktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die erhaltenen Daten lassen keine Diskussion der Bindungsparameter zu und dienen lediglich als Konnektivitätsbeweis (Abbildung 41).

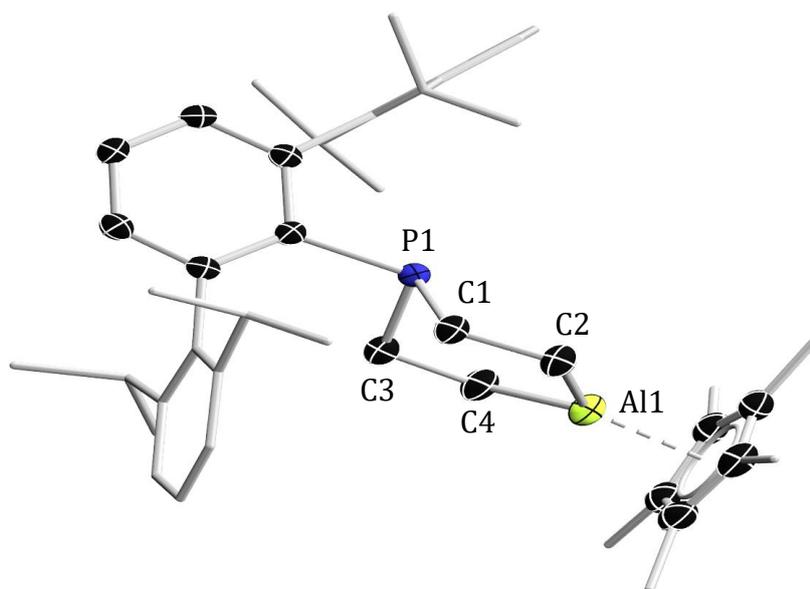
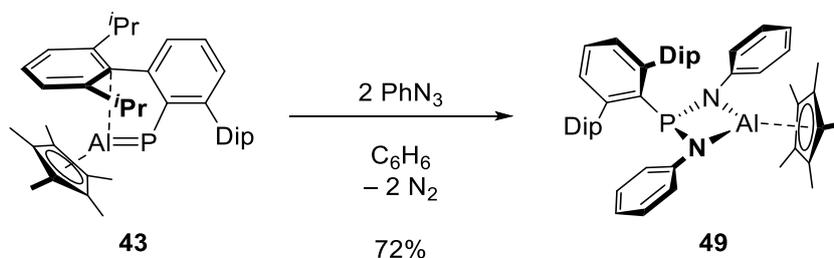


Abbildung 41. Molekülstruktur von **48** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund der Fehlordnung im zentralen AlPC₄-Ring ist eine Diskussion der Bindungsparameter nicht möglich.

Das Zentrum von Verbindung **48** ist ein Cyclohexan-artiges Strukturmotiv, bei welchem die 1,4-Positionen von dem Aluminium- und Phosphoratom besetzt sind. Die Sesselkonformation ist hierbei leicht verzerrt. Das Phosphoratom nimmt aufgrund des Raumbedarf des freien Elektronenpaars eine trigonal pyramidale Struktur an, während das Aluminiumzentrum nahezu trigonal planar koordiniert ist. In der Festkörperstruktur liegt eine Fehlordnung der Sesselstruktur vor, weshalb eine Diskussion der Bindungsparameter im Ring nicht möglich ist. Aus der Struktur von **48** im Festkörper kann darauf geschlossen werden, dass wiederum der erste Schritt eine [2+2]-Cycloaddition eines Ethen-Moleküls an die P=Al-Doppelbindung ist. Unter anschließender Addition eines weiteren Ethen-Äquivalents kommt es zur P-Al-Bindungsspaltung und Bildung von **48**.

5.7 Reaktivität von **43** gegenüber 1,3-dipolaren Molekülen

Zum Abschluss sollte neben Substraten wie Alkinen und Alkenen ([2+2]-Cycloadditionen) mit Phenylazid auch eine 1,3-dipolare Verbindung mit **43** umgesetzt werden (Schema 54). Denkbar wäre hierbei beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition von **43** mit Phenylazid.



Schema 54. Umsetzung von **43** mit Phenylazid zu **49**.

Bei Versetzen einer Benzollösung von **43** mit einem Äquivalent Phenylazid konnte eine sofortige Gasentwicklung beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können hierbei neben einer neuen Resonanz bei 84.2 ppm weiterhin 50% unreaktiertes **43** nachgewiesen werden, weshalb die Zugabe eines zweiten Äquivalents Phenylazid erneut zu einer Gasentwicklung führte. Das anschließende ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt den vollständigen Umsatz von **43** zu der neuen Spezies mit der Resonanz bei 84.2 ppm. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung konnte Verbindung **49** in Form farbloser Kristalle erhalten und dessen Molekülstruktur

im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 42, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$).

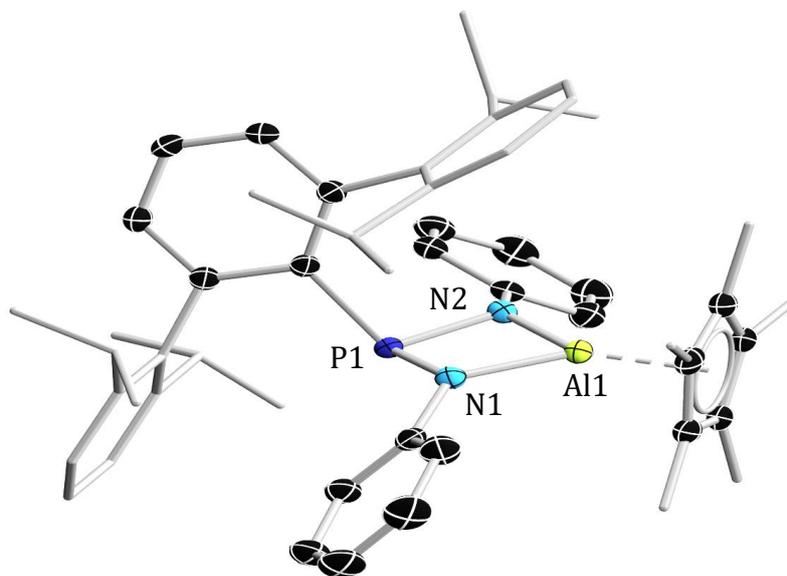
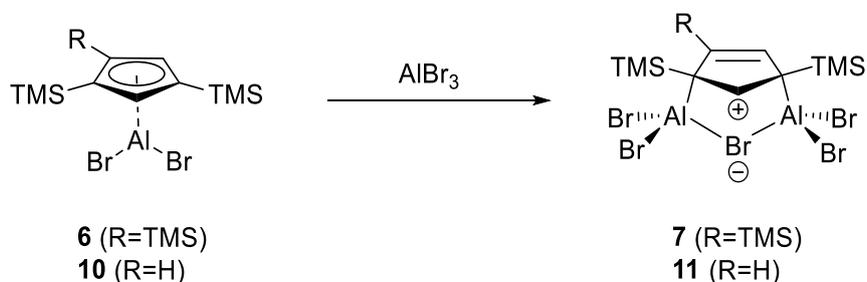


Abbildung 42. Festkörperstruktur von **49**. Die Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.7218(12), P1–N2 1.7169(12), N1–Al1 1.8394(12), Al1–N2 1.8507(12); N2–P1–N2 88.12(6), N1–Al1–N2 80.78(5), P1–N2–Al1 95.07(6), P1–N1–Al1 95.31(6).

Das PAlN₂-Ringmotiv in **49** entsteht formal durch zweifache Insertion eines Nitrens in die P=Al-Bindung unter Freisetzung von elementarem Stickstoff. Entgegen den vorherigen Überlegungen war die Umsetzung somit mit keiner 1,3-dipolaren Cycloaddition verbunden. Der Cp*-Ligand ist unverändert η⁵-koordiniert. Die Al1–Ct-Bindung liegt innerhalb der PAlN₂-Ringenebene, während der Terphenylsubstituent am Phosphoratom stark abgewinkelt ist. Der Arylring einer der Diisopropylsubstituten des Terphenyls ordnet sich oberhalb des PAlN₂-Rings an. Beide Phenylreste der Stickstoffatome N1 und N2 sind gegeneinander verdreht und aufgrund des sterischen Anspruchs des Diisopropyl-Substituenten leicht nach unten hin abgewinkelt. Die P–N- und N–Al-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für Einfachbindungen.^[42, 138]

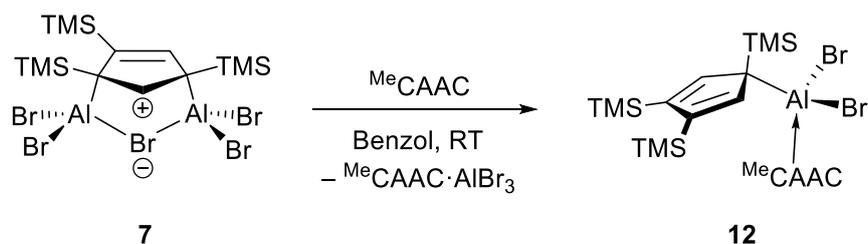
III Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Reaktivität von Cp-substituierten Aluminium(I)-Verbindungen. Zu Beginn der Arbeit wurde der Einfluss des Substitutionsmusters und des sterischen Anspruchs der Cp^R-Liganden auf die Darstellung von Cp^{3t}Al-analogen Aluminylenen untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Synthese derartiger Cp^RAl(I)-Systeme dem bereits bekannten Cp^{3t}-Liganden vorbehalten ist und sowohl ein höherer wie auch geringerer sterischer Anspruch nicht zielführend ist. Im Zuge dieser Untersuchungen konnten allerdings durch Einführung von TMS-Gruppen anstelle der *tert*-Butyl-Gruppen am Cp-Liganden mit **7** und **11** die ersten Vertreter für ein planares Cyclopenten-4-yl-Kation dargestellt werden (Schema 55).



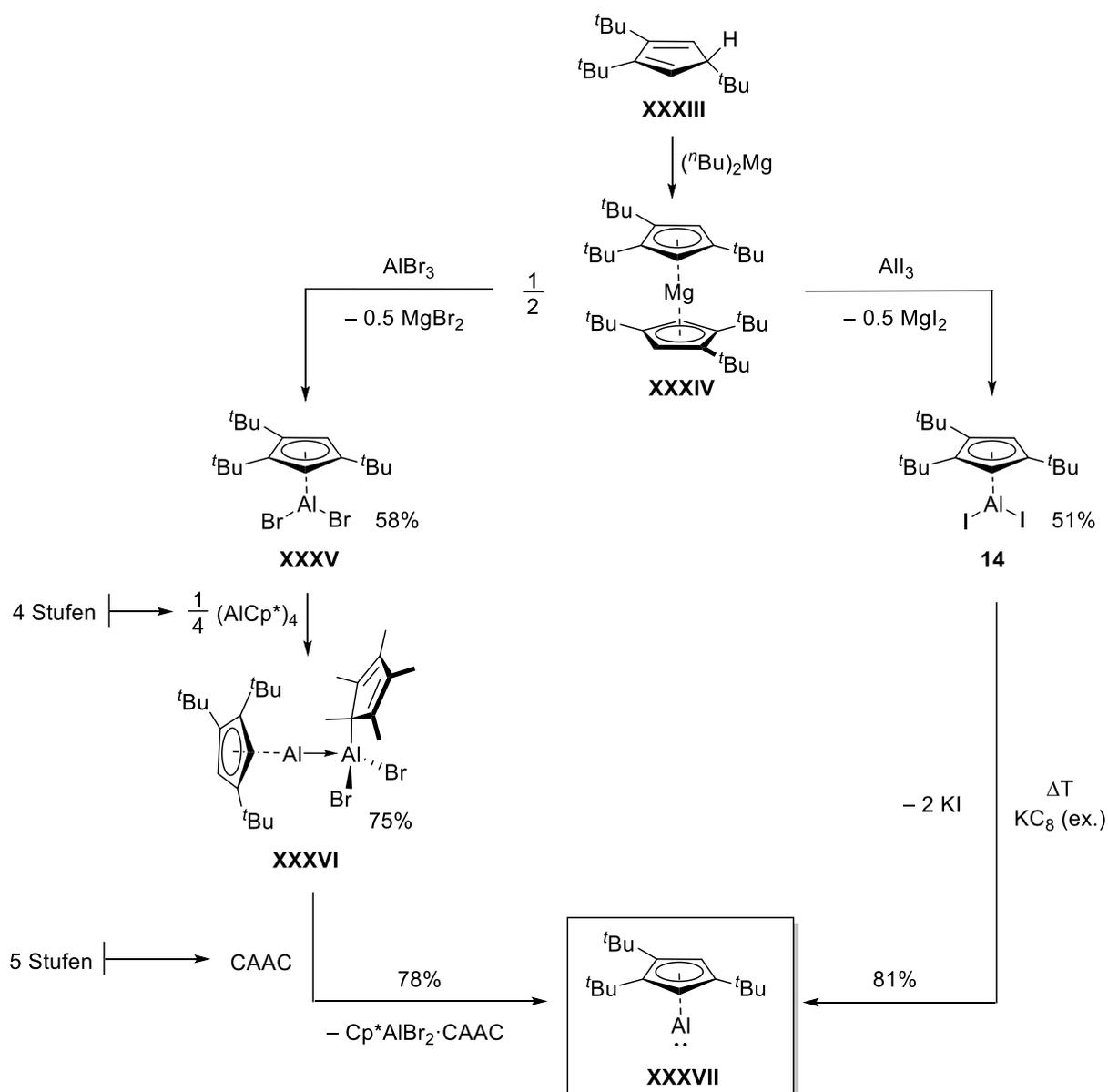
Schema 55. Darstellung von **7** und **11** durch Umsetzung von **6** bzw. **10** mit AlBr₃.

Beide Derivate **7** und **11** wurden vollständig charakterisiert und **7** mittels VT-NMR-spektroskopischer Methoden detailliert untersucht. Hierbei konnte bei Raumtemperatur für **7** eine fluktuierende Struktur via reversibler 1,2-Verschiebung der verbrückenden Aluminiumatome zu den benachbarten TMS-C-Einheiten nachgewiesen werden. Quantenchemische Rechnungen bestätigten analoge FMOs von **7** und **11** zu dem hypothetischen, planaren C₅H₇⁺-Kation **8^{planar}**. Die Berechnung der ACID-Isflächen und der CIV-Werte zeigte, dass **7**, **11** und **8^{planar}** einen π -aromatischen Charakter besitzen und die Elektronendichte in dem gesamten C₅-Ring delokalisiert ist, wobei die Delokalisation auch die sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome miteinschließt. Weitere Rechnungen offenbarten, dass die positive Ladung am carbokationischen Kohlenstoffatom von **7** und **11** durch stark ausgeprägte Hyperkonjugationswechselwirkungen mit den β -ständigen Silyl- und Aluminygruppen stabilisiert wird. Reaktivitätsstudien von **7** und **11** zeigten, dass die Zugabe von Lewis-basen zur Zersetzung der Cyclopenten-4-yl-Kationen führt (Schema 56).



Schema 56. Umsetzung von **7** mit der Lewis-base MeCAAC zu dem Addukt **12**.

Im nächsten Teil der Arbeit wurde eine optimierte Syntheseroute für die bereits literaturbekannte niedervalente Aluminium(I)-Verbindungen $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ entwickelt. Durch reduktive Dehalogenierung der iodierten Vorstufe **14** bei erhöhten Temperaturen wurde der Zugang zu $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ im Gramm-Maßstab realisiert (Abbildung 57).



Schema 57. Vergleich der literaturbekannten bzw. optimierten Syntheserouten für $\text{Cp}^3\text{Al(I)}$ (**XXXVII**).

Dieser effizientere Ansatz ermöglicht somit eine Vielzahl weiterer Reaktivitätsstudien mit $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$, die bislang durch die begrenzte Verfügbarkeit der Verbindung limitiert wurden.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung einer $\text{Al}=\text{P}$ -Mehrfachbindung. So wurde zunächst die Reaktivität von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$, $[\text{AlCp}^*]_4$ und DipNacNacAl gegenüber Cyclopenta- und Cyclotriphosphirane untersucht. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Substituenten am Phosphor- und Aluminiumatom wurden hierbei verschiedenartige AlP -Ringsysteme vom Typ ①-③ erhalten (Abbildung 43).

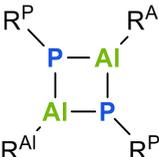
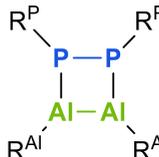
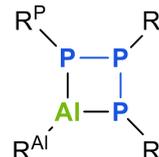
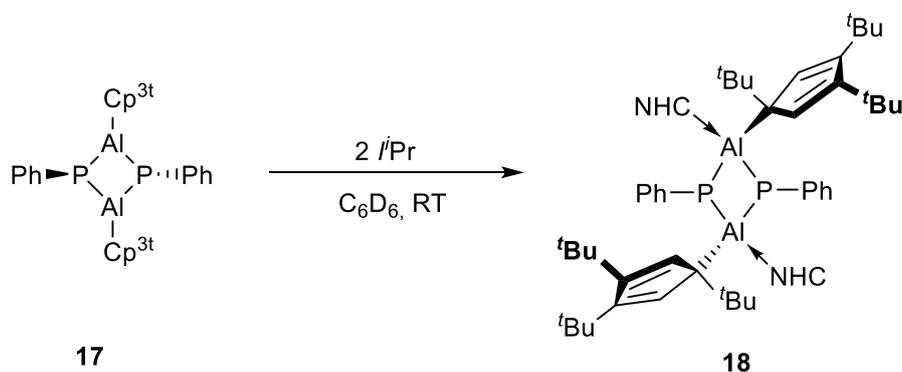
Typ ①	Typ ②	Typ ③
(AlP)₂ alternierend Kopf-Schwanz	Al₂P₂ nicht-alternierend Kopf-Kopf	AlP₃ 1-fache Ringerweiterung von (PR ^P) ₃
		
<p>17 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^{3t}$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Ph}$</p> <p>20 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^{3t}$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Mes}$</p> <p>28 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^*$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Mes}$</p> <p>29 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^*$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Dip}$</p> <p>30 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^*$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Tip}$</p>	<p>23 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^{3t}$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Dip}$</p> <p>24 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^{3t}$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Tip}$</p>	<p>27 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{Cp}^{3t}$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{tBu}$</p> <p>31 $\text{R}^{\text{Al}}=\text{DipNacNac}$ $\text{R}^{\text{P}}=\text{Ph}$</p>

Abbildung 43. Übersicht der erhaltenen Struktur motive vom Typ ①-③.

Die Ableitung allgemeiner Trends für die Vorhersage des jeweiligen Strukturtyps gestaltet sich jedoch schwierig und wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Am häufigsten wurden die alternierenden Kopf-Schwanz-Isomere vom Typ ① beobachtet, wobei immer einer der Substituenten am Phosphor oder Aluminium einen vergleichsweise geringeren sterischen Anspruch hat. Insgesamt lässt sich anhand der Ergebnisse vermuten, dass nicht-alternierende Kopf-Kopf-Isomere vom Typ ② erst bei einer hohen sterischen Überfrachtung bevorzugt gebildet werden. DFT-Rechnungen zeigten, dass es sich bei den beobachteten Verbindungen vom Typ ① und ② jeweils um die thermodynamisch günstigsten Isomere handelt. Einen Sonderfall stellen die Verbindungen vom Typ ③ dar, die sowohl bei Verwendung eines alkylsubstituierten Cyclotriphosphirans $(\text{P}^t\text{Bu})_3$, als auch bei der Umsetzung mit $\text{DipNacNacAl}(\text{I})$ erhalten

wurden. Typ ③ stellt vermutlich das erste Zwischenprodukt der Umsetzungen dar, welches in diesen beiden Fällen aufgrund einer nur geringen thermodynamischen Triebkraft zugunsten des (AlP)₂-Isomers das Endprodukt der Reaktion darstellt. Der Versuch, das Dimer **17** durch Zugabe eines NHCs in das formale, NHC-koodinierte Al=P-Monomer zu überführen, lieferte lediglich das entsprechende Carben-Addukt **18** (Schema 58).



Schema 58. Umsetzung von **17** mit einem NHC zu Verbindung **18**.

In weiteren Versuchen zur Darstellung einer Verbindung mit Al=P-Mehrfachbindung wurden Phospha-Wittig-Reagenzien als Phosphinidenquelle für die Umsetzung mit Aluminium(I)-Spezies getestet. Bei Verwendung von Cp^{3t}Al(I) und [AlCp*]₄ wurden ähnlich zu den Versuchen mit Cyclooligophosphiranen zunächst verschiedene 3- und 4-gliedrige Struktur motive erhalten (Abbildung 44).

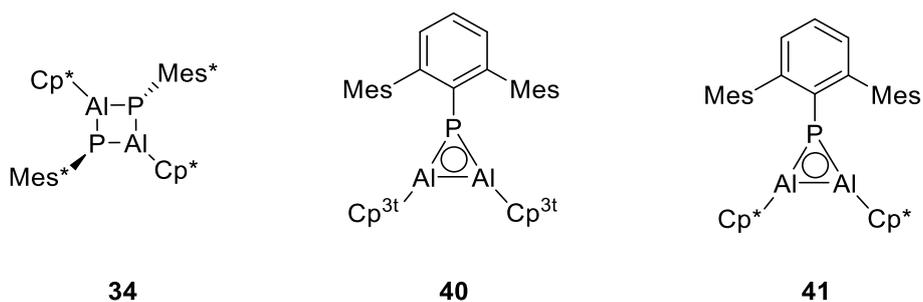
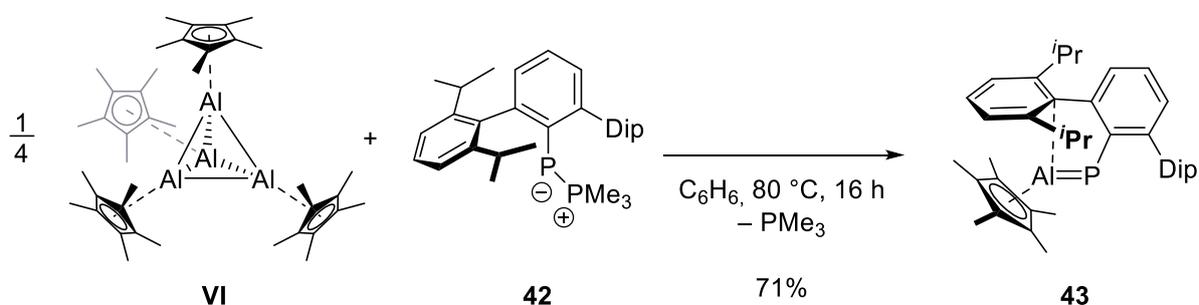


Abbildung 44. Produkte **34**, **40** und **41** der Umsetzungen mit Phospha-Wittig-Reagenzien.

Ergänzende quantenchemische Rechnungen schreiben den 3-gliedrigen Al₂P-Verbindungen **40** und **41** einen aromatischen Charakter für das zentrale Ringmotiv zu, wobei das Al₂P-σ-Gerüst den Hauptbeitrag zur Gesamtaromatizität liefert.

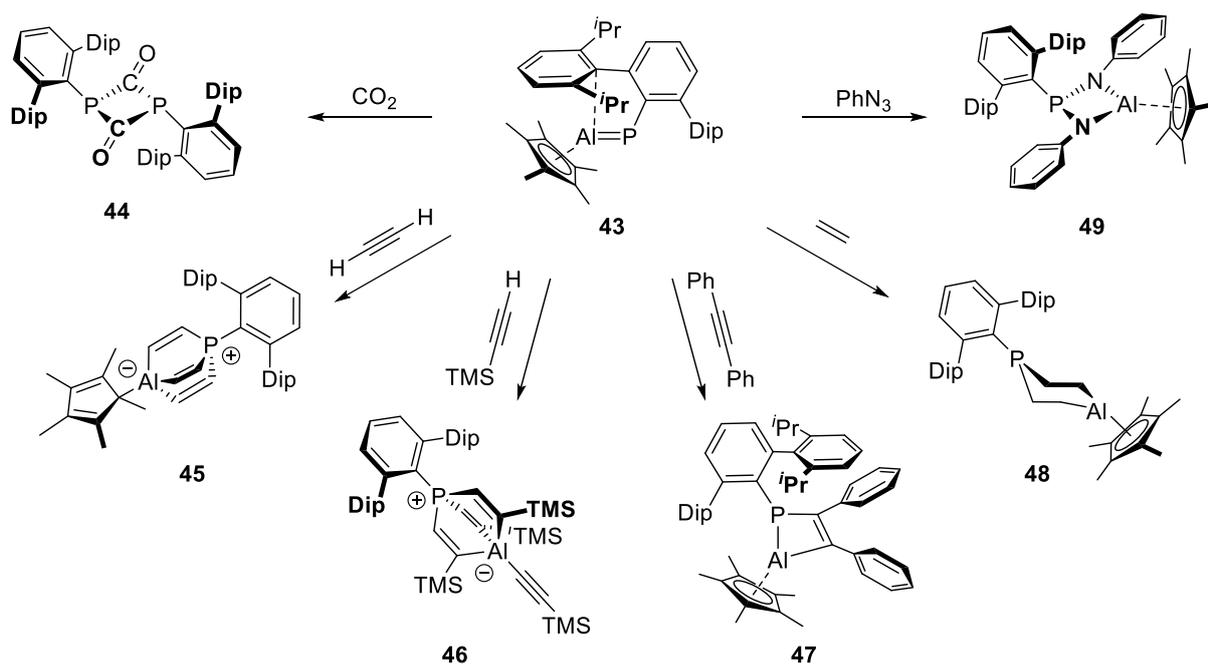
Bei Erhöhung der Sterik am Phospha-Wittig-Reagenz zu einem DipTer-Substituenten konnte im Fall der Umsetzung mit Cp^{3t}Al(I) vermutlich aufgrund sterischer Hinderung keine Reaktion festgestellt werden. Bei Verwendung des sterisch weniger

anspruchsvollen Cp*-Liganden in Form von $[\text{AlCp}^*]_4$ war es hingegen möglich, mit **43** den ersten Vertreter eines Phosphaalumens darzustellen und vollständig zu charakterisieren (Schema 48). Quantenchemische Berechnungen konnten das Vorliegen einer stark polarisierten Al=P- π -Bindung in **43** bestätigen.



Schema 48. Umsetzung von **VI** mit **42** zu **43** mit Al=P-Doppelbindung.

In ersten Reaktivitätsstudien mit ungesättigten Substraten konnten für **43** für Doppelbindungssysteme charakteristische Additionsreaktionen nachgewiesen werden (Schema 59).



Schema 59. Zusammenfassung der Reaktivität von **43** mit kleinen Molekülen.

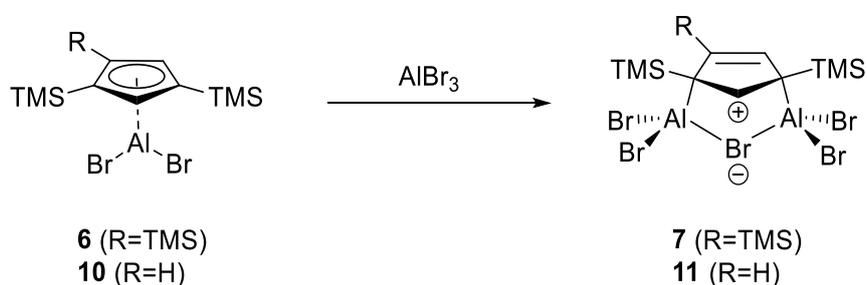
Die Umsetzung von **43** mit CO_2 zum formalen R-P=C=O-Dimer **44** zeigt, dass Verbindung **43** in der Lage ist, kleine Moleküle zu aktivieren. Im Fall der Umsetzung mit Alkinen wurden die Barrelen-artigen Struktur motive **45** und **46**, sowie im Fall von Tolan das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **47** erhalten. Ethen reagiert unter zweifacher Addition und Ausbildung des 6-gliedrigen Cyclohexan-artigen Ringsystems **48**, während mit

Phenylazid eine formale zweifache Nitreninsertion in die Al=P-Bindung zu Verbindung **49** beobachtet wird. Weitere Reaktivitätsstudien zu **43** sind Gegenstand aktueller Forschungen.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht insgesamt, wie relevant die Wahl des geeigneten Substituenten für die Darstellung niedervalenter HGE-Verbindungen ist. Bei teils sehr geringer Veränderung der organischen Peripherie, Variation des Halogens oder Ersetzen eines Kohlenstoffatoms durch ein Siliciumatom konnten im Rahmen dieser Arbeit signifikante Reaktivitätsunterschiede beobachtet werden. Das enorme zukünftige Potential von niedervalenten HGE-Verbindungen legitimiert jedoch den Aufwand, der mit ihrer Erforschung verbunden ist.

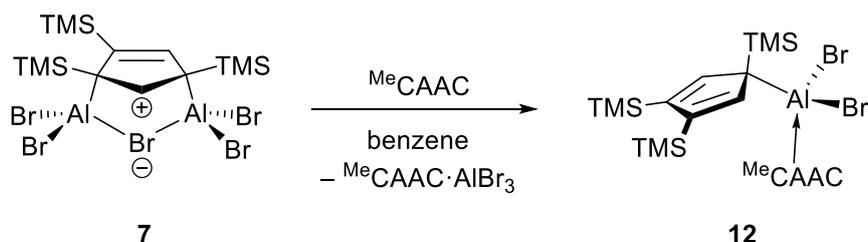
IV Summary

This thesis deals with the preparation and reactivity of Cp-substituted aluminum(I) compounds. Initially, the influence of the substituents on the Cp^R-ligands and their sterical demands were investigated for the preparation of analogous Cp^{3t}Al(I) aluminylenes. However, it was observed that the synthesis of such Cp^RAl(I) systems is solely possible with the previously reported Cp^{3t}-ligand, and changes in steric demands of the Cp-ligand do not lead to aluminylenes. Introducing TMS groups instead of *tert*-butyl groups on the Cp-ligand yielded the first examples of planar cyclopenten-4-yl cation, **7** and **11** (Scheme 55).



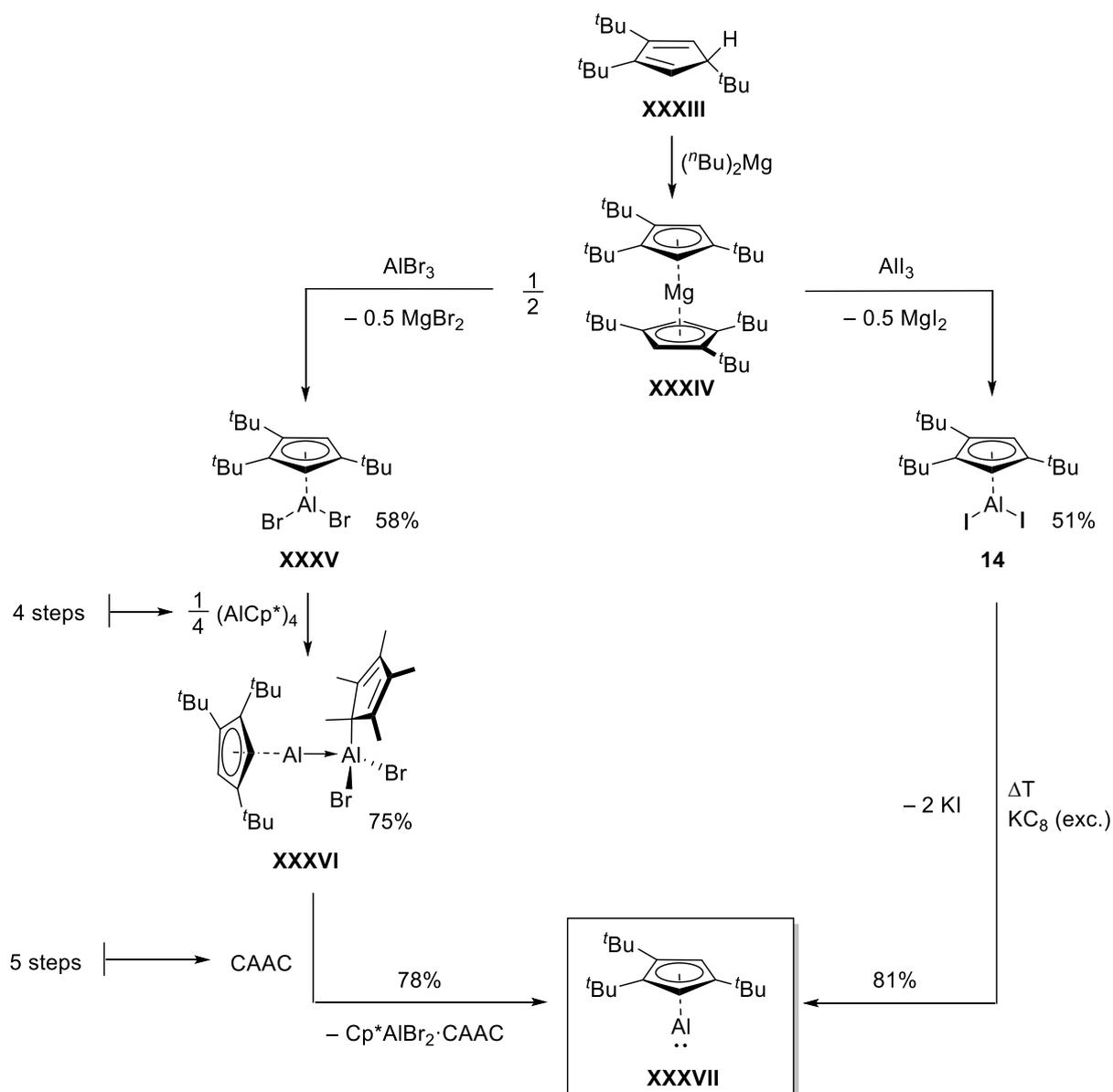
Scheme 55. Preparation of **7** and **11** by the reaction of **6** and **10** with AlBr₃.

Both derivatives **7** and **11** were fully characterized, **7** was studied in detail by VT-NMR spectroscopic methods, which revealed a reversible 1,2-shift of the bridging aluminum atoms on the neighboring TMS-C units at room temperature. Quantum chemical calculations showed a good agreement of the FMOs of **7** and **11** with the hypothetical planar C₅H₇⁺ cation (**8**^{planar}). The additional calculation of ACID isosurfaces and CIV values demonstrate that **7**, **11**, and **8**^{planar} feature a π aromatic character and delocalized electron density throughout the C₅-ring. In **7** and **11**, the delocalization also includes the sp³-hybridized carbon atoms. Further calculations revealed, that the positive charge on the carbon atom of **7** and **11** is mainly stabilized by the strongly pronounced hyperconjugation interactions with the β-silyl and aluminyl groups. Reactivity studies of **7** and **11** showed, that the addition of Lewis-bases lead to the decomposition of the cyclopenten-4-yl cations (Scheme 56).



Scheme 56. Synthesis of **12** via the reaction of **7** with MeCAAC.

In the next part, an improved synthetic strategy for the literature known compound Cp^{3t}Al(I) was elaborated. Reductive dehalogenation of the iodinated precursor **14** at elevated temperatures facilitated the synthetic route to Cp^{3t}Al(I) significantly (Figure 57).



Scheme 57. Comparison of the literature known synthetic strategy for Cp^{3t}Al(I) (**XXXVII**) with the improvement introduced in this thesis.

This more efficient route enables a plethora of further reactivity studies with $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ that have been previously limited by the compounds availability.

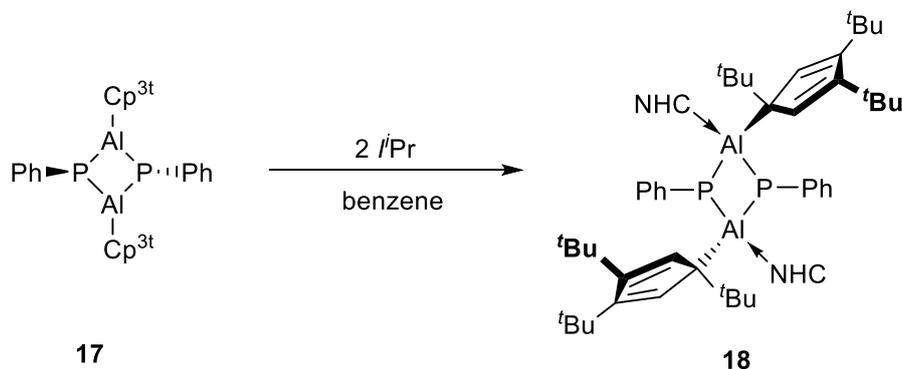
The following part of the thesis highlights the preparation of a compound with an $\text{Al}=\text{P}$ -double bond and its reactivity studies. Initial attempts were made to study the reactivity of $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$, $[\text{AlCp}^*]_4$ and $\text{DipNacNacAl}(\text{I})$ with cyclopenta- and cyclotriphosphiranenes, respectively. Several different AlP -ring systems of the types ①-③ were obtained, depending on the steric demand of the substituents on both the phosphorous and aluminum atom (Figure 43).

type ①	type ②	type ③
(AlP)₂ alternating head-tail	Al₂P₂ non-alternating head-head	AlP₃ 1-fold ringexpansion of (PR ^P) ₃
17 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Ph 20 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Mes 28 R ^{Al} =Cp* R ^P =Mes 29 R ^{Al} =Cp* R ^P =Dip 30 R ^{Al} =Cp* R ^P =Tip	23 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Dip 24 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P =Tip	27 R ^{Al} =Cp ^{3t} R ^P = <i>t</i> Bu 31 R ^{Al} =DipNacNac R ^P =Ph

Figure 43. Overview of the observed structural motifs of type ①-③.

The derivation of a general trend to predict the structure type of the reaction product is difficult as several factors influence the outcome. The alternating head-tail isomers of type ① were mostly observed in the case of less sterically crowded substituents. However, the non-alternating head-head isomers of type ② are preferentially formed when there is a high steric load. Furthermore, DFT calculations suggest that the observed compounds of type ① and ② are thermodynamically more favorable. A special case is represented by the compounds of type ③, which were obtained when an alkyl-substituted cyclotriphosphirane or $\text{DipNacNacAl}(\text{I})$ was used. Presumably, type ③ represents the first intermediate of these reactions, but is the final reaction product in the cases of **27** and **31** due to a low thermodynamic driving force in favor of the $(\text{AlP})_2$ isomer. However, the attempt to convert the dimer **17** by addition of

NHCs into the formal NHC-coordinated Al=P monomer only yielded the corresponding carbene adduct **18** (Scheme 58).



Scheme 58. Reaction of **17** with a NHC to **18**.

In a further attempt to prepare a compound with an Al=P-double bond, phosphawittig-reagents were tested as a phosphinidene source for the reaction with an aluminum(I)-species. Similar to the experiments with cyclooligophosphiranes, various 3- and 4-membered structural motifs were obtained using $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ and $[\text{AlCp}^*]_4$ (Figure 44).

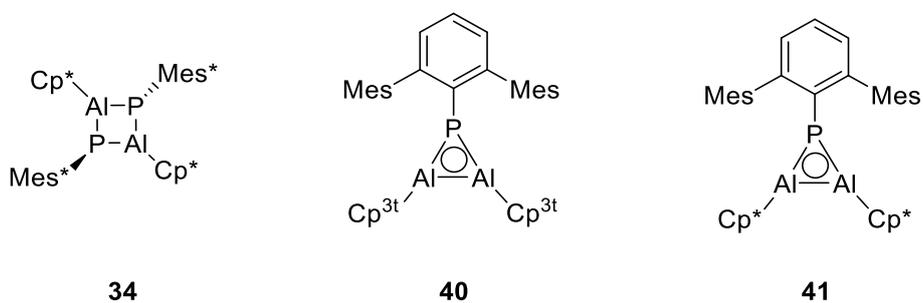
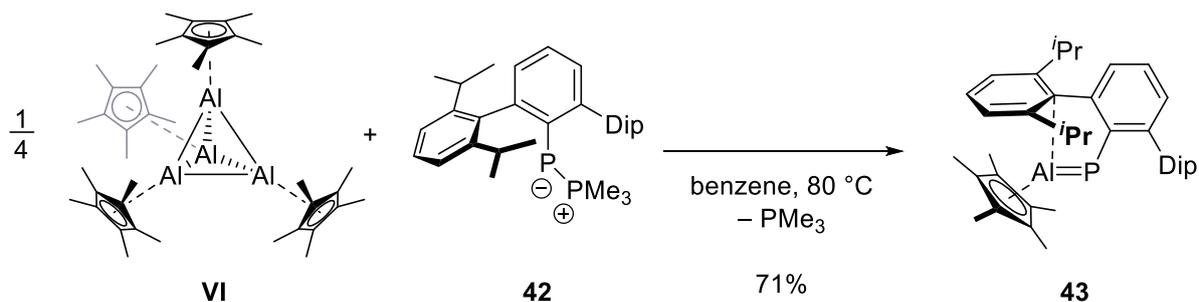


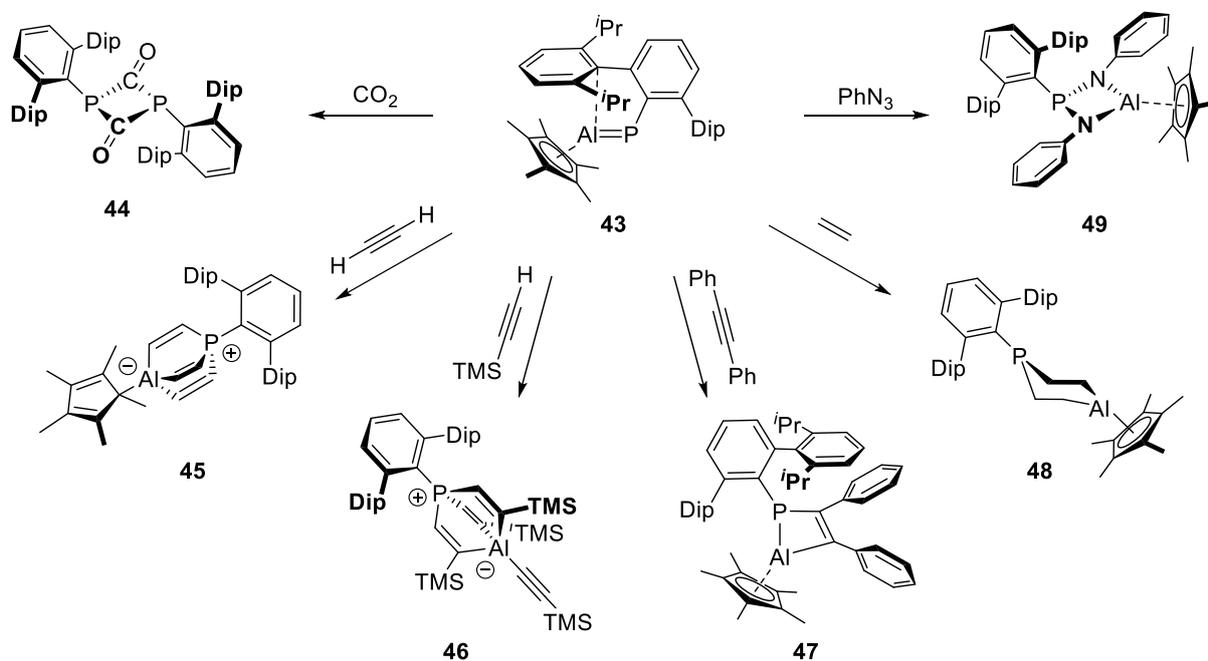
Figure 44. Products **34**, **40** and **41** of reactions with phosphawittig-reagents.

Complementary quantum chemical calculations revealed an aromatic character of the central ring motif for the 3-membered Al_2P -compounds **40** and **41**, with the Al_2P - σ -scaffold being the main contributor to the overall aromaticity. Presumably, due to steric hinderance, the Dip^{Ter} -substituted phosphawittig-reagent does not react with $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$. However, the less sterically demanding Cp^* -substituent in $[\text{AlCp}^*]_4$ allowed the successful isolation of **43**, which is the first representative of a phosphaalumene (Scheme 48).



Scheme 48. Reaction of **VI** with **42** to compound **43** containing an Al=P-double bond.

Quantumchemical calculations confirm a strongly polarized Al=P π bond in compound **43**. Initial reactivity studies of **43** with unsaturated substrates resulted in addition reactions, which are characteristic for double bond systems (Scheme 59).



Scheme 59. Overview of the reactivities of **43** with small molecules.

The reaction of **43** with CO_2 to form a formal R-P=C=O dimer **44** demonstrates the capability of **43** to activate small molecules. The barrelene-like structural motifs **45** and **46** were obtained from the reaction of **43** with terminal alkynes, as well as the [2+2]-cycloaddition product **47** in case of toluene. Ethene reacts with **43** by a twofold addition and forms a 6-membered cyclohexane-like ringsystem **48**, while phenylazide reacts with **43** to afford the compound **49** via a twofold nitrene-insertion into the Al=P-bond. Further reactivity studies on compound **43** are subject of current research.

Overall, the present work illustrates the relevance of the choice of the right substituent for the preparation of compounds with low-valent main group elements. Even small alternations of the organic periphery, variation of halogenes or the replacement of a carbon atom by a silicon atom were shown to result in tremendous reactivity changes. However, the enormous future potential of compounds with low-valent main group elements legitimizes any efforts associated with their exploration.

V Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden alle Experimente, sofern nicht anderweitig beschrieben, mit den gängigen Schlenk- und Kanülentechniken unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) oder in Glove-Boxen der Firmen *MBraun*, *Vigor* bzw. *Inert* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln (Pentan und Hexan über NaK-Legierung, Benzol und Toluol über Natrium, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon) getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (Toluol-d₈, Benzol-d₆, THF-d₈) wurden in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

1.2 Analysemethoden

Die Aufnahme der **NMR-Spektren** erfolgte standartmäßig bei einer Messtemperatur von 296 K an folgenden Geräten der Firma Bruker: *Avance III HD 300* Spektrometer (¹H: 300.2 MHz, ¹³C{¹H}: 75.5 MHz) *Avance 400* Spektrometer (¹H: 400.1 MHz, ¹³C{¹H}: 101 MHz, ²⁷Al: 104 MHz, ³¹P{¹H}: 162 MHz) oder einem *Avance 500* Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz, ²⁷Al: 130.3 MHz, ³¹P{¹H}: 202.5 MHz). Als Standard der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren wurde entweder das Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. das Lösungsmittelsignal selbst verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C), Al(NO₃)₃ (²⁷Al) und 85 % H₃PO₄ (³¹P{¹H}).

Die **quantitativen Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden mittels Verbrennungs- und gaschromatographischer Analyse am *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

UV-Vis-Messungen wurden an einem *UV/Vis-Excellence UV5* der Firma *Mettler Toledo* in Quarzglasküvetten (10 mm) aufgenommen.

Die Bestimmungen einer **hochauflösenden Masse** wurde an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt.

Die **Kristalldaten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) oder einem *XtalLAB-Synergy-R* Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.06 \text{ pm}$) aus einer Drehanode des Typs PhotonJet-R als Quelle nebst *HyPixArc150-Hybrid-Pixel-Array* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelX-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[188] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder wenn möglich direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen oder in Anlehnung an diese hergestellt: MeCAAC ,^[189] KC_8 ,^[190] $\text{Cp}^{2\text{tH}}$,^[191] $\text{Cp}^{2\text{t}_2\text{Mg}}$,^[192] $\text{Cp}^{3\text{tH}}$,^[191] $\text{Cp}^{3\text{t}_2\text{Mg}}$,^[192] $\text{NaCp}^{5\text{PhH}}$,^[137] $\text{KCp}^{5\text{Bn}}$,^[137] $\text{Cp}^{2\text{SiH}}$,^[193] $\text{Cp}^{2\text{Si}_2\text{Mg}}$,^[192] $\text{Cp}^{3\text{SiH}}$,^[193] $\text{Cp}^{3\text{Si}_2\text{Mg}}$,^[192] $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$,^[60] NaCNacAl(I) ,^[76] P_5Ph_5 .^[194]

IMe^{Me} , $i\text{Pr}$, IMes , $\text{Cp}^{5\text{PhH}}$, $\text{Cp}^{5\text{BnH}}$ wurden freundlicherweise von Mitgliedern des Arbeitskreises zu Verfügung gestellt.

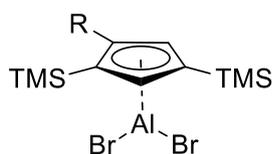
P_3Mes_3 , P_3Dip_3 , P_3Tip_3 , P_3^tBu_3 , P_3Ad_3 , P_2Dip_2 , $\text{Mes}^*\text{PPMe}_3$, $\text{Mes}^*\text{TerPPMe}_3$, $\text{Dip}^*\text{TerPPMe}_3$ wurde durch die Arbeitsgruppe um Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS dargestellt und zur Verfügung gestellt.

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

2 Synthese und Charakterisierung

2.1 Al-Organyle mit modifizierten Cp-Liganden

Verbindungen 6 und 10



- 6** R = TMS
10 R = H

Verbindung **5** (250 mg, 425 μmol , 1.00 äq.) bzw. Verbindung **9** (250 mg, 564 μmol , 1.00 äq.) wurde in Benzol (25 mL) gelöst und AlBr_3 (226 mg, 850 μmol , 2.00 äq. (**5**) bzw. 301 mg, 1.13 mmol, 2.00 äq. (**9**)) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung nahm eine gelbliche Färbung an und ein weißer Feststoff fiel direkt bei Zugabe von AlBr_3 aus. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit kaltem *n*-Pentan (2×10 mL) gewaschen. Verbindung **10** wurde nach Trocknen im Hochvakuum als hellgrauer Feststoff erhalten (Ausbeute: 287 mg, 724 μmol , 64%). Alle Versuche, Verbindung **10** in kristalliner Form zu erhalten waren nicht erfolgreich. Verbindung **6** wurde in *n*-Pentan gelöst (30 mL) und Lagerung der konzentrierten Lösung bei -30 °C lieferte **6** als farblosen, kristallinen Feststoff (312 mg, 704 μmol , 83%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **6** wurden durch Lagerung einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung bei -30 °C gewonnen.

Verbindung 6:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, 9H, $1 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (s, 18H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.42 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}3\text{Si}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.70$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.67 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 121.27 (s, $\text{C}^{\text{Cp}3\text{Si}}$), 130.51 (s, $\text{C}^{\text{Cp}3\text{Si}}$), 137.95 (s, $\text{C}^{\text{Cp}3\text{Si}}$) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104 MHz, C_6D_6): $\delta = -39$ (br) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{AlBr}_2\text{Si}_3$: C 35.90, H 6.24; gef.: C 35.78, H 6.33.

Verbindung 10:

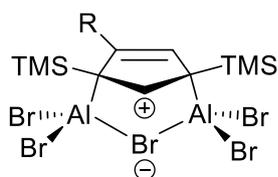
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ (s, 18H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.76 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}2\text{Si}}$), 7.05 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $1 \times \text{CH}^{\text{Cp}2\text{Si}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.77$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 120.80 (s, $\text{C}^{\text{Cp}2\text{Si}}$), 125.06 (s, $\text{C}^{\text{Cp}2\text{Si}}$), 131.89 (s, $\text{C}^{\text{Cp}2\text{Si}}$) ppm.

^{27}Al NMR (104 MHz, C_6D_6): $\delta = -32$ (br) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{AlBr}_2\text{Si}_2$: C 33.34, H 5.34; gef.: C 32.37, H 5.21.

Verbindungen 7 und 11



7 R = TMS
11 R = H

Verbindung **6** (500 mg, 1.07 mmol, 1.00 äq.) bzw. **10** (500 mg, 1.26 mmol, 1.00 äq.) wurde in Benzol (50 mL) gelöst und AlBr_3 (336 mg, 1.26 mmol, 1.00 äq. (**6**) bzw. 285 mg, 1.07 mmol, 1.00 äq. (**10**)) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h (**7**) bzw. 12 h (**11**) bei RT gerührt, wobei sich die Lösung langsam gelblich färbte. Alle unlöslichen Bestandteile wurden mittels

Filtration abgetrennt und der Feststoff mit *n*-Pentan (2×10 mL) extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile der Lösung wurden im Vakuum entfernt und Verbindung **7** (421 mg, 559 μmol , 52%) bzw. **11** (348 mg, 524 μmol , 42%) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **7** bzw. **11** wurden durch Lagerung einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten.

Verbindung 7:

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.15$ (s, 9H, $1 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.30 (s, 18H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 8.50 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.90$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.44 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 105.29 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 137.77 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 176.82 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$) ppm.

^{27}Al -NMR (104 MHz, C_6D_6): $\delta = 102$ (br) ppm.

^1H -VT-NMR (400.1 MHz, C_7D_8 , 178 K): $\delta = 0.08$ (s, 9H, $1 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.19 (s, 9H, $1 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.29 (s, 9H, $1 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.60 (s, 1H, $1 \times \text{CH}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 9.29 (s, 1H, $1 \times \text{CH}^+$) ppm.

^{13}C -VT-NMR (101 MHz, C_7D_8 , 178 K): $\delta = 0.05$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.35 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 103.55 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 110.44 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 154.86 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 159.35 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^3\text{Si}}$), 196.39 (s, CH^+) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Al}_2\text{Br}_5\text{Si}_3$: C 22.87, H 3.98; gef.: C 22.61, H 4.12.

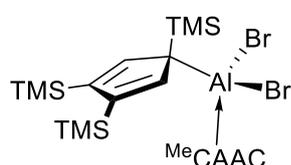
Verbindung 11:

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14$ (s, 18H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.06 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}2\text{Si}}$), 9.00 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $1 \times \text{CH}^+$) ppm.

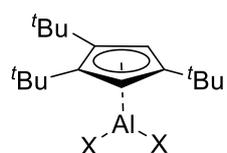
$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.94$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 106.68 (s, $\text{C}^{\text{Cp}2\text{Si}}$), 144.79 (s, $\text{C}^{\text{Cp}2\text{Si}}$), 192.87 (s, CH^+) ppm.

$^{27}\text{Al NMR}$ (104 MHz, C_6D_6): $\delta = 102$ (br) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Al}_2\text{Br}_5\text{Si}_2$: C 19.93, H 3.19; gef.: C 20.53, H 3.36.

Verbindung 12**12**

Verbindung **7** (20.0 mg, 27.2 μmol , 1.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und CAAC (7.77 mg, 27.2 μmol , 1.00 äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h auf einer Laborschüttelplatte durchmischt, wobei sich die Reaktionslösung langsam gelblich verfärbte. Alle unlöslichen Bestandteile wurden mittels Filtration entfernt. Einkristalle von **12** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten. Aufgrund der geringen Ausbeute, konnte bislang keine weitere spektroskopische Charakterisierung unternommen werden.

2.2 Verbesserung der Synthese von $\text{Cp}^3\text{tAl(I)}$ **Verbindungen 13 und 14**

13 X=Cl
14 X=I

Verbindung **5** (100 mg, 203 μmol , 1.00 äq.) wurde in Benzol (25 mL) gelöst und AlX_3 (X = Cl 54.3 mg, 407 μmol , 2.00 äq. bzw., X = I 166 mg, 407 μmol , 2.00 äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktionslösung nahm eine gelbliche Färbung an und ein weißer Feststoff fiel direkt bei Zugabe von AlX_3 aus. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert, alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit kaltem *n*-Pentan (2×10 mL) gewaschen. Verbindung **13** wurde als hellgelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 88.7 mg, 267 μmol , 66%). Verbindung **14**

wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 148 mg, 287 μmol , 71%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **13** und **14** wurden durch Lagerung einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Verbindung 13:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (s, 9H, $1 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.60 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$) ppm.

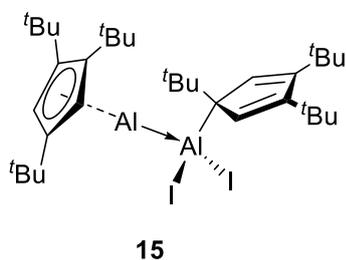
$^{27}\text{Al-NMR}$ (104 MHz, C_6D_6): $\delta = -29$ (br) ppm.

Verbindung 14:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.29$ (s, 9H, $1 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.66 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104 MHz, C_6D_6): $\delta = -108$ (br) ppm.

Verbindung 15

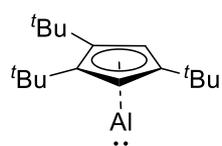


Verbindung **14** (50 mg, 97.2 μmol , 1.00 äq.) wurde in Benzol (25 mL) gelöst und KC_8 (39.4 mg, 292 μmol , 3.00 äq) wurde hinzugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt.

Verbindung **15** wurde als bräunlicher Feststoff erhalten (Ausbeute: 11.7 mg, 15.1 μmol , 31%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **15** wurden durch Lagerung einer *n*-Pentanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22$ (s, 9H, $1 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.01 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104 MHz, C_6D_6): $\delta = -143$ (br) ppm.

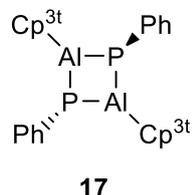
Verbindung XXXVII

XXXVII

Verbindung **14** (3.00 g, 5.83 mmol, 1.00 äq.) wurde in Benzol (150 mL) gelöst und KC_8 (2.37 g, 17.5 mmol, 3.00 äq) wurde in einem zweiten Schlenkkolben in Benzol (100 mL) suspendiert. Die KC_8 -Suspension wurde auf 65 °C erwärmt. Dann wurde die Benzol-Lösung von Verbindung **14** langsam unter Rühren zu der KC_8 -Suspension zugetropft. Nach drei Stunden bei 65°C wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Verbindung **XXXVII** wurde als gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 1.28 g, 4.92 mmol, 84%).

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (s, 9H, $1 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.94 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (104 MHz, C_6D_6): $\delta = -161$ (br) ppm.

2.3 Darstellung von Al–P-Ringsystemen ausgehend von PhosphiranenVerbindung 17

17

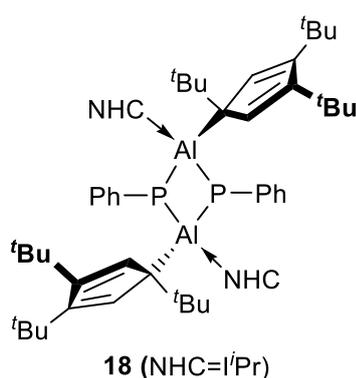
Zu einer Lösung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ (**XXXVII**) (36.1 mg, 138 μmol , 5.00 äq.) in C_6D_6 (0.6 mL) wurde P_5Ph_5 (**16**) (15.0 mg, 27.8 μmol , 1.00 äq.) hinzugegeben. Nach 1 h auf einer Laborschüttelplatte wurde die Entstehung gelber Kristalle aus der ursprünglich klaren, gelben Lösung festgestellt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2×0.5 mL) gewaschen. Verbindung **17** wurde als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 38.6 mg, 53.4 μmol , 77 %). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **17** wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung von **17** erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.44$ (s, 36H, $4 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}^{3t}}$), 1.51 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}^{3t}}$), 6.35 (s, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$), 7.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.83 (m, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), ppm.

$^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -130.6$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 736.4422; gef.: 736.4400 $[\text{M}]^+$.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **17** konnte kein auswertbares $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

Verbindung 18

Verbindung *i*Pr (**LXVI**) (8.26 mg, 54.3 μ mol, 2.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und Verbindung **17** (20.0 mg, 27.1 μ mol, 1.00 äq.) wurde hinzugegeben. Die klare, gelbe Reaktionslösung wurde auf einer Laborschüttelplatte für wenige Stunden durchsicht. Das Lösungsmittel wurde in einer Glovebox verdampft und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2×0.5 mL) gewaschen. Verbindung **18** wurde als hellgelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 21.1 mg, 20.3 μ mol, 75%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **18** wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten.

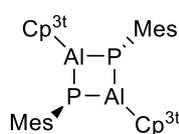
1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.01 (d, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, 12H, 4 \times CH(CH₃)₂), 1.12 (s, 18H, 2 \times C(CH₃)₃^{Cp^{3t}}), 1.23 (d, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 12H, 4 \times CH(CH₃)₂), 1.56 (s, 36H, 4 \times C(CH₃)₃^{Cp^{3t}}), 5.67-5.75 (m, 4H, 2 \times CH(CH₃)₂), 6.20 (s, 4H, 2 \times CH), 6.52 (s, 4H, 4 \times CH^{Cp^{3t}}), 7.00 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H, 2 \times CH^{Aryl}), 7.17 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 4H, 4 \times CH^{Aryl}), 7.85 (d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4H, 4 \times CH^{Aryl}) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 23.6 (s, CH(CH₃)₂), 24.3 (s, CH(CH₃)₂), 30.2 (s, C(CH₃)₃), 33.7 (s, C(CH₃)₃), 34.1 (s, C_q), 37.3 (s, C_q), 51.7 (s, CH(CH₃)), 116.9 (s, CH(CH₃)), 122.6 (s, C_q), 126.7 (s, CH^{Aryl}), 128.5 (s, C_q), 136.0 (s, CH^{Aryl}), 139.4 (s, CH^{Cp^{3t}}), 149.8 (s, C_q) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -123.3 (s) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, C_7D_8 , -80 °C): δ = -122.4 bis -122.8 (d, $^2J_{PP}$ = 67.1 Hz), -129.5 bis -129.9 (d, $^2J_{PP}$ = 67.1 Hz) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von [C₆₄H₁₀₀Al₂P₂N₄]⁺: ber.: 1041.4181; gef.: 1041.4113 [M]⁺.

Verbindung 20**20**

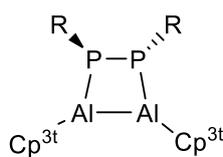
$\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ (**XXXVII**) (34.7 mg, 133 μmol , 3.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und P_3Mes_3 (**19**) (20.0 mg, 44.4 μmol , 1.00 äq.) wurde zugegeben, wobei eine orange Lösung erhalten wurde. Nach wenigen Minuten wurde ein langsamer Farbwechsel der Lösung zu gelb festgestellt. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2×0.5 mL) gewaschen. Verbindung **20** wurde als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 34.2 mg, 42.4 μmol , 64%). Geeignete Einkristalle von Verbindung **20** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer Toluollösung bei -30 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, C_6D_6) δ = 1.35 (s, 36H, $4 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}^{3t}}$), 1.42 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}^{3t}}$), 2.17 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.99 (s, 12H, $4 \times \text{CH}_3^{\text{Mes}}$), 6.29 (s, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$), 6.95 (s, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): δ = -174.3 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 820.5361; gef.: 820.5344 [M] $^+$.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **20** konnte kein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden.

Verbindungen 23 und 24

23 (R = Dip)
24 (R = Tip)

$\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ (**XXXVII**) (27.1 mg, 104 μmol , 3.00 äq. (**23**) bzw. 22.2 mg, 85.4 μmol , 3.00 äq. (**24**)) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und P_3Dip_3 (**21**) (20.0 mg, 34.7 μmol , 1.00 äq.) bzw. P_3Tip_3 (**22**) (20.0 mg, 28.5 μmol , 1.00 äq.) wurden hinzugegeben. Die zunächst orangen Reaktionslösungen färben sich sehr langsam intensiv rot. Nach einigen Tagen schied sich ein kristalliner Feststoff aus den Reaktionslösungen ab. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene kristalline Feststoff wurde mit *n*-Pentan (2×0.5 mL) gewaschen. Die Verbindungen **23** bzw. **24** wurden als tiefrote Feststoffe erhalten. (Ausbeute **23**: 21.8 mg, 24.5 μmol , 47%; **24**: 19.1 mg, 19.6 μmol , 46%). Die aus der Reaktionslösung abgeschiedenen Kristalle von **23** waren von ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **24** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C erhalten.

Verbindung 23:

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten lediglich sehr breite Resonanzen aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung detektiert werden.

$^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -115.3$ bis -117.8 (br) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 904.6293; gef.: 904.6300 $[\text{M}]^+$.

Verbindung 24:

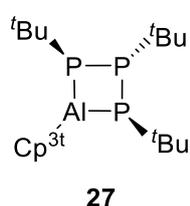
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten lediglich sehr breite Resonanzen aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung detektiert werden.

$^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -116.1$ bis -118.0 (br) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 988.7227; gef.: 988.7239 $[\text{M}]^+$.

Verbindung 23 ausgehend vom Diphosphen 25

Zu einer Lösung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ (**XXXVII**) (20.0 mg, $76.8 \mu\text{mol}$, 2.00 äq.) in C_6D_6 (0.6 mL) wurde P_2Dip_2 (**25**) (14.7 mg, $38.4 \mu\text{mol}$, 1.00 äq.) gegeben. Die Lösung nahm sofort eine intensiv rote Färbung an und nach wenigen Minuten kristallisierte Verbindung **23** in Form roter Kristalle aus der Reaktionslösung aus (Ausbeute: 16.3 mg, $18.0 \mu\text{mol}$, 46%). Die Struktur von **23** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse der so erhaltenen Kristalle bestätigt.

Verbindung 27

Cp^{3t}Al (**XXXVII**) (30.0 mg, $115 \mu\text{mol}$, 1.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und $\text{P}_3(\text{tBu})_3$ (**26**) (30.5 mg, $115 \mu\text{mol}$, 1.00 äq.) wurde zugegeben, wodurch eine klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Nach Erhitzen der Reaktionslösung für 24 h auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ schied sich ein gelber Feststoff aus der

Reaktionslösung ab. Das Lösungsmittel wurde in einer Glovebox langsam abgedampft und der Rückstand wurde mit kaltem *n*-Hexan ($2 \times 0.5 \text{ mL}$) gewaschen. Verbindung **27** wurde als hellgelber Feststoff erhalten. (Ausbeute: 40.7 mg, $77.6 \mu\text{mol}$, 67%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **27** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

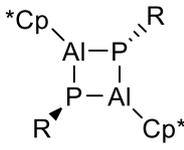
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.29$ (s, 9H, $1 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.51-1.46 (m, 27H, $3 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}^{3\text{t}}}$), 1.63 (s, 18H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.32 (s, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3\text{t}}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.5\text{-}30.4$ (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5-33.8 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 111.8 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^{3\text{t}}}$), 127.4 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^{3\text{t}}}$), 132.6 (s, $\text{C}^{\text{Cp}^{3\text{t}}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -60.6$ (t, $^1J_{\text{PP}} = 210.6$ Hz), 76.1 (d, $^1J_{\text{PP}} = 210.6$ Hz) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{AlP}_3]^+$: ber.: 524.3405; gef.: 524.3403 [M] $^+$.

Verbindungen 28, 29 und 30


 (AlCp^*) $_4$ (**VI**) (20.0 mg, 30.8 μmol , 0.75 äq.) und P_3R_3 (**19** R = Mes: 18.5 mg, 41.1 μmol , 1.00 äq.; **21** R = Dip: 23.7 mg, 41.1 μmol , 1.00 äq.; **22** R = Tip 28.9 mg, 41.1 μmol , 1.00 äq.) wurden vereinigt und in C_6D_6 (**28** (R=Mes) (0.6 mL) gelöst. Das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 16 h auf **29** (R=Dip) 80 °C erhitzt, wobei sich in allen drei Fällen eine intensiv gelbe Färbung **30** (R=Tip) einstellte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden **28** und **29** als gelbe Feststoffe bzw. **30** als grauer Feststoff erhalten (Ausbeute: **28**: 18.1 mg, 51.1 μmol , 82%; **29**: 37.8 mg, 61.7 μmol , 86%; **30**: 39.5 mg, 49.8 μmol , 81%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **28** und **29** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

Verbindung 28:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.72$ (s, 30H, $10 \times \text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$), 2.17 (s, 6H, $2 \times \text{para-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.88 (s, 12H, $4 \times \text{ortho-CH}_3^{\text{Mes}}$), 6.91 (s, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.1$ (s, $\text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$) 21.2 (s, $\text{ortho-CH}_3^{\text{Mes}}$), 27.2 (s, $\text{para-CH}_3^{\text{Mes}}$), 115.95 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5^{\text{Cp}^*}$), 128.7 (s, C_q), 135.2 (s, $\text{para-C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Mes}}$), 143.2 (t, $\text{ortho-C}(\text{CH}_3)_3^{\text{Mes}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -208.2$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 624.3170; gef.: 624.3168 [M] $^+$.

Verbindung 29:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.56\text{-}1.54$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (s, 30H, $10 \times \text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$), 4.82 (m, 4H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.20-7.11 (m, 6H, CH^{Aryl}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.6$ (s, $\text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$), 25.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.2 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 115.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_5^{\text{Cp}^*}$), 122.9 (t, C^{Aryl}), 127.2 (s, C^{Aryl}), 137.5 (t, C^{Aryl}), 153.8 (t, C_q) ppm.

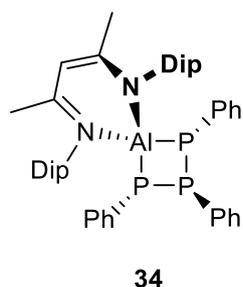
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -230.6$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 708:4109; gef.: 708:4105 $[\text{M}]^+$.

Verbindung 30:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.26$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $2 \times \text{para-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24H, $4 \times \text{ortho-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (s, 30H, $10 \times \text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$), 2.84 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, $2 \times \text{para-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.89-4.75 (m, 4H, $4 \times \text{ortho-CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.12 (s, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = -231.3$ (s) ppm.

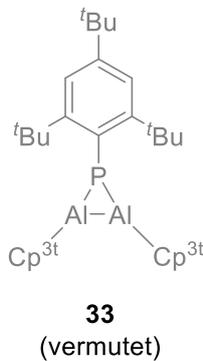
Verbindung 34

NacNacAl(I) (**XXIV**) (20.0 mg, 45.0 μmol , 1.00 äq.) und P_5Ph_5 (**16**) (4.85 mg, 9.00 μmol , 0.20 äq.) wurden in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 16 h bei Raumtemperatur auf einer Laborschüttelplatte durchmischt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Rohprodukt als gelblicher Feststoff erhalten

werden. Durch Lagerung einer gesättigten *n*-Pentanlösung wurden einige wenige Einkristalle von Verbindung **34** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Isolierung von **34** in ausreichender, spektroskopischer Reinheit war bislang nicht möglich, sodass an dieser Stelle keine Ausbeute angegeben werden kann.

2.4 Darstellung von Al–P-Ringsystemen ausgehend von Phospha-Wittig-Reagenzien

Verbindung 33 (vermutet)



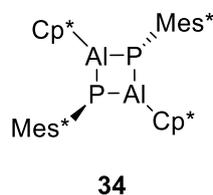
Cp^{3t}Al(I) (**XXXVII**) (20.0 mg, 76.8 μmol, 2.00 äq.) und Mes*PPMe₃ (**32**) (13.5 mg, 38.4 μmol, 1.00 äq.) wurden in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für mehrere Stunden auf einer Laborschüttelplatte durchmischt, wobei sich eine intensiv gelbe Färbung der Lösung einstellte. Das Lösungsmittel und PMe₃ wurden im Vakuum entfernt. Nach Extrahieren des Rückstands mit *n*-Pentan (2 × 0.5 mL) und anschließendem Abdampfen von *n*-Pentan wurde das

Reaktionsprodukt als hellgelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 21.9 mg, 27.5 μmol, 71.5%). Geeignete Einkristalle des Produkts für die Röntgenstrukturanalyse konnten bislang nicht erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.37 (s, 9H, 1 × para-C(CH₃)₃), 1.43 (s, 18H, 2 × C(CH₃)₃^{Cp^{3t}}), 1.45 (s, 36H, 4 × C(CH₃)₃^{Cp^{3t}}), 2.01 (s, 18H, 2 × ortho-C(CH₃)₃), 6.30 (s, 4H, 4 × CH^{Cp^{3t}}), 7.40 (s, 2H, 2 × CH^{Aryl}) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = -104.4 (s) ppm.

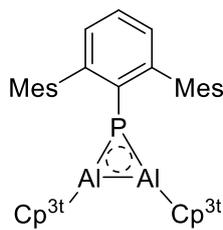
Verbindung 34



(AlCp*)₄ (**VI**) (10.0 mg, 15.4 μmol, 0.25 äq.) und Mes*PPMe₃ (**32**) (21.7 mg, 61.7 μmol, 1.00 äq.) wurden in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 16 h auf 80 °C erhitzt, wobei sich eine tiefgelbe Färbung der Lösung einstellte. Nach

Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde Verbindung **34** als gelblicher Feststoff erhalten (Ausbeute: 6.72 mg, 7.66 μmol, 12%). Durch Lagerung einer *n*-Pentanlösung von **34** wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Isolierung von **34** in ausreichender spektroskopischer Reinheit war bisher nicht möglich.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = -104.4 (s) ppm.

Verbindung 40**40**

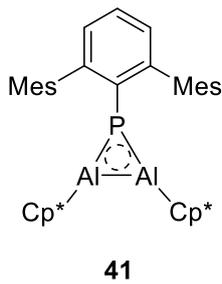
$\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ (**XXXVII**) (18.6 mg, 71.0 μmol , 2.00 äq.) und MesTerPPMe_3 (**39**) (15.0 mg, 35.7 μmol , 1.00 äq.) wurden in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für mehrere Stunden auf einer Laborschüttelplatte durchmischt, wobei sich eine intensiv gelbe Färbung der Lösung einstellte. Das Lösungsmittel und PMe_3 wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2×0.5 mL) extrahiert, wodurch **40** nach Abdampfen von *n*-Pentan als hellgelber Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 16.2 mg, 18.7 μmol , 52%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **40** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.19$ (s, 18H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}^{3t}$), 1.48 (s, 36H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}^{3t}$), 2.34 (s, 18H, $6 \times \text{CH}_3^{\text{Mes}}$), 6.05 (s, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Cp}^{3t}}$), 6.75(d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $2 \times \text{meta-CH}^{\text{Aryl}}$), 6.97 (s, 4H, $4 \times \text{meta-CH}^{\text{Mes}}$), 6.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, $1 \times \text{para-CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 101 MHz): $\delta = 21.5$ (s, CH_3^{Mes}), 22.4 (s, CH_3^{Mes}), 32.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}^{3t}$), 32.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}^{3t}$), 33.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}^{3t}$), 34.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}^{3t}$), 107.9 (s, CH^{Aryl}), 126.9 (s, CH^{Aryl}), 129.0 (s, CH^{Aryl}), 129.7 (s, C_q^{Aryl}), 131.7 (s, C_q^{Aryl}), 135.5 (s, C_q^{Aryl}), 136.0 (s, C_q^{Aryl}), 142.8 (s, C_q^{Aryl}), 144.5 (s, $\text{C}_q^{\text{P,Aryl}}$), 145.1 (s, C_q^{Aryl}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = -79.7$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{58}\text{H}_{83}\text{Al}_2\text{P}]^+$: ber.: 864.59; gef.: 604.3767(21) $[\text{MesTerPPAlCp}^{3t}]^+$, 261.2154 (100) $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}]^+$.

Verbindung 41

(Cp*Al)₄ (**VI**) (11.6 mg, 17.8 μmol, 0.50 äq.) und ^{Mes}TerPPMe₃ (**39**) (15.0 mg, 35.7 μmol, 1.00 äq.) wurden in C₆D₆ (0.6 mL) suspendiert und für 36 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung nahm während des Erhitzens langsam eine intensiv gelbe Färbung an. Das Lösungsmittel und PMe₃ wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2 × 0.5 mL) extrahiert. Verbindung **41** wurde nach Abdampfen von *n*-

Pentan als hellgelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 14.7 mg, 21.9 μmol, 61%). Geeignete Einkristalle von **41** für die Röntgenstrukturanalyse durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei –30 °C erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 1.75 (s, 30H, 10 × CH₃^{Cp*}), 2.32 (s, 6H, 2 × para-CH₃^{Mes}), 2.33 (s, 12H, 4 × ortho-CH₃^{Mes}), 6.93 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 × meta-CH^{Aryl}, 2H), 6.97 (s, 4H, 4 × meta-CH^{Mes}), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, 1 × para-CH^{Aryl}) ppm.

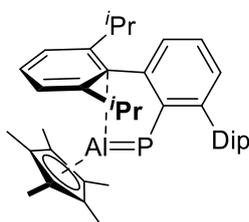
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 101 MHz): δ = 10.2 (s, CH₃^{Cp*}) 21.2 (s, CH₃^{Mes}), 22.4 (s, CH₃^{Mes}), 113.4 (s, C_q^{Cp3t}), 126.7 (s, CH^{Aryl}), 129.0 (s, CH^{Aryl}), 129.7 (s, C_q^{Aryl}), 135.5 (s, C_q^{Aryl}), 136.0 (s, C_q^{Aryl}), 142.8 (s, C_q^{Aryl}), 145.2 (s, C_q^{Aryl}) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 162 MHz): δ = –116.4 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von [C₄₄H₅₅Al₂P]⁺: ber.: 668.37; gef.: 506.2678(21) [^{Mes}TerPPAlCp*]⁺, 163.1061 (100) [Cp*Al]⁺.

2.5 Darstellung und Reaktivität einer P=Al-Doppelbindung

Verbindung 43



43

(AlCp^{*})₄ (**VI**) (6.43 mg, 9.90 μmol, 0.25 äq.) und Dip^{Ter}PPMe₃ (**42**) (20.0 mg, 39.6 μmol, 1.00 äq.) wurden in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 h auf 80 °C erwärmt, wodurch sich eine tiefviolette Färbung der Lösung einstellte. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (0.5 mL) extrahiert (16.7 mg, 28.3 μmol, 71%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **43** konnten in Form von violetten Nadeln durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C erhalten werden.

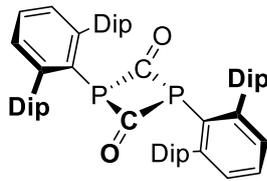
¹H-NMR (C₆D₆, 300.1 MHz): δ = 1.14 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, 2 × CH(CH₃)₂), 1.47-1.49 (m, 27H, 5 × CH₃^{Cp*}, 2 × CH(CH₃)₂), 3.03 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, 4 × CH(CH₃)₂), 6.86-6.88 (m, 2H, 2 × CH_{Aryl}), 6.91-6.94 (m, 1H, 1 × CH_{Aryl}), 7.19-7.21 (m, 4H, 4 × CH_{Aryl}), 7.24-7.28 (m, 2H, 2 × CH_{Aryl}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 10.2 (d, ³J_{PC} = 3.4 Hz, CH₃^{Cp*}), 24.95 (d, J_{PC} = 1.5 Hz, CH(CH₃)₂), 25.0 (s, CH(CH₃)₂), 30.9 (s, CH(CH₃)₂), 116.3 (s, C₅(CH₃)₅^{Cp*}), 119.9 (s, CH_{Aryl}), 124.3 (s, CH_{Aryl}), 127.4 (d, ³J_{PC} = 2.6 Hz, CH_{Aryl}), 128.3 (s, CH_{Aryl}), 142.7 (d, ²J_{PC} = 15.7 Hz, C_q^{Aryl}), 144.6 (d, ³J_{PC} = 2.4 Hz, C_q^{Aryl}), 147.7 (s, C_q^{Aryl}), 151.6 (d, ¹J_{PC} = 77.2 Hz, C_q^P) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 122 MHz): δ = -203.9 (s) ppm.

Elementaranalyse: ber. (%) für C₄₀H₅₂AlP: C 81.32, H 8.87; gef.: C 80.48, H 8.87.

HRMS (LIFDI): (m/z) von [C₄₀H₅₂AlP]⁺: ber.: 590.3610; gef.: 590.3617 [M]⁺.

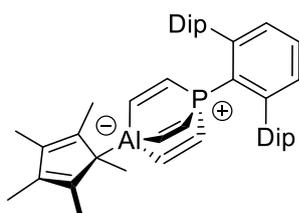
Verbindung 44

44

Verbindung **43** (20.0 mg, 33.8 μmol , 1.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Die violette Lösung wurde eingefroren und die Argon-Atmosphäre gegen eine Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre (1 atm.) ausgetauscht. Nach Auftauen der Reaktionslösung und Erwärmen auf Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag von violett nach orange festgestellt werden. Ein farbloser Feststoff fiel aus der Reaktionslösung aus. Nach Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnte Verbindung **44** als oranger Feststoff isoliert werden (Ausbeute: 6.80 mg, 7.45 μmol , 22%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **44** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.08$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.79 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 8H, $8 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.01 (s, 6H, $6 \times \text{CH}_{\text{Aryl}}$), 7.16-7.20 (m, 8H, $8 \times \text{CH}_{\text{Aryl}}$), 7.35 (m, 4H, $4 \times \text{CH}_{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = -201.3$ (s) ppm.

Verbindung 45

45

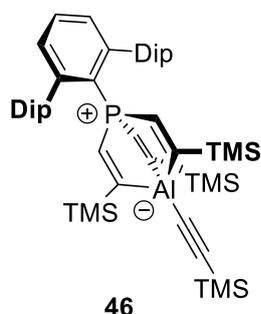
Verbindung **43** (20.0 mg, 33.8 μmol , 1.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Die violette Lösung wurde eingefroren und die Argon-Atmosphäre gegen eine Acetylen-Atmosphäre (1 atm.) ausgetauscht. Nach Auftauen der Reaktionslösung und Erwärmen auf Raumtemperatur, konnte ein Farbumschlag von violett nach gelb festgestellt werden. Nach Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde Verbindung **45** als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 10.4 mg, 15.5 μmol , 46%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **45** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 0.96$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.13 (s, 15H, $5 \times \text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$), 2.66 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.36 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 39.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, 3H, $3 \times \text{CH}=\text{CH}$), 7.01-7.03 (m, 4H, $4 \times \text{meta-CH}^{\text{ArylDip}}$), 7.08-7.09 (m, 1H, $1 \times \text{para-CH}^{\text{Aryl}}$), 7.19-7.21 (m, 2H, $2 \times \text{meta-CH}^{\text{Aryl}}$), 7.27-7.31 (m, 2H, $2 \times \text{para-CH}^{\text{ArylDip}}$), 8.03 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 60.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, 3H, $3 \times \text{CH}=\text{CH}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = -37.9$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{98}\text{H}_{130}\text{Al}_2\text{P}_2]^+$: ber.: 668.4086; gef.: 668.4072 $[\text{M}]^+$.

Verbindung 46

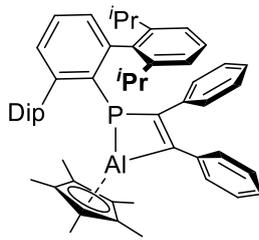


Verbindung **43** (20.0 mg, 33.8 μmol , 1.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Ein Tropfen Trimethylsilylacetylen (ex.) wurde hinzugegeben. Nach wenigen Minuten wurde ein Farbumschlag von violett nach gelb festgestellt. Nach 30 min wurde das überschüssige Trimethylsilylacetylen und alle weiteren, flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und Verbindung **46** wurde als gelber Feststoff isoliert (Ausbeute: 16.7 mg, 28.3 μmol , 71%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **46** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzolösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 0.21$ (s, 27H, $9 \times \text{CH}_3^{\text{TMS}}$), 0.29 (s, 9H, $3 \times \text{CH}_3^{\text{TMS}}$), 0.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.69-2.80 (m, 4H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.54 (d, 50.4 Hz, 3H, $\text{HC}=\text{CTMS}$), 7.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 5H, $3 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 3H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = -50.7$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{AlPSi}_4]^+$: ber.: 846.4572; gef.: 846.4549 $[\text{M}]^+$.

Verbindung 47

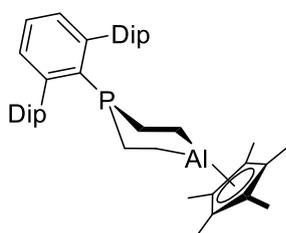
47

Verbindung **43** (20.0 mg, 33.8 μmol , 1.00 äq.) und Tolan (6.03 mg, 33.8 μmol , 1.00 äq.) wurden in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für drei Tage auf 80 °C erhitzt, wodurch sich eine intensiv gelbe Färbung der Lösung einstellte. Nach Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde Verbindung **47** als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 9.25 mg, 12.0 μmol , 35%). Geeignete Einkristalle für die

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **47** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ = 1.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 12H, 2 \times $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13-1.33 (m, br, 12H, 2 \times $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (s, 15H, 5 \times $\text{CH}_3^{\text{Cp}^*}$), 3.11 (hept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 4H, 4 \times $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.54-6.58 (m, 2H, 2 \times CH^{Aryl}), 6.80-6.88 (m, 4H, 4 \times CH^{Aryl}), 6.89-6.97 (m, 4H, 6 \times CH^{Aryl}), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 2H, 2 \times CH^{Aryl}), 7.29-7.34 (m, 3H, 3 \times CH^{Aryl}), 7.50-7.53 (m, 2H, 2 \times CH^{Aryl}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): δ = 35.3 (s) ppm.

Verbindung 48

48

Verbindung **43** (20.0 mg, 33.8 μmol , 1.00 äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Die violette Lösung wurde eingefroren und die Argon-Atmosphäre gegen eine Ethen-Atmosphäre (1 atm.) ausgetauscht. Nach Auftauen der Reaktionslösung und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein Farbumschlag von violett nach gelb festgestellt. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen

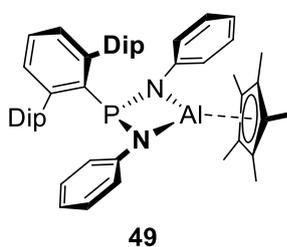
Bestandteile im Vakuum wurde Verbindung **48** als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 11.6 mg, 17.9 μmol , 53%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **48** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = -0.23$ bis -0.06 (m, 2H, $1 \times \text{CH}_2$), -0.07 bis 0.04 (m, 2H, $1 \times \text{CH}_2$), 0.09 - 0.21 (m, 2H, $1 \times \text{CH}_2$), 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (s, 15H, $5 \times \text{CH}_3^{\text{CP}^*}$), 2.83 - 2.93 (m, 4H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.08 - 7.10 (m, 3H, $3 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.30 - 7.36 (m, 2H, $2 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = -7.9$ (s) ppm.

HRMS (LIFDI): (m/z) von $[\text{C}_{45}\text{H}_{63}\text{AlP}]^+$: ber.: 661.4482; gef.: 645.4568 [M] $^+$.

Verbindung 49



49

Verbindung **43** (20.0 mg, $33.8 \mu\text{mol}$, 1.00 äq.) und Phenylazid (8.07 mg, $67.7 \mu\text{mol}$, 2.00 äq.) wurden in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur, konnte ein Farbumschlag von violett nach orange festgestellt werden. Nach Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im

Vakuum konnte Verbindung **49** als bräunlicher Feststoff gewonnen werden (Ausbeute: 21.5 mg, $27.8 \mu\text{mol}$, 82%). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **49** wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.01$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 6.8 Hz, 24H, $4 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (s, 15H, $5 \times \text{CH}_3^{\text{CP}^*}$), 3.00 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.78 - 6.85 (m, 5H, $5 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 6.99 - 7.06 (m, 6H, $6 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.21 (d, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$), 7.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, $4 \times \text{CH}^{\text{Aryl}}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 84.2$ (s) ppm.

3 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 10. Kristallographische Charakterisierung der dargestellten Verbindungen.

	6	7	11
CCDC-Nummer	1999909	1999910	1999911
Empirische Formel	$C_{14}H_{29}AlBr_2Si_3$	$C_{14}H_{29}Al_2Br_5Si_3$	$C_{11}H_{21}Al_2Br_5Si_2$
M [g/mol]	468.44	735.15	662.97
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung λ [Å]	Mo K_{α} 0.71073	Mo K_{α} 0.71073	Mo K_{α} 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	15.097(4)	9.067(2)	21.6788(9)
<i>b</i> [Å]	11.759(3)	17.002(6)	15.5211(6)
<i>c</i> [Å]	12.468(3)	17.752(6)	14.0751(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.744(11)	91.435(18)	105.7320(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2193.1(10)	2735.8(14)	4558.6(3)
Z	4	4	8
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.419	1.785	1.932
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.892	7.540	8.988
<i>F</i> (000)	952	1424	2528
Beugungsbereich [°]	2.203 bis 26.022	2.295 bis 26.021	1.952 bis 26.022
gemessene Reflexe	16025	47847	63558
unabhängige Reflexe	4130	5386	8984
minimale/maximale Transmission	0.3207/0.4657	0.0512/0.1316	0.0221/0.1126
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	4130/191/4	5386/226/0	8984/373/0
GOF von <i>F</i> ²	1.164	1.043	1.026
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0489, wR ² = 0.1347	R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0676	R ₁ = 0.0256, wR ² = 0.0589
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0534, wR ² = 0.1360	R ₁ = 0.0367, wR ² = 0.0696	R ₁ = 0.0320, wR ² = 0.0612
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.116 / -1.191	0.710 / -0.714	0.681 / -0.870

	12	17	18
CCDC-Nummer	-	2102651	2102658
Empirische Formel	C ₃₄ H ₆₁ AlBr ₂ NSi ₃	C ₅₂ H ₇₄ Al ₂ P ₂	C ₇₀ H ₁₀₆ Al ₂ N ₄ P ₂
M [g/mol]	754.90	815.01	1119.48
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100.01(10)
Strahlung λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Cu _{Kα} 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.380(2)	12.5124(4)	12.8734(2)
<i>b</i> [Å]	14.218(4)	15.2016(6)	13.83680(10)
<i>c</i> [Å]	16.854(4)	12.6358(5)	20.2087(2)
α [°]	112.910(9)	90	72.3070(10)
β [°]	91.408(9)	103.7210(10)	83.6160(10)
γ [°]	105.757(9)	90	76.2490(10)
Volumen [Å ³]	1971.0(9)	2334.85(15)	3328.19(7)
Z	2	2	2
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.272	1.159	1.117
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.193	0.165	1.157
<i>F</i> (000)	794	884	1220
Beugungsbereich [°]	2.281 to 26.022°	2.145 bis 26.022	3.433 bis 77.475
gemessene Reflexe	58201	21006	46738
unabhängige Reflexe	7770	4603	13732
minimale/maximale Transmission	0.4564/0.5629	0.6874/0.7456	0.71288/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	7770 / 387 / 0	4603/262/0	13732/712/24
GOF von <i>F</i> ²	1.047	1.034	1.031
finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0782	R ₁ = 0.0312, wR ₂ = 0.0743	R ₁ = 0.0458, wR ₂ = 0.1293
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0838	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0790	R ₁ = 0.0500, wR ₂ = 0.1335
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.963 / -0.723	0.315 / -0.203	0.411 / -0.811

	20	23	24
CCDC-Nummer	2102648	2102649	2102650
Empirische Formel	C ₅₂ H ₈₀ Al ₂ P ₂	C ₆₃ H ₁₀₂ Al ₂ P ₂	C ₆₄ H ₁₀₄ Al ₂ P ₂
M [g/mol]	821.06	975.34	989.37
Temperatur [K]	133(2)	100(2)	145(2)
Strahlung λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	12.7191(7)	11.877(2)	12.2990(14)
b [Å]	13.7498(8)	12.793(3)	14.5074(19)
c [Å]	14.9235(7)	21.259(5)	19.780(2)
α [°]	95.548(2)	100.954(13)	83.201(7)
β [°]	105.477(2)	99.365(19)	74.638(9)
γ [°]	99.048(2)	104.194(16)	67.989(8)
Volumen [Å ³]	2457.5(2)	2999.2(11)	3154.4(7)
Z	2	2	2
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.110	1.080	1.042
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.157	0.138	0.132
$F(000)$	896	1072	1088
Beugungsbereich [°]	2.340 bis 26.372	1.691 bis 26.499	2.338 bis 31.569
gemessene Reflexe	106714	54390	210511
unabhängige Reflexe	10041	12313	21040
minimale/maximale Transmission	0.7060/0.7454	0.6282/0.7454	0.7098/0.7462
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	10041/614/420	12313/632/0	21040/643/0
GOF von F ²	1.032	1.018	1.079
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0411, wR ² = 0.0971	R ₁ = 0.0539, wR ² = 0.1422	R ₁ = 0.0386, wR ² = 0.0985
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0581, wR ² = 0.1074	R ₁ = 0.0650, wR ² = 0.1514	R ₁ = 0.0448, wR ² = 0.1024
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.565 / -0.322	1.291 / -0.695	0.429 / -0.349

	27	28	29
CCDC-Nummer	2102652	2102653	2102654
Empirische Formel	C ₂₉ H ₅₆ AlP ₃	C ₃₈ H ₅₂ Al ₂ P ₂	C ₄₄ H ₆₄ Al ₂ P ₂
M [g/mol]	524.62	624.69	708.85
Temperatur [K]	101(2)	100(2)	100(2)
Strahlung λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.555(6)	8.347(4)	10.558(4)
b [Å]	17.115(9)	10.907(6)	10.650(4)
c [Å]	20.101(12)	11.736(5)	11.317(4)
α [°]	90	104.616(16)	105.620(13)
β [°]	100.762(17)	107.265(12)	108.859(18)
γ [°]	90	111.205(15)	111.217(8)
Volumen [Å ³]	3229(3)	870.2(8)	1009.2(7)
Z	4	1	1
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.079	1.192	1.166
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.226	0.198	0.181
$F(000)$	1152	336	384
Beugungsbereich [°]	2.380 bis 30.942	2.286 bis 26.367	2.282 bis 26.022
gemessene Reflexe	44496	32916	25448
unabhängige Reflexe	10165	3551	3960
minimale/maximale Transmission	0.5824/0.7462	0.6338/0.7454	0.6969/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	10165/316/0	3551/294/270	3960/226/0
GOF von F ²	1.054	1.127	1.064
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0477, wR ² = 0.0983	R ₁ = 0.0590, wR ² = 0.1414	R ₁ = 0.0347, wR ² = 0.0853
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0910, wR ² = 0.1214	R ₁ = 0.0821, wR ² = 0.1524	R ₁ = 0.0423, wR ² = 0.0912
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.510 / -0.569	0.545 / -0.430	0.377 / -0.288

	30	31	34
CCDC-Nummer	2102655	-	-
Empirische Formel	C ₅₀ H ₇₆ P ₂ Al ₂	C ₄₇ H ₅₆ AlN ₂ P ₃	C ₅₆ H ₈₈ Al ₂ P ₂
M [g/mol]	793.00	768.82	584.77
Temperatur [K]	150(2)	100(2)	100.00(10)
Strahlung λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	C_2/c
a [Å]	9.3798(7)	11.970(6)	17.0164(5)
b [Å]	10.7625(8)	20.140(8)	11.1048(4)
c [Å]	12.4334(10)	18.501(3)	28.1512(7)
α [°]	97.2100(10)	90	90
β [°]	96.993(2)	105.280(14)	93.255(2)
γ [°]	106.7070(10)	90	90
Volumen [Å ³]	1176.10(16)	4303(3)	5311.0(3)
Z	1	4	4
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.120	1.187	1.097
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.162	0.193	1.302
$F(000)$	432	1640	1920
Beugungsbereich [°]	1.674 bis 30.000	2.033 bis 26.022	3.145 bis 74.953
gemessene Reflexe	34307	85196	7140
unabhängige Reflexe	6865	8475	7140
minimale/maximale Transmission	0.967/0.994	0.6730/0.7454	0.62746/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6865/255/0	8475/488/0	7140/286/0
GOF von F ²	1.019	1.024	1.093
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0424, wR ² = 0.1015	R ₁ = 0.0451, wR ² = 0.1034	R ₁ = 0.0480, wR ² = 0.1347
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0633, wR ² = 0.1133	R ₁ = 0.0669, wR ² = 0.1173	R ₁ = 0.0530, wR ² = 0.1377
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.420 / -0.261	0.310 / -0.290	0.403 / -0.303

	35	40	41
CCDC-Nummer	-	2054432	2054433
Empirische Formel	C ₃₁ H ₅₃ AlP ₂	C ₅₈ H ₈₃ Al ₂ P	C ₄₄ H ₅₅ Al ₂ P
M [g/mol]	514.65	865.17	667.45
Temperatur [K]	99.98(11)	106(2)	100(2)
Strahlung λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.23800(10)	13.815(2)	18.594(5)
<i>b</i> [Å]	11.8411(2)	19.378(7)	11.633(8)
<i>c</i> [Å]	28.8964(5)	19.612(4)	19.534(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	91.071(2)	90.078(15)	109.049(8)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3160.37(8)	5250(2)	3994(3)
Z	4	4	4
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.082	1.095	1.110
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.620	0.121	0.141
<i>F</i> (000)	1128	1888	1437
Beugungsbereich [°]	3.059 bis 74.830	2.328 bis 26.399	2.099 bis 25.682
gemessene Reflexe	30392	95549	121015
unabhängige Reflexe	6217	10730	7585
minimale/maximale Transmission	0.774/1.000	0.6774/0.7454	0.5981/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6217/326/0	10730/574/0	7585/451/129
GOF von <i>F</i> ²	1.055	1.037	1.133
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0469, wR ² = 0.1192	R ₁ = 0.0473, wR ² = 0.1021	R ₁ = 0.0591, wR ² = 0.1365
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0631, wR ² = 0.1272	R ₁ = 0.0617, wR ² = 0.1086	R ₁ = 0.0865, wR ² = 0.1539
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.429 / -0.372	0.353 / -0.329	0.601 / -0.698

	43	44	45
CCDC-Nummer	2054428	-	-
Empirische Formel	C ₄₀ H ₅₂ AlP	C ₆₂ H ₇₄ O ₂ P ₂	C ₉₈ H ₁₃₀ Al ₂ P ₂
M [g/mol]	590.76	913.15	1423.91
Temperatur [K]	100.00(12)	100(2)	100.00(12)
Strahlung λ [Å]	Cu _{Kα} , 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Cu _{Kα} , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.1134(2)	12.270(8)	23.4612(5)
<i>b</i> [Å]	22.2060(3)	12.573(5)	12.8359(3)
<i>c</i> [Å]	16.5636(3)	18.061(7)	29.4330(7)
α [°]	90	101.833(6)	90
β [°]	105.711(2)	92.887(13)	102.983(2)
γ [°]	90	100.15(2)	90
Volumen [Å ³]	3580.85(11)	2674(2)	8637.0(3)
Z	4	2	4
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.096	1.134	1.095
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.087	0.123	0.977
<i>F</i> (000)	1280	984	3096
Beugungsbereich [°]	3.412 to 74.815°	1.693 bis 25.678	3.082 bis 75.786
gemessene Reflexe	34550	40287	83958
unabhängige Reflexe	7050	10140	17202
minimale/maximale Transmission	0.346/0.499	0.6242/0.7454	0.61966/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	7050 / 392 / 0	10140/611/0	17202/947/0
GOF von <i>F</i> ²	1.056	1.030	1.060
finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.1143	R ₁ = 0.0604, wR ₂ = 0.1389	R ₁ = 0.0964, wR ₂ = 0.2642
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0524, wR ₂ = 0.1193	R ₁ = 0.0984, wR ₂ = 0.1611	R ₁ = 0.1191, wR ₂ = 0.2828
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.764 / -0.288	0.772 / -0.526	0.787 / -0.665

	46	47	49
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₆ H ₉₀ AlPSi ₄	C ₅₄ H ₆₂ AlP	C ₅₂ H ₆₂ AlN ₂ P
M [g/mol]	933.58	768.98	772.98
Temperatur [K]	100(2)	100.01(10)	99.98(10)
Strahlung λ [Å]	MoK α , 0.71073	CuK α , 1.54184	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.366(6)	9.2327(3)	20.1021(3)
<i>b</i> [Å]	19.076(6)	10.7137(4)	11.9767(2)
<i>c</i> [Å]	22.265(6)	22.5379(7)	18.2230(3)
α [°]	90	86.498(3)	90
β [°]	95.02(2)	84.681(3)	91.6500(10)
γ [°]	90	80.754(3)	90
Volumen [Å ³]	6078(4)	2188.51(13)	4385.49(12)
Z	4	2	4
berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.020	1.167	1.171
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.170	1.005	1.018
<i>F</i> (000)	2040	828	1664
Beugungsbereich [°]	1.779 bis 26.442	3.944 bis 75.146	2.199 bis 66.599
gemessene Reflexe	168636	40889	41778
unabhängige Reflexe	12449	8691	7726
minimale/maximale Transmission	0.6674/0.7454	0.701/1.000	0.53894/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	12449/581/0	8691/518/0	7726/518/0
GOF von <i>F</i> ²	1.070	1.044	1.057
finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ¹ = 0.0484, wR ₂ = 0.1122	R ¹ = 0.0649, wR ₂ = 0.1604	R ¹ = 0.0351, wR ₂ = 0.0896
R-Werte (alle Daten)	R ¹ = 0.0634, wR ₂ = 0.1213	R ¹ = 0.0982, wR ₂ = 0.1789	R ¹ = 0.0412, wR ₂ = 0.0926
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.970 / -0.442	0.541 / -0.404	0.275 / -0.326

VI Literaturverzeichnis

- [1] S. Nees, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2018**.
- [2] M. Fischer, S. Nees, T. Kupfer, J. T. Goettel, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4106-4111.
- [3] S. Nees, F. Fantuzzi, T. Wellnitz, M. Fischer, J. E. Siewert, J. T. Goettel, A. Hofmann, M. Härterich, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24318-24325.
- [4] O. N. Temkin, *Homogeneous catalysis with metal complexes: kinetic aspects and mechanisms*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [5] A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869.
- [6] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [7] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524.
- [8] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [9] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [10] K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024-2032.
- [11] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231-9234.
- [12] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [13] R. F. Heck, *Org. React.* **2004**, *27*, 345-390.
- [14] D. Milstein, J. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [15] S.-I. Murahashi, *Ruthenium in organic synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [16] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.
- [17] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.
- [18] www.Nobelprize.org, (**Stand: 01.06.2022**).
- [19] C. Ni, X. Ma, Z. Yang, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202100929.
- [20] M.-A. Légaré, C. Prankevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231-8261.
- [21] É. Lèbre, M. Stringer, K. Svobodova, J. R. Owen, D. Kemp, C. Côte, A. Arratia-Solar, R. K. Valenta, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1-8.
- [22] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.

- [23] C. K. Winkler, J. H. Schrittwieser, W. Kroutil, *ACS central science* **2021**, *7*, 55-71.
- [24] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243-4244.
- [25] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395-2396.
- [26] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric organocatalysis: from biomimetic concepts to applications in asymmetric synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [27] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805.
- [28] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182-7185.
- [29] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232-12233.
- [30] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025-1028.
- [31] S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2169-2179.
- [32] M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513-516.
- [33] C. Weetman, H. Xu, S. Inoue, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2020**, pp. 1-20.
- [34] Lutgens, F. K., Tarbuck, E. J., *Essentials of geology*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, **2000**.
- [35] J. J. Boor, *Ziegler-Natta catalysts and polymerizations*, **1979**.
- [36] C. De Graauw, J. Peters, H. Van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, *1994*, 1007-1017.
- [37] W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1386-1397.
- [38] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7284-7293.
- [39] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 129-149.
- [40] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532-3554.
- [41] W. Uhl, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 53-108.
- [42] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421-3428.
- [43] Y.-Q. Zhang, L.-Y. Zhou, Y.-Y. Ma, K. Dastafkan, C. Zhao, L.-Z. Wang, Z.-G. Han, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1886-1890.

- [44] M. Kira, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2333-2342.
- [45] C. Weetman, H. Xu, S. Inoue, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* **2020**, 1-20.
- [46] R. Y. Kong, M. R. Crimmin, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7810-7817.
- [47] X. Zhang, L. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27062-27069.
- [48] C. Weetman, P. Bag, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11077-11081.
- [49] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4817-4827.
- [50] S. Aldridge, A. J. Downs, *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [51] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102, Vol. 1697*, W. de Gryter, Berlin, New York ed., **2007**.
- [52] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35-48.
- [53] W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *256*, 15-24.
- [54] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682-3704.
- [55] R. Wehmschulte, in *Modern Organoaluminum Reagents* (Eds.: S. Woodward, S. Dagonne), Springer Berlin Heidelberg, **2013**, pp. 91-124.
- [56] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895-2896.
- [57] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1754-1755.
- [58] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564-565.
- [59] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729-1731.
- [60] C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2858-2860.
- [61] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* **1998**, *17*, 1894-1896.
- [62] C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1952-1955.
- [63] E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 213-216.
- [64] A. Purath, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 373-375.

- [65] M. Schiefer, N. D. Reddy, H. W. Roesky, D. Vidovic, *Organometallics* **2003**, *22*, 3637-3638.
- [66] H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 4027-4038.
- [67] J. D. Gordon, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950-951.
- [68] J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75-76.
- [69] S. Schulz, A. Kuczkowski, D. Schuchmann, U. Flörke, M. Nieger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5487-5491.
- [70] G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285-319.
- [71] S. G. Minasian, J. L. Krinsky, V. A. Williams, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10086-10087.
- [72] A. C. Stelzer, P. Hrobárik, T. Braun, M. Kaupp, B. Braun-Cula, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4915-4923.
- [73] C. K. von Hänisch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2875-2877.
- [74] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 199-200.
- [75] S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 969-970.
- [76] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276.
- [77] A. Paparo, C. D. Smith, C. Jones, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11581-11585.
- [78] T. Chu, Y. Boyko, I. Korobkov, L. G. Kuzmina, J. A. Howard, G. I. Nikonov, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9099-9104.
- [79] M. R. Crimmin, M. J. Butler, A. J. White, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15994-15996.
- [80] C. Bakewell, A. J. White, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2452-2458.
- [81] A. Dmitrienko, M. Pilkington, G. I. Nikonov, *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 68-70.
- [82] L. Tuscher, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem.--Eur. J.* **2018**, *24*, 3241-3250.
- [83] H. Zhu, Z. Yang, J. Magull, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 6420-6425.
- [84] D. Brown, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1993**.

- [85] R. Y. Kong, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6181-6184.
- [86] W. W. Tomlinson, D. H. Mayo, R. M. Wilson, J. P. Hooper, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 4678-4687.
- [87] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnoekel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402-2408.
- [88] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 203-208.
- [89] M. Huber, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 457-461.
- [90] A. Hofmann, Doktorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2020**.
- [91] S. K. Mellerup, Y. Cui, F. Fantuzzi, P. Schmid, J. T. Goettel, G. Bélanger-Chabot, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, Q. Ye, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 16954-16960.
- [92] J. D. Queen, A. Lehmann, J. C. Fettingner, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 20554-20559.
- [93] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202-2203.
- [94] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2667-2679.
- [95] M. Niemeyer, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1277-1279.
- [96] C. E. Melton, J. W. Dube, P. J. Ragogna, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Organometallics* **2014**, 33, 329-337.
- [97] J. D. Queen, S. Irvankoski, J. C. Fettingner, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 6351-6356.
- [98] X. Zhang, L. L. Liu, *Angew. Chem.* **2022**, 134, e202116658.
- [99] A. Hinz, M. P. Müller, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 12532-12535.
- [100] J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2021**, 133, 1726-1737.
- [101] J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Nature* **2018**, 557, 92.
- [102] J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11000-11003.
- [103] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2018**.
- [104] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, 3rd, P. V. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412-12413.

- [105] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [106] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [107] P. Bag, C. Weetman, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14394-14413.
- [108] C. Pluta, K. R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 388-390.
- [109] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9-13.
- [110] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [111] P. Pyykko, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326-2337.
- [112] P. Bag, C. Weetman, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14394-14413.
- [113] X. Li, J. Sun, Y. Zeng, Z. Sun, S. Zheng, L. Meng, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 5491-5496.
- [114] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384-14387.
- [115] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4294-4296.
- [116] T. Chu, S. F. Vyboishchikov, B. Gabidullin, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13306-13311.
- [117] D. Franz, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10037.
- [118] A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776-9781.
- [119] M. J. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8-29.
- [120] T. Riehm, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11467-11469.
- [121] R. T. Paine, C. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73-91.
- [122] F. Dankert, C. Hering-Junghans, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1242-1262.
- [123] J. Li, X. Li, W. Huang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Chem.--Eur. J.* **2012**, *18*, 15263-15266.
- [124] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409-4412.
- [125] M. Kapitein, M. Balmer, L. Niemeier, C. von Hänisch, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6275-6281.
- [126] J.-S. Lu, M.-C. Yang, M.-D. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *686*, 60-67.

- [127] A. Schumann, F. Reiss, H. Jiao, J. Rabeah, J. E. Siewert, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7859-7867.
- [128] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943.
- [129] V. J. Eilrich, E. Hey-Hawkins, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *437*, 213749.
- [130] J.-E. Siewert, A. Schumann, C. Hering-Junghans, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 15111-15117.
- [131] J. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **1998**, 1585-1586.
- [132] J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4539-4549.
- [133] P. Gupta, J.-E. Siewert, T. Wellnitz, M. Fischer, W. Baumann, T. Beweries, C. Hering-Junghans, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1838-1844.
- [134] C. Janiak, H. Schumann, in *Adv. Organomet. Chem., Vol. 33*, Elsevier, **1991**, pp. 291-393.
- [135] R. H. Lowack, K. Peter, C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 25-32.
- [136] J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **1986**, *5*, 1635-1641.
- [137] R. Zhang, M. Tsutsui, D. E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 109-112.
- [138] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin trans. II* **1987**, S1-S19.
- [139] J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7838-7845.
- [140] J. B. Lambert, G. T. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5422-5428.
- [141] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677-2689.
- [142] V. Dichiarante, A. Salvaneschi, S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15919-15926.
- [143] A. Klaer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14956-14957.
- [144] T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Heteroat. Chem.* **2018**, *29*, 21465.
- [145] A. Hofmann, C. Pranckevicius, T. Tröster, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3664-3668.
- [146] A. Hofmann, A. Lamprecht, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Tröster, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, H. Braunschweig, *Chem.--Eur. J.* **2018**, *24*, 11795-11802.
- [147] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694-6702.

- [148] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *93*, 1046-1059.
- [149] P. v. R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. J. Kos, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6953-6957.
- [150] K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2783-2800.
- [151] G. A. Olah, G. Liang, Y. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3544-3551.
- [152] M. Saunders, R. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4049-4050.
- [153] P. D. Barlett, M. R. Rice, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3351-3353.
- [154] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J.-H. So, E. C. Chelius, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 183-190.
- [155] K. K. Laali, G. Rasul, G. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2913-2918.
- [156] I. Fernandez, J. I. Wu, P. von Ragué Schleyer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2990-2993.
- [157] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214-3220.
- [158] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758-3772.
- [159] E. Matito, M. Duran, M. Sola, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014109.
- [160] M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, K. C. Mundim, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 423-427.
- [161] P. Bultinck, R. Ponec, S. Van Damme, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 706-718.
- [162] M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, C. D. dos Santos Silva, A. P. de Figueiredo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3381-3392.
- [163] B. Li, B. L. Geoghegan, H. M. Weinert, C. Wölper, G. E. Cutsail, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4372-4375.
- [164] J.-J. Daly, L. Maier, *Nature* **1964**, *203*, 1167-1168.
- [165] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623-1667.
- [166] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791-797.
- [167] A. N. Price, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10085-10089.
- [168] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307-318.
- [169] A. Hofmann, A. Lamprecht, O. F. González-Belman, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1639-1642.
- [170] W. Uhl, *Z. Naturforsch., B* **1988**, *43*, 1113-1118.
- [171] R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12498-12509.

- [172] C. Üffing, C. v. Hänisch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1557-1560.
- [173] H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem Commun (Camb)* **2005**, 4027-4038.
- [174] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 6378-6396.
- [175] M. N. Hopkinson, F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Organocatalysis*, **2019**.
- [176] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [177] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6167-6167.
- [178] G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 210-217.
- [179] K. Izod, D. G. Rayner, S. M. El-Hamruni, R. W. Harrington, U. Baisch, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3710-3714.
- [180] A. A. Zagidullin, I. A. Bezkishko, V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin, *Mendeleev Commun.* **2013**, *23*, 117-130.
- [181] K. Yoshida, T. Furuyama, C. Wang, A. Muranaka, D. Hashizume, S. Yasuike, M. Uchiyama, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 729-732.
- [182] T. Nakamura, K. Suzuki, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9276-9279.
- [183] F. Feixas, E. Matito, M. Duran, J. Poater, M. Sola, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 419-431.
- [184] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Solà, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6434-6451.
- [185] R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3205-3207.
- [186] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2639-2642.
- [187] T. Krachko, A. W. Ehlers, M. Nieger, M. Lutz, J. C. Slootweg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1683-1687.
- [188] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [189] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [190] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344-5348.
- [191] V. Dehmlow Eckehard, C. Bollmann, in *Z. Naturforsch., B, Vol. 48*, **1993**, p. 457.
- [192] P. B. Duval, C. J. Burns, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357-3361.

- [193] J. Saßmannshausen, J. Baumgartner, *Kinetics catalysis* **2009**, *50*, 676-683.
- [194] L. Wu, S. S. Chitnis, H. Jiao, V. T. Annibale, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16780-16790.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. HOLGER BRAUNSCHWEIG** bedanken. Danke, HOLGER, für die Möglichkeit meine Dissertation in deinem Arbeitskreis anzufertigen, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, deine stets offene Tür und die zahlreichen Schafkopfrunden.

Weiterhin möchte ich mich bei **Dr. CHRISTIAN HERING-JUNGHANS** für die gemeinsame Kooperation bedanken. Vielen Dank für dein großes Interesse an unserer gemeinsamen Chemie, die vielen Telefonate mit hilfreichen Tipps und Ideen für unsere Projekte, außerdem für quantenchemische Rechnungen und eine Einführung in die Phosphorchemie. In diesem Zusammenhang möchte ich mich außerdem bei **Dr. JAMES GOETTEL** bedanken, der unsere Kooperation erst möglich gemacht hat, als er Christian auf einer Tagung von meiner Chemie erzählt hatte.

Ein großes Dankeschön geht auch an **Dr. THOMAS KUPFER**. Danke, für deine Hilfe bei allen chemischen Problemen, der Ausarbeitung der Manuskripte, quantenchemische Rechnungen, Korrektur, und nicht zuletzt für das erste Einarbeiten in die Anorganische Chemie während Bachelorarbeit und Masterpraktikum bei Dir und **ANNI**.

Außerdem möchte ich mich bei dir, **LEO**, bedanken. Ohne dich wäre diese Arbeit wohl niemals fertig geworden. Vielen Dank für deine Hilfe und dass du mich in dieser Zeit so stark unterstützt hast. Danke für die letzten drei wunderschönen Jahre.

Ein riesiger Dank geht an **BIRGIT ZEPKE** und **CORNELIA WALTER**, die mir bei allen bürokratischen Problemen zur Seite standen und immer geholfen haben. Danke auch an **Dr. RÜDIGER BERTERMANN**, **MARIE-LUISE SCHÄFER** und **LAURA WOLZ** für die Durchführung von NMR-Experimenten, **KRZYSZTOF RADACKI** für Alle Hilfe an „der X-Ray“, **LISELOTTE MICHELS** und **SABINE TIMMROTH** für die Messung von Elementaranalysen und **CHRISTOPH MAHLER** für die HRMS-Messungen. Außerdem geht ein herzliches Dankeschön an alle **Mitarbeiter der Werkstätten**, die durch den Aufbau der Co-Kondensationsanlage sehr gefordert wurden. Außerdem möchte ich dir, **Dr. ANDI STOY** für dein technisches Wissen und unsere gemeinsame Reise nach Tübingen danken. Vielen Dank auch an **MARCEL** für deine Hilfe bei technischen Problemen aller Art.

Danke außerdem an **ALLE**, die das Arbeiten durch die vielen neuen Freundschaften der letzten Jahre schöner gemacht haben. Vorallem gilt ein großer Dank den Weggefährten aus dem ersten Semester: **REGI, JAQUI, BENNY, MARCEL, SONJA** und **ALENA**, die bis zuletzt den

gleichen Weg eingeschlagen haben und für eine schöne Zeit gesorgt haben. Weiter möchte ich meinen **Laborkollegen im 02.002** für die nette Atmosphäre und diverse Laborausflüge danken. Danke auch an das kurzzeitige **Labor 419** im alten Bau mit **ANDI**, **LUKAS** und **THOMAS**. Außerdem möchte ich mich bei meinem thematischen Vorgänger **ALOX** für die Einführung in die Aluminiumchemie und die gute und ausführliche Starthilfe in der Arbeitsgruppe bedanken. Weiterhin gilt mein Dank meinen **Praktikanten** und den aktuellen Alu-Chemikern der Arbeitsgruppe **ANDI** und **TIM**. Zum Abschluss danke an den „**Raum der Vollendung**“: **MERLIN**, **MARCEL** und **SONJA**, die das Schreiben erträglicher gemacht haben. Danke außerdem an die **komplette Arbeitsgruppe** für die gute Gemeinschaft, die vielen Feierabendbiere, die schönen Ausflüge, Skifahrten, Fußballpartien oder gemeinsam verbrachte Abende in der Stadt.

Danke an die vielen **anderen** die mir auf meinem Weg geholfen haben und hier nicht namentlich erwähnt werden können.

Zu guter letzt danke ich meiner **Familie** für die niemals endende Unterstützung und dafür, dass man sich immer auf euch verlassen kann.

DANKESCHÖN!