Ein T-förmiger Eisenkomplex und seine Rolle in der Hydroborierung von Nitrilen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

David Bürgy

2025

Ein t-förmiger Eisenkomplex und seine Rolle in der Hydroborierung von Nitrilen

DAVID BÜRGY

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

> vorgelegt von David Bürgy aus Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 2025

Ein t-förmiger Eisenkomplex und seine Rolle in der Hydroborierung von Nitrilen

Gutachter: Prof. Dr. Lutz H. Gade Prof. Dr. Gerald Linti

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2019 bis Januar 2025 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Lutz H. Gade angefertigt.

Teile der hier präsentierten experimentellen Arbeiten wurden unter meiner Anleitung und Aufsicht im Rahmen von studienbegleitenden Forschungspraktika und einer Tätigkeit als studentischer Hilfskraft von Paul Janßen, Ioana Ciubotaru, Robert Eichelmann, Mats Weinhardt, Matthias Brandenstein, Jonas Maurmann und Iris Ballmaier durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In den aktiven Bestrebungen, die weit verbreiteten teuren und toxischen Edelmetalle in der Katalyse durch günstige, umweltverträgliche Übergangsmetalle wie Eisen zu ersetzen, spielen dreizähnige Pincerliganden eine wichtige Rolle. Ihr Einfluss und die Stabilität ihrer Komplexe können helfen, die vielfältige Reaktivität der oft paramagnetischen 3d-Metallkomplexe zu kontrollieren und synthetisch nutzbar zu machen. In diesem Zusammenhang beschreibt die vorliegende Dissertation mit dem Titel "Ein T-förmiger Eisenkomplex und seine Rolle in der Hydroborierung von Nitrilen" Untersuchungen der Koordinationschemie des Bis(oxazolinylmethyliden)isoindolatoliganden (boxmi) in niedervalenten Eisenkomplexen und deren Rolle in der eisenkatalysierten Hydroborierung von Nitrilen.

Um die Charakterisierung der paramagnetischen Eisenkomplexe mit dem boxmi-Liganden zu erleichtern, wurden zunächst ihre Kristallisationseigenschaften durch die Verwendung eines achiralen Ligandenderivats oder eines racemischen Gemischs chiraler Ligandenderivate im Vergleich zu den homochiralen Komplexen deutlich verbessert, was anhand der Kristallisation diamagnetischer Komplexe des boxmi-Liganden mit Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Kupfer und Silber gezeigt werden konnte.

Mit diesen Werkzeugen wurde ein homochirales, ein heterochirales und ein achirales Derivat eines durch Dimerisierung maskierten T-förmigen Eisen(I)komplexes hergestellt und strukturell charakterisiert. Die Reaktivität dieser Dimere mit π -Akzeptorliganden wie Pyridin, Tolan und Kohlenstoffmonoxid stützte ihre Interpretation als Synthons eines T-förmigen Eisen(I)komplexes. Unter anderem

Kurzzusammenfassung

konnte ein ungewöhnlicher ungesättigter quadratisch-planarer Eisen(I)monocarbonylkomplex isoliert und charakterisiert werden. Mit Azobenzol und Isopropylsulfid wurden verbrückte Eisen(II)komplexe mit schwach antiferromagnetischer Kopplung synthetisiert.

Die Eisen(I)komplexe waren ebenso wie die Eisen(II)alkylkomplexe des boxmi-Liganden in der Hydroborierung von Nitrilen katalytisch aktiv und 16 Diborylamine wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Mechanistische Untersuchungen legten dabei für die zwei Präkatalysatoren unterschiedliche Katalysezyklen nahe. Durch Zugabe einer begrenzten Menge des Hydroborierungsreagenzes konnten außerdem selektiv Dinitrile zu den Aminonitrilen und Ketonitrile zu den Boryloxynitrilen reduziert werden.

Abstract

Active endeavours to replace expensive and toxic noble metals in catalysis by inexpensive, environmentally friendly transition metals such as iron can be aided by the use of terdentate pincer ligands. Their stable complexes help to harness the diverse reactivity of the often paramagnetic 3d metal complexes for synthetic applications. In this context, this thesis entitled 'Ein T-förmiger Eisenkomplex und seine Rolle in der Hydroborierung von Nitrilen' describes investigations into the coordination chemistry of the bis(oxazolinylmethylidene)isoindolato ligand (boxmi) in low-valent iron complexes as well as their role in the iron-catalysed hydroboration of nitriles.

To facilitate the characterisation of paramagnetic boxmi iron complexes, their crystallisation behaviour was improved significantly compared to homochiral complexes by employing an achiral derivative or a racemic mixture of chiral derivatives of the ligand. This could be demonstrated through successful synthesis and crystallisation of diamagnetic complexes of boxmi with aluminium, gallium, indium, thallium, copper and silver.

These crystallisation strategies were also employed in the synthesis and structural characterisation of homochiral, heterochiral and achiral derivatives of a T-shaped iron(I) complex masked by dimerisation. The addition of π -acceptor ligands such as pyridine, tolane and carbon monoxide forming monomeric complexes supports this interpretation of the iron(I) dimers as synthons of a T-shaped iron(I) complex. Among other complexes, a remarkably unsaturated, square-planar iron(I) mono-carbonyl complex was isolated and characterised. Reaction of the dimers with

Abstract

azobenzene or propylene sulfide gave bridged iron(11) complexes exhibiting weak antiferromagnetic coupling.

Both the iron(I) dimers and the iron(II) alkyl complexes they were derived from were active catalysts in the hydroboration of nitriles and 16 diborylamines were isolated in good to excellent yields. Mechanistic investigations suggested different catalytic cycles for the two precatalysts. By employing a limited amount of the hydroboration reagent, dinitriles could selectively be reduced to amino nitriles and ketonitriles to boryloxynitriles.

Publikationen

Im Rahmen dieser Dissertation wurde an folgenden Veröffentlichungen mitgewirkt:

(a) "Expanding the Boxmi Ligand Family: Synthesis and Application of NON and NSN Ligands"

C. K. Blasius, B.-T. Ren, D. Bürgy, Y.-K. Liu, B. Li, I. Michalsky, H. Wadepohl, Q.-H. Deng, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 6719–6731.

(b) "3d Metal Complexes in T-shaped Geometry as a Gateway to Metalloradical Reactivity"

J. C. Ott, D. Bürgy, H. Guan, L. H. Gade, Acc. Chem. Res. 2022, 55, 857-868.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung IX										
Ab	Abstract X									
Pu	Publikationen									
I	Stand der Forschung									
1	Einl	eitung		3						
2	Kenntnisstand									
	2.1	Niede	rvalente 3d-Metallkomplexe	8						
		2.1.1	T-förmig koordinierte Metall(1)-Komplexe	8						
		2.1.2	Komplexe von Eisen in der Oxidationszahl +1	18						
	2.2 Reduktion von Nitrilen									
		2.2.1	Hydroborierung von Nitrilen	22						
		2.2.2	Weitere Funktionalisierung von Diborylaminen	25						
		2.2.3	Selektive Reduktion von Dinitrilen	27						
II	Ergebnisse und Diskussion									
3	Synt	these ei	nes achiralen boxmi-Liganden	33						

Inhaltsverzeichnis

4	Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13						
	4.1	Komp	lexe von Metallen der Borgruppe	37			
	4.2	Diama	agnetische Münzmetallkomplexe	45			
5	Ein T-förmiger, monovalenter boxmi-Eisenkomplex						
	5.1	Synth	ese und Charakterisierung	50			
	5.2	Reakti	vität	56			
6	Selektive Hydroborierung von Nitrilen						
	6.1	Hydro	borierung von Mononitrilen	67			
	6.2	Hydro	borierung von Dinitrilen	73			
	6.3	Mecha	anistische Aspekte	78			
7	Zusammenfassung						
III	Ex	perime	entelle Methoden	93			
8	Experimental Section						
	8.1	Gener	al Remarks	95			
	8.2	Analy	tical Methods	96			
	8.3	Synth	esis	99			
		8.3.1	Ligands	99			
		8.3.2	Boron Group Complexes	103			
		8.3.3	Coinage Metal Complexes	113			
		8.3.4	Iron Complexes	115			
	8.4 Iron-Catalyzed Hydroboration of Nitriles						
		8.4.1	Synthesis of Nitriles	123			
		8.4.2	Optimization of Reaction Conditions	125			

Inhaltsverzeichnis

	8.4.4	Characterization of Mononitril Hydroboration Products	127		
	8.4.5	Characterization of Dinitril Hydroboration Products	135		
Literatur			141		
Abkürzungsverzeichnis					
Anhang			169		
Crystallographic Data					
Danksag	ung		197		

Teil I

Stand der Forschung

1 Einleitung

Die homogene Katalyse ist eines der umfassendsten und wichtigsten Forschungsfelder der modernen Chemie. Durch katalytische Prozesse lassen sich chemische Reaktionen praktikabel durchführen, die ohne Katalysator einen prohibitiven Einsatz von Ressourcen oder Energie erfordern würden oder sich schlicht nicht realisieren ließen. Während dabei in industriellen Prozessen, insbesondere im großtechnischen Maßstab, heterogene Katalysatoren aufgrund einer vereinfachten Katalysatorrückgewinnung und oft günstigerer Katalysatorherstellung dominieren, ist die katalytische Grundlagenforschung überwiegend auf homogene Katalysatoren fokussiert: Eine homogene Reaktionsführung stellt geringere Anforderungen an die experimentelle Apparatur, und gerade im Fall der Metallkatalyse sind homogene Katalysatoren strukturell besser definiert und erforscht und ermöglichen so ein Verständnis der mechanistischen Abläufe und damit auch ein gezieltes Katalysatordesign.^[1] Die homogene Katalyse mit Metallkatalysatoren, insbesondere Übergangsmetallkatalysatoren, hat so eine nicht zu überschätzende Bedeutung auch für die chemische Synthese im Labormaßstab und in der industriellen Synthese von Feinchemikalien und Produkten der Pharma-, Duftstoff- und Agrarbranche: Die etablierten Synthesewege komplexer Zielmoleküle hängen in großer Mehrheit bei einem oder mehreren Reaktionsschritten von Metallkatalysatoren entscheidend ab.^[2]

In der synthetischen Anwendung haben sich bislang vor allem Edelmetallkatalysatoren basierend auf Rhodium, Ruthenium, Iridium, Palladium und Platin aufgrund herausragender katalytischer Aktivität und Selektivität etabliert. Auch wenn die niedrigen nötigen Katalysatorbeladungen diese Nachteile teilweise mitigieren, sind

1 Einleitung

doch die hohen Preise dieser Edelmetalle, ebenso wie die begrenzten geologischen Vorkommen und ihre ungleiche globale Verteilung als problematische Aspekte nicht zu vernachlässigen. In Zeiten aufbrechender internationaler Konfliktlinien ist die Abhängigkeit von solch wertvollen Metallvorkommen ein Risikofaktor, der neben ihrer Toxizität und negativer Auswirkungen auf die Umwelt bei der Freisetzung dieser Metalle, mehr noch aber bei ihrer Gewinnung, zunehmend an Bedeutung gewinnt.^[3–6] Die Suche nach nichttoxischen, geologisch weitverbreiteten und gut verfügbaren Alternativen war in den letzten zwei Jahrzehnten ein Schwerpunkt der Katalysatorforschung.^[7–11]

Die unedleren Übergangsmetalle zeigen allerdings in einigen Aspekten eine grundlegend andere Reaktivität als ihre edleren Nachbarn. Während die Redoxchemie der schweren Übergangsmetalle von Zweielektronenschritten dominiert ist, und somit Elementarreaktionen wie die oxidative Addition oder reduktive Eliminierung häufig beobachtet werden, haben die 3d-Übergangsmetalle der vierten Periode häufig stabile Oxidationszustände im Abstand von nur einem Elektron und favorisieren daher Einelektronen-Redoxreaktionen.^[12] Durch die Entwicklung geeigneter Liganden kann manchmal eine Reaktivität unedler Metalle erreicht werden, die die Reaktivität edler Metalle imitiert; in anderen Fällen können so gänzlich neue, einzigartige Reaktivitäten beobachtet und katalytisch nutzbar gemacht werden.^[13] Auf der anderen Seite kann die Tendenz unedler Übergangsmetalle, high-spin Komplexe zu bilden, ihre Charakterisierung erschweren: Für die Analyse diamagnetischer Komplexe alltägliche Methoden wie die NMR-Spektroskopie werden dadurch erheblich verkompliziert. Von den magnetischen Eigenschaften einer Probe unabhängige Methoden wie die Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an Einkristallen gewinnen so für die Charakterisierung paramagnetischer Komplexe von 3d-Metallen eine eminente Bedeutung.

Unter den 3d-Metallen genießt insbesondere Eisen besondere Aufmerksamkeit.^[14–24] Während die benachbarten Metalle Mangan, Cobalt, Nickel und Kupfer trotz größerer Vorkommen als bei Metallen der Platingruppe von der Europäischen Kommission als kritische Rohstoffe eingestuft werden,^[6] ist Eisen als vierthäufigstes Element der Erdkruste in weitverbreiteten Lagerstätten kostengünstig verfügbar.^[25] Darüber hinaus ist die prominente Rolle von Eisen in zahlreichen biologischen Prozessen ein Ausweis seiner grundsätzlich geringen Toxizität. In diesem hochaktiven Forschungsfeld konnten in den letzten Dekaden Eisenkatalysatoren für einige Reaktionsklassen entwickelt werden, die klassischerweise die Domäne der Platinmetallkatalysatoren sind: So beispielsweise für die Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen^[2,13,26–28] und C–C-Kreuzkupplungen.^[29–32]

Die Stabilität der untersuchten Komplexe ist sowohl in der Koordinationschemie also auch in der Anwendung in der Katalyse von großer Bedeutung. Wird mit hohem Aufwand ein Steuerligand entwickelt, der die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums optimiert, um eine bestimmte Reaktivität oder katalytische Aktivität zu erreichen, so muss die Stärke der koordinativen Bindung des Steuerliganden an das Metallzentrum im Ligandendesign stets mitgedacht werden. Die dreizähnigen Pincerliganden haben sich dabei als besonders mächtiges Werkzeug erwiesen.

Der Begriff des Pincerliganden wurde in den späten Achtzigerjahren durch von Zelewsky und van Koten geprägt^[33,34] und bezog sich in einer ursprünglichen, engeren Definition auf terdentate, meridional koordinierende, monoanionische Liganden mit einem zentralen anionischen und aromatischen Kohlenstoffdonor und zwei neutralen Amin- oder Phosphindonoren an den Seitenarmen. Übergangsmetallkomplexe dieser NCN- und PCP-Pincerliganden waren jeweils 1970 und 1976 von den Gruppen um van Koten und Shaw erstmals beschrieben worden und fielen unmittelbar durch ihre hohe Stabilität auf.^[35,36]

Im Lauf der Zeit wurde der Pincerbegriff auch auf Liganden mit anderen Donoratomen und anderer Ladungszahl ausgeweitet. So sind mittlerweile beispielsweise Pincerliganden mit zentralem Stickstoffdonor weit verbreitet, sei es als anionisches Amid^[37] oder als neutrales Pyridinderivat wie im Pyridindiiminliganden (PDI).^[38] Die definierende Eigenschaft des Pincerliganden bleibt seine terdentate, meridionale Koordinationsweise – unter dieser weitgefassten Definition wurden zahlreiche Komplexe und ihre Anwendung in der Katalyse beschrieben.^[39–47]

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe

Die Isolierung und Charakterisierung reaktiver Katalyseintermediate ist von großer Bedeutung für das mechanistische Verständnis einer katalytischen Reaktion. Aus diesem Verständnis kann eine zielgerichtete Entwicklung folgen, die nicht auf rein zufällige Entdeckungen angewiesen ist - sei es zur Optimierung einer bekannten katalytischen Reaktion entlang bestimmter Parameter im Labormaßstab, in der Übertragung auf einen industriellen Prozess oder in der Entwicklung vollkommen neuer Katalysen, deren Analogie zu bekannten Reaktivitäten nur aus besagtem mechanistischem Verständnis offenkundig wird. Doch auch losgelöst vom Bezug zu einer spezifischen katalytischen Anwendung ist die Untersuchung ungewöhnlicher, reaktiver Koordinationsverbindungen bedeutsam, fördert sie doch das allgemeine Verständnis der Reaktivität dieser Metalle, was schließlich einem ganzen Forschungsfeld als Grundlage weiterer, anwendungsnaher Entdeckungen dienen kann. Wird so erforscht, unter welchen Umständen Komplexe mit Metallen in ungewöhnlich niedrigen Oxidationszuständen stabil sind, so kann dieses Wissen später gänzlich unterschiedlichen Arbeitsfeldern, wie der Reduktionskatalyse, der Aktivierung kleiner Moleküle oder der C-H-Aktivierung zugutekommen.

2.1.1 T-förmig koordinierte Metall(I)-Komplexe

Übergangsmetallkomplexe mit einer Koordinationszahl von drei oder niedriger sind durchaus bekannt. Eine elektronische Stabilisierung dreifach koordinierter Komplexe ist dabei auf späte Übergangsmetalle, insbesondere geschlossenschalige Systeme mit einer d¹⁰-Elektronenkonfiguration beschränkt: Mit drei Liganden ergibt sich ein in planarer Geometrie bevorzugtes System mit 16 Valenzelektronen.^[48] Für frühere Übergangsmetalle bleibt zur Stabilisierung dreifach koordinierter Komplexe ein hoher sterischer Anspruch der Liganden: Dabei wurden insbesondere Amidliganden wie Bis(trimethylsilyl)amid häufig erfolgreich angewandt^[49,50] – ein frühes Beispiel ist der Tris[bis(trimethylsilyl)amido]eisen(II)komplex (I), der 1963 von

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe



Abbildung 2.1: Vier Beispiele dreifachkoordinierter Übergangsmetallkomplexe mit monodentaten, sterisch anspruchsvollen Liganden in unterschiedlichen Koordinationsgeometrien.

Bürger und Wannagat beschrieben wurde (siehe Abbildung 2.1).^[51] Der sterische Anspruch der Liganden verstärkt dabei noch die Tendenz zur Ausbildung einer trigonal-planaren Koordinationsgeometrie mit maximalem Abstand zwischen den Liganden. Die überwiegende Mehrheit der dreifach koordinierten Übergangsmetallkomplexe mit monodentaten Liganden hat daher eine trigonale Struktur, wobei das Metallzentrum mitunter aus der Ebene der Donoratome verzerrt ist zu einer trigonal-pyramidalen Struktur.^[49,52] Vier Beispiele für solche Komplexe sind in Abbildung 2.1 gezeigt. Hursthouse und Wilkinson beschrieben 1990 Trimesitylrhodium(III) (II),^[53] das exemplarisch für trigonal-pyramidale Komplexe stehen soll. Im Fall dieses Rhodiumkomplexes ist die Verzerrung aus der Planarität mit einer Winkelsumme um Rhodium von 314.0 ° relativ stark ausgeprägt. Die Autoren beobachteten Anzeichen für drei agostische Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und Protonen der aromatischen Methylgruppen, sodass sich eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie an Rhodium ergibt.

Deutlich ungewöhnlicher bei monodentaten Liganden ist die T-förmige Koordinationsgeometrie, die das von Wilkinson 1996 beschriebene Trimesitylnickelat(II) (III) zeigt. Die T-förmige Geometrie äußert sich in deutlich unterschiedlichen C-Ni-C-

Winkeln von 98.9, 101.9 und 159.2 ° und kann ähnlich zu II durch agostische Wechselwirkungen in einer quasi quadratisch-planaren Geometrie rationalisiert werden.^[54] Neben solchen agostischen Wechselwirkungen kann aber auch ein großer Unterschied zwischen dem sterischen Anspruch der Liganden bei einem heteroleptischen dreifachkoordinierten Komplex zu einer verzerrt T-förmigen Geometrie führen: Deng *et al.* beschrieben 2015 einen Eisen(I)komplex IV mit zwei sterisch anspruchsvollen Carbenliganden und einem kleineren Tetrahydrofuranliganden.^[55,56] Aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen den Carbenliganden zeigt der Komplex einen C–Fe–C-Winkel von 162.9 ° und nimmt damit ebenfalls eine verzerrt T-förmige Geometrie an.

Eine solche sterische Abschirmung ermöglicht es zwar, Übergangsmetallkomplexe mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen und -geometrien zu stabilisieren und auf ihre elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Ein Zugang zu neuartiger Reaktivität oder katalytischer Aktivität ist bei derart abgeschirmten Komplexen allerdings weniger zu erwarten – eben jene Stabilisierung, die den Zugang zu den Komplexen ermöglicht hat, unterdrückt nun weitere Reaktionen. Wird allerdings eine T-förmige Koordinationsgeometrie durch einen geeigneten Pincerliganden erzwungen, so kann die sterische Abschirmung durch die Substitution an den Seitenarmen des Liganden an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Die T-förmige Geometrie stellt nun einen Übergangsmetallkomplex mit ungesättigtem Charakter (solange es sich nicht um ein d¹⁰-Metallzentrum handelt)^{*i*} und zugleich einer frei zugänglichen und wohldefinierten Koordinationsstelle bereit.^[57] Die Untersuchung entsprechender niedervalenter Komplexe mit einem Pincerliganden und einer T-förmigen Koordinationsgeometrie verspricht so ein besseres Verständnis insbesondere der Reduktionskatalyse.

ⁱ Um eine Vergleichbarkeit der vorgestellten Komplexe hinsichtlich eines ungesättigten und "metalloradikalischen" Charakters zu gewährleisten, soll dieses Kapitel im Folgenden auf monovalente Komplexe der 3d-Metalle bis zur zehnten Gruppe beschränkt sein, die zahlreichen Kupfer(I)komplexe also nicht behandeln.

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe

Einer der ersten solchen T-förmigen Komplexe eines monovalenten Übergangsmetalls mit einem Pincerliganden wurde 2006 von der Gruppe um Caulton präsentiert (siehe Abbildung 2.2). Der high-spin Cobalt(I)komplex Va mit einem offenkettigen PNP-Liganden wurde durch Reduktion eines entsprechenden Cobalt(II)chloridokomplexes mit Magnesiumpulver oder Alkyllithiumverbindungen erhalten.^[58,59] Reine σ -Donorliganden koordinierten nicht an den Komplex. Unter einer entsprechenden Atmosphäre band Va aber Distickstoff reversibel und Kohlenstoffmonoxid irreversibel, und bildete jeweils einen quadratisch-planaren low-spin Komplex; die Umsetzung mit Diwasserstoff ergab ebenfalls reversibel einen Cobalt(III)dihydridokomplex. Die analogen T-förmigen Eisen- und Nickelkomplexe wurden 2008 ebenfalls beschrieben: Der Eisenkomplex Vb bildete mit Kohlenstoffmonoxid einen stabilen, quadratisch-pyramidalen Dicarbonylkomplex, der Nickelkomplex Vc bildete einen instabilen, verzerrt quadratisch-planaren Monocarbonylkomplex.^[60] Va und Vc zeigten jeweils die für 3d-Metalle erwartete Tendenz zu Einelektronenoxidationen und wurden mit geeigneten Oxidationsmitteln wie Benzylchlorid oder Iod zu den Metall(II)halogenidokomplexen umgesetzt. Mit einem Überschuss des Oxidationsmittels oder einem stärkeren Oxidationsmittel zeigte sich allerdings eine Tendenz zur Oxidation des Liganden unter Dissoziation



Abbildung 2.2: Beispiele T-förmiger Metall(I)komplexe mit Pincerliganden.

einer Phosphangruppe oder Erweiterung des metallacylischen Strukturmotivs im Komplex.^[61–65] Dies dürfte neben der Oxidationslabilität der Phosphangruppen auch an der hohen Flexibilität des offenkettigen Ligandenrückgrats liegen.

2014 beschrieb die Gruppe um Gade einen T-förmigen Nickel(I)komplex VI, der einen Pincerkomplex mit deutlich rigiderem, ungesättigtem Rückgrat beinhaltet.^[66] Bei der Umsetzung eines entsprechenden Nickel(II)halogenidokomplexes mit Lithiumtriethylborhydrid, Silanen oder Boranen entstand ein Nickel(II)hydridokomplex, der im Gleichgewicht mit dem T-förmigen Komplex VI stand. Letzterer band Kohlenstoffmonoxid reversibel zu einem Monocarbonylkomplex.^[67] Bei Umsetzung mit Halogenaromaten und -alkanen entstanden in einer bimolekularen oxidativen Addition die Nickel(II)halogenido- und -alkyl- oder arylkomplexe, was auch in asymmetrischen, katalytischen Hydrodefluorierungen eingesetzt wurde.^[66,68,69]

Ähnlich rigide ist das acridanbasierte Ligandenrückgrat im Nickel(I)komplex **VII**, der von Lee *et al.* 2017 publiziert wurde.^[70] Der T-förmige Komplex wurde aus dem entsprechenden Nickel(II)chloridokomplex durch Reduktion mit Natriumnaphthalid dargestellt. Mit reinen σ -Donorliganden wie Ethern und Aminen wurde keine Koordination beobachtet, während Pyridin reversibel, Trimethylphosphan und Kohlenstoffmonoxid irreversibel an das Metallzentrum koordinierten. Passend zu einem metalloradikalischen Charakter von **VII** wurden bei Umsetzung mit Diwasserstoff, Alkoholen, Diphenyldisulfid, Methyliodid, Hydrazin und sogar Acetonitril die H–H-, C–O-, S–S-, C–I-, N–N- und C–C-Bindung homolytisch gespalten, wobei jeweils Nickel(II)komplexe entstanden.

Wurde ein Cobalt(II)bromidokomplex mit dem gleichen acridanbasierten Liganden unter einer Stickstoffatmosphäre mit Kaliumgraphit umgesetzt, entstand allerdings kein T-förmiger Cobalt(I)komplex, sondern ein quadratisch-planarer, zweikerniger, distickstoffverbrückter Komplex VIII (siehe Abbildung 2.3).^[71] Beim Entgasen einer Lösung von VIII wurde Distickstoff freigesetzt und die Entstehung eines T-förmige Cobaltkomplexes postuliert; dieser konnte allerdings nicht strukturell charakterisiert oder anderweitig zweifelsfrei identifiziert werden. Wurde

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe



Abbildung 2.3: Beispiele von Pincerkomplexen, deren T-förmiger Charakter durch Dimerisierung oder Koordination von Distickstoff maskiert ist.

der Distickstoffkomplex **VIII** nach dem Entgasen mit Kohlenstoffmonoxid oder Trimethylphosphin umgesetzt, entstanden entsprechende monomere, quadratischplanare Adduktkomplexe. Bei Reaktion mit Diwasserstoff wurde die H–H-Bindung homolytisch gespalten und es entstand ein Cobalt(II)hydridokomplex. Aufgrund dieser Reaktivität kann der strukturell charakterisierte Komplex **VIII** als maskierter T-förmiger Komplex bezeichnet werden.

Strukturell besser untersucht ist ein Cobalt(I)komplex der Gruppe um Mindiola.^[72] Wurde ein Cobalt(II)chloridokomplex mit dem Pincerliganden mit *tert*-Butyllithium in einer Stickstoffatmosphäre reduziert, entstand der dimere, distickstoffverbrückte Komplex IXa, ähnlich zu dem von Lee beschriebenen System. IXa stand im Gleichgewicht mit einer stickstofffreien Spezies IXb, die auch direkt bei Reduktion des Cobaltchloridokomplexes in einer Argonatmosphäre entstand. Das flexible Ligandenrückgrat ermöglichte bei IXb eine Stabilisierung des Systems durch Dimerisierung, wobei der dreizähnige Ligand nun verbrückend koordinierte. Dennoch reagierte IXb als Synthon eines T-förmigen Komplexes und bildete bei Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid einen monomeren Dicarbonylkomplex und mit Triphenylphosphan einen ebenfalls monomeren Phosphankomplex.^[72,73] Ein zu

IXb analoger maskierter Nickel(I)komplex wurde ebenfalls beschrieben; auch dieser zeigte das erwartete metalloradikalische Verhalten und spaltete unter Bildung von Nickel(II)komplexen beispielsweise homolytisch Bindungen in Biscatecholatodiboron, Diphenyldisulfid, Diphenyldiselenid und Diwasserstoff.^[74] Neben den durch einen verbrückenden Distickstoffliganden maskierten Komplexen **VIII** und **IXa** wurden auch T-förmige Cobalt(I)- und Eisen(I)komplexe beschrieben, die durch die Koordination eines terminalen Distickstoffliganden maskiert werden.^[75–85]

Eine ganze Reihe unmaskierter, "nackter" T-förmiger Komplexe mit reaktiven, monovalenten 3d-Metallen wurde mit einem carbazolbasierten PNP-Pincerliganden der Gruppe um Gade beschrieben (siehe Abbildung 2.4).^[86] Der Nickel(I)komplex **Xa** wurde durch Reduktion des Nickel(II)chloridokomplexes mit Kaliumgraphit erhalten. Er reagierte unter homolytischer Bindungsspaltung mit Diphenyldisulfid und Methyliodid, aber selbst starke π -Akzeptorliganden wie Kohlenstoffmonoxid koordinierten nur reversibel an das Metallzentrum.^[87] Ein analoger Cobalt(I)komplex **Xb** entstand bei der Reduktion des Cobalt(II)chloridokomplexes mit Natriumtriethylborhydrid oder Natriumamalgam; wie **Xa** reagierte der Cobaltkomplex mit Diphenyldisulfid und bildete mit Kohlenstoffmonoxid (irreversibel) einen Monocarbonylkomplex.^[88] Der Chrom(I)komplex **Xd** wurde durch Reduktion des Iodidokomplexes mit Natrium-Blei erhalten. Auch hier wurde radikalartige Reaktivität in der C–C-Bindungsspaltung von konjugierten Dialkinen beobachtet.^[89]



Abbildung 2.4: T-förmige Komplexe einwertiger 3d-Metalle mit Gades carbazolbasiertem Pincerliganden.

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe



Schema 2.1: Synthese von Eisen(I)komplexen mit Gades carbazolbasiertem Pincerliganden.

Während bei der Reaktion des Cobaltchloridokomplexes mit Natriumtriethylborhydrid aus der unerwarteten Identifikation des T-förmigen Reaktionsproduktes **Xb** auf einen instabilen intermediären Hydridokomplex geschlossen wurde,^[88] waren entsprechende Eisen(II)hydridokomplexe stabil.^[90,91] Wurde der Eisen(II)chloridokomplex **XI** aber direkt und nicht über den Umweg eines Hydridokomplexes reduziert, so entstanden die in Schema 2.1 gezeigten Eisen(I)komplexe. Unter einer Argonatmosphäre entstand mit Magnesium der T-förmige Komplex **Xc**,^[92] während Nishibayashi *et al.* bei der Reduktion mit Kaliumgraphit unter einer Stickstoffatmosphäre den durch verbrückende Koordination von Distickstoff maskierten Komplex **Xe** erhielten.^[93]

Die Reaktivität des T-förmigen Eisen(I)komplexe **X**c ist in Schema 2.2 dargestellt: Während reine σ -Donorliganden wie Tetrahydrofuran und Triethylamin nicht an **X**c koordinierten,^[92] bildete sich mit Kohlenstoffmonoxid der Dicarbonylkomplex **XIIa**.^[94] Dieser war vakuumstabil; wurde der Dicarbonylkomplex aber mit einem Äquivalent des T-förmigen Komplexe **X**c umgesetzt, entstand der quadratischplanare Monocarbonylkomplex **XIIb**. Mit Phenylacetylen bildete sich ein *side-on* koordinierter Adduktkomplex; erst nach längerem Heizen entstand teilweise ein *end-on* koordinierter Alkinylkomplex. Mit Epoxiden, Trimethylphosphansulfid und Trimethylphosphanselenid konnten die jeweiligen chalcogenidverbrückten



Schema 2.2: Reaktivität des T-förmigen Eisen(1)komplexes mit Gades carbazolbasiertem Pincerliganden.

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe



Schema 2.3: Synthese eines T-förmigen Nickel(I)komplexes mit Gades boxmi-Liganden.

zweikernigen Eisen(II)komplexe XIII hergestellt werden, die eine deutliche antiferromagnetische Kopplung der Eisenzentren zeigten.^[92,94]

Mit dem 2011 von Gade *et al.* entwickelten Bisoxazolinylisoindolatoliganden boxmi^[95] wurde ebenfalls ein T-förmiger Nickel(I)komplex beschrieben (siehe Schema 2.3).^[96,97] Durch Umsetzung des Nickel(II)chloridokomplexes mit Natriumtriethylborhydrid entstand der Hydridokomplex XIV, der mit dem T-förmigen Komplex XV im Gleichgewicht stand. Für XV wurde eine reversible Koordination von Kohlenstoffmonoxid und die homolytische Bindungsspaltung von Diphenyldisulfid und Bis(trimethylsilyl)peroxid beschrieben.

Ebenfalls in der Gruppe um Gade wurde der Cobalt(II)alkylkomplex des boxmi-Liganden XVI (siehe Schema 2.4) als Präkatalysator in der Hydroborierung von terminalen Alkinen eingesetzt.^[98] Beim Versuch, einen als aktive Spezies vermuteten Cobalt(II)hydridokomplex zu isolieren, wurde ein maskierter T-förmiger Komplex XVII erhalten. Bei der Umsetzung des Cobalt(II)neosylkomplexes (Neosyl = Trimethylsilylmethyl, Ns) mit Pinakolboran (HBPin) wurde die Entstehung des Neosylboronats nachgewiesen, sodass aus stöchiometrischen Überlegungen der Hydridokomplex als Koppelprodukt folgt; dieser konnte allerdings nie direkt beobachtet werden, da er sich unter formaler Abspaltung von Diwasserstoff zum Cobalt(I)komplex XVII zersetzte. Wurde dieselbe Reduktion in Gegenwart von 1-Phenyl-1-propin durchgeführt, konnte allerdings der Vinylkomplex als Produkt


Schema 2.4: Synthese eines maskierten T-förmigen Cobalt(ı)komplexes mit Gades boxmi-Liganden aus dem Alkylkomplex (Ns = Neosyl, Trimethylsilylmethyl) über einen vermuteten Hydridokomplex.

einer Insertion des Alkins in die Co–H-Bindung isoliert und die Existenz des Hydridokomplexes als instabiles Intermediat so indirekt gestützt werden.

Der Cobalt(I)komplex XVII zeigte eine ungewöhnliche Stabilisierung: Eine Koordination von Distickstoff zur koordinativen Absättigung trat nicht auf, und eine Dimerisierung unter Ligandumlagerung wie bei Mindiolas Cobaltkomplex IXb (Abbildung 2.3) ist aufgrund des rigiden Ligandenrückgrats bei XVII nicht möglich. Stattdessen dimerisiert der Komplex durch eine Koordination des Metallzentrums an eine C–C-Doppelbindung im Rückgrat eines zweiten boxmi-Cobaltfragments. Die Autoren beschreiben einen *high-spin* Komplex mit einer moderaten antiferromagnetischen Kopplung im Festkörper und in Lösung mit einer Kopplungskonstante von $J_{AFC} = -54 \text{ cm}^{-1}$. NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variierter Temperatur zeigten ein Koaleszenzverhalten: 32 Signale bei niedriger Temperatur, passend zu einem Dimer mit reduzierter Symmetrie, verringerten sich zu 8 Signalen bei erhöhter Temperatur, was für ein Vorliegen als höhersymmetrisches Monomer spricht. Der T-förmige Cobalt(I)komplex XVII liegt also in Lösung bei tiefer Temperatur als maskiertes Dimer, bei höherer Temperatur überwiegend als T-förmiges Monomer vor.^[98]

Der Komplex zeigte dementsprechend auch wie in Schema 2.5 dargestellt eine für T-förmige Cobalt(I)komplexe typische Reaktivität.^[99] Reine σ -Donorliganden

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe



Schema 2.5: Reaktivität des maskierten T-förmigen Cobalt(I)komplexes XVII.

wie Ether und Amine koordinierten nicht an **XVII**. Bei Umsetzung mit Trimethylphosphan entstand der verzerrt tetraedrische *high-spin* Adduktkomplex **XVIII**, in einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre wurde der quadratisch-planare *low-spin* Monocarbonylkomplex **XIX** gebildet. Die Autoren führten den unterschiedlichen Spinzustand dieser Addukte primär auf geometrische Einschränkungen durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch der π -Akzeptorliganden zurück. Mit oxidativen Reagenzien wie Iod, Dialkyl- und Disilylperoxiden sowie Diphenyldisulfid wurde auch hier homolytische Bindungsspaltung zu den entsprechenden verzerrt tetraedrischen *high-spin* Cobalt(II)komplexen beobachtet.

2.1.2 Komplexe von Eisen in der Oxidationszahl +1

Während aufgrund ihrer höheren Stabilität Eisenkomplexe mit dem Metall in den Oxidationszahlen +11, +111 und ± 0 mit Abstand am häufigsten sind,^[100] wurden in den letzten Jahren zahlreiche monovalente Eisenkomplexe beschrieben. Die

Kombination eines selbst im *low-spin* Zustand offenschaligen Charakters mit einem für π -Rückbindung vielversprechenden Elektronenreichtum ermöglichte in der Aktivierung kleiner Moleküle, insbesondere in der Stickstofffixierung, vielfach herausragende Ergebnisse. Es wurde bereits erwähnt, dass einige Eisen(I)komplexe mit Pincerliganden in einer durch Koordination von Distickstoff maskierten T-förmigen Geometrie vorliegen – der naheliegende Versuch, den solcherart koordinierten Distickstoff zu reduzieren, war in mehreren Fällen erfolgreich. Die Gruppe um Nishibayashi erreichte mit verschiedenen PNP- und PCP-Eisen(I)komplexen bei der Reduktion von Distickstoff mit Kaliumgraphit und Brookharts Säure ([H(OEt₂)₂]BAr^F₄) die Freisetzung von bis zu 23 Äquivalenten Ammoniak bezogen auf Eisen.^[81,83,85,93] Auch mit monovalenten Eisenkomplexen mit lokaler C_3 -Symmetrie, beispielsweise mit Skorpionatliganden, wurden Untersuchungen zur Distickstoffixierung durchgeführt.^[101–113]

Eine gesonderte Erwähnung verdient der β -Diketiminatoligand (nacnac), mit dem insbesondere die Gruppe um Holland umfangreiche Untersuchungen niedervalenter Eisenkomplexe durchgeführt hat.^[114–118] In Schema 2.6 ist die Synthese eines solchen dreifach koordinierten, distickstoffstabilisierten Komplexes **XX** aus dem Eisen(II)chloridokomplex dargestellt.^[119,120] Interessanterweise ist die Koordination von Distickstoff offenbar essentiell zur Dehalogenierung: Wurde die Reduktion des Eisen(II)chloridokomplexes mit Kaliumgraphit unter einer Argonatmosphäre durchgeführt, entstand der metastabile Eisen(I)komplex **XXI**, der weiterhin eine Koordination des Chloridoliganden zeigte. Durch Zusatz eines Kronenethers konnte ein stabiler Komplex erhalten und strukturell charakterisiert werden; das Produkt zeigte mit einem Fe–Cl-Abstand von 2.235 Å (im Vergleich zu 2.172 Å im entsprechenden Eisen(II)chloridokomplex)^[121] ebenso eine Koordination des Chloridanions. Eine Koordination des verwendeten Lösungsmittels Tetrahydrofuran war offenbar nicht begünstigt, und andere Möglichkeiten zur Stabilisierung der koordinativ hochgradig ungesättigten Verbindung **XXI** wie im letzten Kapitel diskutiert waren

2.1 Niedervalente 3d-Metallkomplexe



Schema 2.6: Synthese eines distickstoffstabilisierten dreifach koordinierten Eisen(I)komplexes XX mit dem β -Diketiminatoliganden.

ebenso wenig zugänglich. Wurde **XXI** aber mit Stickstoff versetzt, entstand auch aus dieser Eisen(I)spezies unmittelbar der distickstoffstabilisierte Komplex **XX**.^[120]

Dieser dreifach koordinierte Komplex zeigte in vielerlei Hinsicht eine ähnliche Reaktivität wie die im letzten Kapitel beschriebenen (maskierten) T-förmigen Eisen(I)komplexe. Nur wenn die Sterik dies zuließ, tendierte der stärker ungesättigte Komplex **XX** dazu, von angebotenen Liganden in größerer Anzahl koordiniert zu werden (siehe Schema 2.7). Während Tetrahydrofuran als reiner σ -Donorligand wie bereits erwähnt nicht an **XX** koordinierte,^[119] entstand mit zwei Äquivalenten Pyridin der zweikernige, distickstoffverbrückte Adduktkomplex **XXIII**.^[119] Im Gegensatz dazu bildete sich mit einer überstöchiometrischen Menge an 4-*tert*-Butylpyridin unter Verdrängung des Distickstoffliganden der monomere Dipyridinkomplex **XXIII**.^[122] Die Pyridinliganden zeigten dabei nichtunschuldiges Verhalten: Eine Beschreibung als Eisen(II)zentrum mit radikalanionischem Pyridinliganden wurde gestützt durch die Reaktivität des entsprechenden Komplexes mit unsubsti-



Schema 2.7: Reaktivität des dreifach koordinierten Eisen(ı)distickstoffkomplexes XX.

tuierten Pyridinliganden – dieser rekombinierte mit Trityl in *para*-Position und dimerisierte in dessen Abwesenheit.

Andere Liganden mit π -Akzeptorverhalten konnten Distickstoff als Liganden ebenfalls verdrängen: Mit Benzol entstand ein koordinativ abgesättiger η^6 -Benzolkomplex mit 17 Valenzelektronen; mit Triphenylphosphan vermutlich aus sterischen Gründen ein dreifachkoordinierter monomerer Adduktkomplex mit lediglich 13 Valenzelektronen.^[120] Mit Phenylacetylen bildete sich ebenfalls ein Adduktkomplex, der trotz einer durch π -Rückbindung signifikant geweiteten C–C- Bindung und verkleinertem C–C–C-Winkel als Eisen(I)alkinkomplex identifiziert wurde.^[123] Wie für einen Starkfeldliganden mit geringem sterischen Anspruch zu erwarten, bildete sich mit Kohlenstoffmonoxid der quadratisch-pyramidale Tricarbonylkomplex mit 17 Valenzelektronen.^[120] Pivalonitril koordinierte interessanterweise in zwei verschiedenen Koordinationsmodi an **XX**.^[124] Eine *side-on* an das Eisenzentrum koordinierende Moleküleinheit zeigte signifikante π -Rückbindung mit einer aufgeweiteten C–N-Bindung und einem verringerten C–C–N-Winkel, während eine zweite, *end-on* koordinierende Moleküleinheit kaum verzerrt und nur relativ schwach an das Metallzentrum gebunden war. So wurde in Lösung NMR-spektroskopisch ein Gleichgewicht zwischen dem Mononitril- und dem Dinitrilkomplex beobachtet. Schließlich wurde bei der Reaktion von **XX** mit elementarem Schwefel der sulfidoverbrückte zweikernige Eisen(II)komplex **XXV** erhalten, der analog zu Komplex **XIIIb** mit Gades PNP-Pincerliganden eine deutliche antiferromagnetische Kopplung zeigte.^[125]

Aus einer deutlichen Aufweitung der N–N-Bindungslänge im Distickstoffkomplex **XX** und einer durch Resonanz-Raman-Spektroskopie bestimmten reduzierten Frequenz der N–N-Streckschwingung wird aber auch die Aktivierung des Distickstoffs durch π -Rückbindung vom elektronenreichen, koordinativ ungesättigten Eisenzentrum deutlich.^[119] Die Bindung konnte weiter aktiviert werden, indem der Komplex formal zu Eisen(0) reduziert wurde; da Alkalikationen in räumlicher Nähe zur Distickstoffeinheit von den Arylgruppen des nacnac-Liganden koordiniert wurden, hatte das verwendete Reduktionsmittel einen signifikanten Einfluss auf die Aktivierung der N–N-Bindung.^[120,126,127] Dies führte 2020 ebenfalls zur Beschreibung eines katalytischen Systems zur Distickstoffaktivierung, wobei ausgehend vom Eisen(1)benzolkomplex **XXIV** mit elementarem Natrium und Trimethylsilylbromid knapp zwei Äquivalente Tris(trimethylsilyl)amin freigesetzt wurden. In einer parallel verlaufenden C–H-Aktivierung wurde außerdem Bis(trimethylsilyl)anilin aus Benzol generiert.^[128]

2.2 Reduktion von Nitrilen

Die Reduktion von Nitrilen stellt einen wichtigen synthetischen Zugang zu primären Aminen dar.^[129,130] Mit Metall- und Borhydriden als Reduktionsmittel ist diese Reaktion seit langem bekannt;^[131–133] auch die Hydrierung mit späten Übergangsmetallkatalysatoren ist etabliert.^[129,134–141] Diese Strategien sind allerdings wenig selektiv in Bezug auf die Reduktion anderer funktioneller Gruppen und die Entstehung sekundärer und tertiärer Amine als Nebenprodukte im Fall der Hydrierung. Die Hydrierung als atomökonomischste Methode erfordert zudem oft hohe Drücke und Temperaturen und teure Edelmetallkatalysatoren, sowie die Zugabe großer Mengen Ammoniak zur Steuerung der Selektivität. Die Hydroborierung oder Hydrosilylierung dagegen ermöglicht mit geeigneten Katalysatoren eine hochselektive Reduktion von Nitrilen mit vergleichsweise stabilen Reagenzien unter milden Bedingungen.^[142–146]

2.2.1 Hydroborierung von Nitrilen

Diboran und besser handhabbare BH₃-Addukte wie Boran–Dimethylsulfid reduzieren Nitrile bereitwillig auch ohne Katalysator zu den Aminen.^[147,148] Organoborane wie Disiamylboran oder 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN), die beispielsweise Alkene noch spontan hydroborieren,^[149] reagieren mit Nitrilen ohne Katalysator nur sehr langsam.^[150–152] Nöth führte 1985 die Verwendung des durch Heteroatome stabilisierten Catecholborans (HBCat, Schema 2.8) in der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen ein und erreichte eine zur unkatalysierten Reaktion orthogonale Chemoselektivität.^[153] Das nahe verwandte, auch bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart von Nukleophilen stabile Pinakolboran (HBPin) ersetzte bald Catecholboran als vorherrschendes Hydroborierungsreagenz in der metallkatalysierten Hydroborierung von Alkenen.^[154–158]

Auch in der Reduktion von Nitrilen wurden diese stabilen Borane, die der Aktivierung durch einen Katalysator bedürfen und so eine selektive Reduktion der Nitrilgruppe gegenüber anderen funktionellen Gruppen versprechen, bald eingesetzt. In Schema 2.8 ist die Hydroborierung von Nitrilen allgemein dargestellt: Es entsteht grundsätzlich das Diborylamin **XXVI**, ein als Intermediat anzunehmendes



Schema 2.8: Doppelte Hydroborierung von Nitrilen zu den Borylaminen **XXVI** und eine Auswahl der in der Literatur beschriebenen Übergangsmetallkatalysatoren.

Borylimin konnte nur in einem Fall bei der Reduktion mit dem sterisch anspruchsvollen 9-BBN isoliert werden.^[159]

Als erstes System zur katalytischen Hydroborierung von Nitrilen wurde 2012 der Molybdänkomplex **XXVII** von Nikonov beschrieben.^[160] Bei der stöchiometrischen Umsetzung mit Nitrilen wurde das Produkt einer Insertion in die Mo–H-Bindung isoliert, was auch den ersten Schritt des postulierten Katalysezyklus' darstellt. Anschließend wurde eine σ -Metathese mit Catecholboran angenommen, wobei eine N–B-Bindung geknüpft und die Mo–H-Einheit regeneriert wird.

Ab dem Jahr 2015 folgten dann zahlreiche weitere Nitrilhydroborierungen mit Übergangsmetallkatalysatoren der fünften und sechsten Periode,^[161–164] hauptsächlich mit Ruthenium,^[159,165–167] sowie Seltenerdmetallen.^[168,169] Auch mit Hauptgruppenmetallkatalysatoren^[170–186] und metallfreien Organokatalysatoren^[187–192] wurde die Hydroborierung von Nitrilen beschrieben, wobei auch einfache Nukleophile in einigen Fällen die Aktivität von Pinakolboran erhöhten.^[193–196] Eine hohe Temperatur war in diesen Fällen meist dennoch nötig.

Die Gruppe um Fout setzte 2017 den in Schema 2.8 gezeigten, maskierten T-förmigen Cobalt(I)komplex **XXVIII** in der Hydroborierung ein, der sogar Epoxidund Ketogruppen in den Nitrilsubstraten ohne Reduktion tolerierte.^[197] Im selben Jahr wurde der Ferratkomplex **XXX** mit zwei Indiumtrichlorideinheiten beschrieben; Nakazawa *et al.* postulierten, dass eine dissoziierte Indiumspezies als Hydridüberträger im Katalysezyklus wirkt.^[198]

Für den Mangan(II)hydridokomplex **XXIX** mit dem nacnac-Liganden führten die Gruppen um Baik und Trovitch eine detaillierte theoretische Untersuchung des Mechanismus der Nitrilhydroborierung durch.^[199] Der postulierte Mechanismus ist in Schema 2.9 zusammenfassend dargestellt: Zunächst koordiniert das Nitril endständig an den monomeren Manganhydridokomplex. Es folgt eine Insertion des Nitrils in die Mn–H-Bindung. Bei Koordination von Pinakolboran wurde zunächst eine κ*O*-Mn-gebundene Struktur gefunden, die zu einer κ*H*-gebundenen Struktur umlagert. Durch σ-Metathese entsteht der Boryliminoligand und die Mn–H-Einheit



Schema 2.9: Mechanismushypothese einer mangankatalysierten Nitrilhydroborierung durch Baik und Trovitch über eine σ -Metathese mit Pinakolboran.

wird regeneriert. Eine analoge Wiederholung der Sequenz und Freisetzung des Diborylamins schließt den Katalysezyklus, bei dem die Insertionsschritte in die Mn–H-Bindung jeweils die höchsten Aktivierungsbarrieren aufwiesen.

Zwei reine Eisenkomplexe wurden als Katalysatoren in der Hydroborierung von Nitrilen eingesetzt. Neben dem formalen Eisen(0)komplex XXXI der Gruppe um Findlater^[200] (Schema 2.8) beschrieben Komuro und Hashimoto 2024 die Nitrilhydroborierung katalysiert durch den Eisen(11)tricarbonylkomplex XXXII und postulierten einen Reaktionsmechanismus.^[201] Bei der stöchiometrischen Umsetzung des Präkatalysators XXXII mit Nitrilen unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe konnte ein Addukt des Eisen(0)komplexes XXXIII mit einem dritten Carbonylliganden (siehe Schema 2.10) isoliert werden.

Daraufhin postulierten die Autoren den in Schema 2.10 dargestellten Mechanismus: Im Zuge der Katalysatoraktivierung wird durch Bestrahlung ein Carbonylli-



Schema 2.10: Mechanismushypothese einer eisenkatalysierten Nitrilhydroborierung durch Komuro und Hashimoto über eine oxidative Addition von Pinakolboran.

gand dissoziiert. Ein Äquivalent des Nitrils insertiert zunächst in die Fe–H-Bindung und anschließend in die Fe–Si-Bindung, wobei die aktive Spezies, der Eisen(0)-π-Komplex **XXXIII** entsteht. Ohne eine genauere Betrachtung der Reihenfolge wurde nun eine Koordination eines weiteren Nitrilmoleküls und oxidative Addition von Pinakolboran zu einem Eisen(II)borylhydridokomplex postuliert. Es folgt wie im von Baik und Trovitch beschriebenen Fall eine Insertion des Nitrilliganden in die Fe–H-Bindung zum Iminkomplex. Eine erneute oxidative Addition von Pinakolboran, Imininsertion und Produktdissoziation regeneriert die aktive Spezies **XXXIII**. Weitere in der Nitrilhydroborierung aktive Katalysatoren wurden basierend auf den 3d-Metallen Titan,^[202–204] Mangan,^[205–207] Cobalt,^[208–213] Nickel^[214–216] und Zink^[217–221] beschrieben. Soweit mechanistische Studien durchgeführt wurden, weisen die postulierten Mechanismen hier und bei den oben erwähnten Katalysatoren der vierten und fünften Übergangsmetallreihe erwartungsgemäß Parallelen auf. Eine Insertion des Nitrils in eine Metall–Hydrid-Bindung wird mit wenigen Ausnahmen^[207,222] in den meisten Fällen beschrieben. Mehrere Alternativen gibt es bei der Aktivierung des Borans – neben der oben erwähnten σ -Metathese direkt zum Metallhydrid und Borylimin oder der oxidativen Addition zum Borylhydridokomplex wurde mit geeigneten Liganden auch häufig eine Metall-Ligand-Kooperativität beschrieben.

2.2.2 Weitere Funktionalisierung von Diborylaminen

Die bei der Hydroborierung von Nitrilen entstehenden Diborylamine **XXVI** sind hydrolyseempfindlich und damit in der Regel nicht luftstabil. Häufig werden die Produkte der Nitrilreduktion daher nicht als Diborylamin isoliert, sondern mit Chlorwasserstoff in Diethylether protolysiert und als Ammoniumchloride isoliert und charakterisiert. Aus diesen können durch Deprotonierung die freien Amine dargestellt und beispielsweise zur weiteren Synthese verwendet werden.

Mit der steigenden Anzahl an Publikationen zur Nitrilhydroborierung wurden jedoch zunehmend auch Möglichkeiten beschrieben, Diborylamine ohne Zwischenschritte wie freie Amine zu funktionalisieren. Auch wenn die Reaktionsführung als Eintopfreaktion, wie in diesen Fällen beschrieben, sich nicht immer umstandslos auf andere Hydroborierungsmethoden übertragen lässt, sind die Einbußen bei dieser Übertragung in der Regel gering: Selbst wenn der zur Hydroborierung verwendete Katalysator die Reagenzien zur Folgefunktionalisierung nicht toleriert, sollten doch in den meisten Fällen nur Nebenprodukte in der Größenordnung der Katalysatorladung entstehen, also wenigen Prozent der Stoffmenge.

In Schema 2.11 ist eine Auswahl dieser Diborylamin-Funktionalisierungen gezeigt. Neben der erwähnten Protolyse zu Ammoniumhydrochloriden wurden in mehreren Fällen durch Umsetzung des Rohprodukts **XXVI** mit Carbonsäuren bei



Schema 2.11: Funktionalisierungen von Diborylaminen XXVI, die in Eintopfreaktionen realisiert wurden.

120 °C Amide erhalten;^[163,191,210] mit Aldehyden entstanden bereits bei 50 °C asymmetrische Imine.^[161,211] Durch erneute Zugabe von Pinakolboran und Tropylium-Tetrafluoroborat, dem Katalysator der Nitrilhydroborierung, konnte sowohl aus dem Amid, als auch aus dem Imin das asymmetrische sekundäre Amin dargestellt werden.^[188]

Mai und Nguyen beschrieben 2023 sogar die oxidative Kupplung des Diborylamins mit Schwefel als Oxidationsmittel zum "symmetrischen" Imin bei 110 °C.^[196] In der selben Veröffentlichung wurden außerdem eine Reihe von Umsetzungen von **XXVI** beschrieben, die für freie, primäre Amine typisch sind. So wurden beispielsweise Pyrrole wie bei der Paal-Knorr-Pyrrolsynthese mit 1,4-Diketonen hergestellt und 2,6-Diphenylpyridine analog zu einer erst 2016 beschriebenen Reaktion mit Benzaldehyd, Trifluormethansulfonsäure (TfOH) und Wasser synthetisiert.^[223]

Ebenso in Analogie zu freien Aminen wurden Diborylamine nach Art einer Buchwald-Hartwig-Kopplung mit Arylbromiden, Base, Bis(dibenzylidenaceton)palladium und Phosphanliganden zu Diarylaminen umgesetzt.^[159,196] Schließlich setzte die Paradiesgruppe Diborylamine in einer Hydroaminierung mit einem Phenylpropiolat und katalytischen Mengen Ethanol und Base zum 3-Aminoacrylat um.^[192]

2.2.3 Selektive Reduktion von Dinitrilen

Die Monofunktionalisierung oder Desymmetrisierung eines difunktionalen Substrats stellt häufig eine große Herausforderung in der Synthesechemie dar.^[224] Wird ein Substrat mit zwei chemisch äquivalenten funktionalen Gruppen mit einer äquimolaren Menge Reagenz zur Umsetzung einer der beiden Gruppen versetzt, so entsteht in der Regel ein statistisches Gemisch von Edukt, einfach und zweifach funktionalisiertem Produkt.

Bei einigen Substraten führt die Umsetzung einer Gruppe zu einer veränderten Reaktivität der anderen, ehemals äquivalenten Gruppe: Die Monoester von Dicarbonsäuren sind beispielsweise aus den zyklischen Carbonsäureanhydriden einfach zugänglich, da die Ringöffnung die Reaktivität der zweiten Carbonsäuregruppe herabsetzt.^[225] Lässt die Kettenlänge der Disäure eine Zyklisierung nicht zu, gelingt manchmal eine selektive Monoverseifung des entsprechenden Diesters durch Löslichkeitseffekte: Durch Mizellbildung in wässrigem Medium ist die unreagierte Estergruppe schlechter zugänglich für die anorganische Base.^[226] Eine stabile Bindung des Produkts an eine Oberfläche kann einen ähnlichen Effekt zeigen.^[227]

Enzymatische Reaktionen stellen in einigen Fällen effektive Werkzeuge zur Desymmetrisierung von difunktionalen Substraten dar. Hier besteht sogar die Möglichkeit, prochirale Substrate enantioselektiv zu monofunktionalisieren; allerdings müssen enzym- oder biokatalysierte Reaktionen grundsätzlich in wässriger Lösung stattfinden. Substrate müssen daher eine gewisse Wasserlöslichkeit zeigen, und die Substratspezifität von Enzymen schränkt die Übertragbarkeit einer Methode auf verwandte Substrate ein. Da enzymatische Reaktionen häufig nicht mechanistisch aufgeklärt sind, ist das Verhalten eines Systems auch bei einer geringen Variation des Substrats oft schwer vorhersagbar.^[224,225,227]

In der Desymmetrisierung von Dinitrilen wurden vor allem Monohydrolysen zu Nitrilamiden bschrieben.^[228–230] So sind etwa einige Beispiele der asymmetrischen enzymatischen Monohydrolyse von Glutarodinitrilderivaten bekannt.^[231–236] Die selektive Reduktion einer Nitrilgruppe eines Dinitrils wurde dagegen bisher deutlich seltener beschrieben. Lediglich die Hydrierung von Adipodinitril im technischen Maßstab wurde bisher umfassend erforscht: 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin sind wichtige Grundstoffe für die technische Synthese von Nylon 6 beziehungsweise Nylon 66.^[134]

Die meisten technischen Verfahren zur Synthese von 6-Aminocapronitril aus Adipodinitril brechen die Hydrierung deutlich vor einem vollständigen Umsatz ab und erhalten so ein Gemisch aus dem Edukt, 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin. Der hohe Durchsatz der großtechnischen Verfahren und die kommerzielle Verwertbarkeit des Nebenprodukts Hexamethylendiamin rechtfertigen die aufwendige Trennung des Produktgemischs.^[134] Eine Ausnahme stellt das in Schema 2.12 gezeigte System von Chatterjee und Kawanami dar: Katalysiert durch Rhodium auf Aluminiumoxid wurden bei der selektiven Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril und Terephthalodinitril zu *para*-Aminobenzonitril Ausbeuten von 97 % und 96 % erhalten.^[237]

In drei Fällen konnte ein Dinitril selektiv zu einem Aminonitril hydroboriert werden (Schema 2.12). Durch Zugabe der stöchiometrisch nötigen Menge von



Schema 2.12: Selektive reduktive Desymmetrisierungen von Dinitrilen zu Nitrilaminen, die in der Literatur beschrieben wurden.

zwei Äquivalenten Pinakolboran konnten Esteruelas *et al.* mit einem Osmiumhydridokomplex Succinodinitril zu 4-(Diboryl)aminobutyronitril in einer Ausbeute von 99% reduzieren^[162] und Szymczak *et al.* erhielten mit einem Ruthenium-Pincerkomplex als Katalysator nach Hydrolyse (*para*-Cyano)benzylammoniumchlorid in 89% Ausbeute.^[165] Die Gruppe um Sau und Panda beschrieb die unkatalysierte Hydroborierung mit Amidophosphinboranen und isolierte (*ortho*-Cyano)benzylammoniumchlorid in einer Ausbeute von 82%, auch hier durch die Zugabe der stöchiometrisch nötigen Menge des Hydroborierungsmittels.^[238]

Alle drei Reaktionen waren allerdings nur Teil einer Studie zur Hydroborierung von Mononitrilen und wurden nicht weiter untersucht. Erst vor kurzem führten Lin und Huang eine umfangreiche Studie zur enantioselektiven Reduktion von prochiralen Malodinitrilen durch (siehe Schema 2.12).^[239] Dabei wurden zahlreiche, in α -Position unterschiedlich kohlenstoffsubstituierte Malodinitrile zu den chiralen 3-Aminopropionitrilen reduziert und anschließend mit Benzoylchlorid oder Di-*tert*-butyldicarbonat zu den Nitrilamiden oder Nitrilcarbamaten umgesetzt. Mit einem chiralen Bisoxazolinliganden mit weit ausladenden Substitenten und Cobalt(II)bromid als Katalysator in einem genau austarierten Lösungsmittelgemisch von 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran und Trifluorethanol wurden Ausbeuten von zumeist 70–80 % und hervorragende Enantiomerenüberschüsse von 85–96 % *ee* erreicht.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

3 Synthese eines achiralen boxmi-Liganden

Der in dieser Arbeit verwendete Bis(oxazolinylmethyliden)isoindolinato-Ligand (boxmi 1) wurde in der Vergangenheit in Form verschiedener Derivate verwendet, die sich in ihrer Substitution im Rückgrat des Liganden sowie an den Stereozentren der Oxazolingruppen unterscheiden.^[95] Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch, wie diese Substitution durch zwei dem Ligandennamen vorangestellte Exponenten in der Form (R/S)-^{R,R'}boxmiH in dieser Arbeit bezeichnet wird. Nach den Stereodeskriptoren gibt dabei der erste Exponent immer die Rückgratsubstitution an, der zweite Exponent die Substitution an den Oxazolingruppen. Da die verwendeten boxmi-Liganden immer zumindest C₂-Symmetrie aufweisen, die beiden Stereozentren eines chiralen boxmi-Liganden also den gleichen Chiralitätssinn haben, wird im Fol-



Abbildung 3.1: Bezeichnung der in dieser Arbeit verwendeten, literaturbekannten Derivate des boxmi-Liganden.

3 Synthese eines achiralen boxmi-Liganden

genden aus Gründen der Übersichtlichkeit grundsätzlich nur ein Stereodeskriptor für boxmi-Liganden angegeben.

In den Arbeiten der vergangenen Jahre zur Koordinationschemie des boxmi-Liganden wurde wiederholt beobachtet, dass Komplexe des Liganden nur geringe Tendenz zeigen, Einkristalle zu bilden. Aufgrund des Paramagnetismus der untersuchten 3d-Metallkomplexe liefert allerdings NMR-Spektroskopie oft nur sehr begrenzt strukturelle Informationen, und weitere Analysemethoden werden durch die hohe Empfindlichkeit der Komplexe gegenüber Sauerstoff erschwert. Die Gewinnung von Einkristallen zur Bestimmung der Molekülstruktur durch Röntgenbeugung ist also von eminenter Bedeutung um die Reaktionsprodukte komplexchemischer Experimente an 3d-Metallkomplexen zweifelsfrei identifizieren zu können. Diese Problematik äußert sich auch in der Tatsache, dass sich die überwiegende Mehrheit der Publikationen unter Verwendung des boxmi-Liganden auf dessen katalytische Anwendung fokussiert.

Als eine mögliche Ursache für die schlechten Kristallisationseigenschaften von Komplexen des boxmi-Liganden wurde seine chirale Molekülgestalt identifiziert. Zwei Strategien kommen in Frage, um dieses Problem zu umgehen: Die Verwendung eines racemischen Gemischs des chiralen Liganden und die Synthese eines achiralen boxmi-Derivats. Wie aus der Syntheseroute der bekannten boxmi-Derivate in Schema 3.1 ersichtlich, wird die Substitution der chiralen Zentren in den Oxazolingruppen durch den im zweiten Schritt verwendeten Aminoalkohol bestimmt. Da beide chiralen Zentren in einem Reaktionsschritt eingeführt werden, lässt sich eine *meso*-Form des Liganden mittels der etablierten Route nicht herstellen – die Verwendung eines racemischen Gemischs des Aminoalkohols würde zu einem Diastereomerengemisch von (R,R)-, (R,S)- und (S,S)-Isomer führen.

Die Synthese des einfachsten achiralen boxmi-Derivats, komplett ohne Substituenten an den Oxazolingruppen und ausgehend von 2-Aminoethanol, war nicht erfolgreich. Das entsprechende Amid 3 konnte zwar massenspektrometrisch nachgewiesen werden, eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produktgemischs



Schema 3.1: Syntheseroute zum Protioliganden boxmiH (1) entsprechend der Literatur.^[95]

war allerdings nicht möglich. Da darüber hinaus Zweifel an der Stabilität eines derart ungeschützten Oxazolinliganden bestanden, wurde stattdessen die Synthese eines insgesamt vierfach methylierten Derivats ausgehend von 2-Amino-2-me-thylpropanol weiter verfolgt. Es zeigte sich hier, dass die Amidierung des Esters **2** analog zu den bekannten boxmi-Derivaten in der Schmelze in Gegenwart von Natriumhydrid möglich war: Das achirale Amid **3d** wurde in einer Ausbeute von 42 % isoliert. Die darauf folgende Zyklisierung wurde mit einer von der Literatursynthese leicht abweichenden Methode durchgeführt: Anstelle der Appel-artigen Reaktion mit Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff wurde das Fluorierungsreagenz Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) verwendet. Diese Methode wurde zuvor bereits zur Synthese der boxmi-analogen sauerstoff- beziehungsweise schwefelhaltigen Oxazolinliganden boxman und boxmene etabliert.^[240] Die Vorteile dieser Variante sind deutlich geringere Lösungsmittelmengen und eine vereinfachte Aufarbeitung sowie die Vermeidung des krebserregenden Tetrachlorkohlenstoffs.

3 Synthese eines achiralen boxmi-Liganden

Der neuartige achirale Protioligand ^{H,Me₂}boxmiH **(1d)** wurde so im letzten Syntheseschritt in einer Ausbeute von 58 % isoliert. Schema 3.2 zeigt die Syntheseroute zusammengefasst. Darüber hinaus konnten zur röntgenkristallographischen Analyse geeignete Einkristalle von **1d** erhalten werden (siehe Anhang, Abbildung A.1). Die Identität der Verbindung konnte so zweifelsfrei nachgewiesen werden.



Schema 3.2: Synthese des neuartigen achiralen Protioliganden H,Me_2 boxmiH (1d). DAST = Diethylaminoschwefeltrifluorid.

4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13

Um die verbesserten Kristallisationseigenschaften von Komplexen eines racemischen Gemischs des boxmi-Liganden sowie von Komplexen des achiralen Liganden ^{H,Me₂}boxmi zu testen, wurde eine Reihe diamagnetischer Komplexe dargestellt. Durch die vereinfachte NMR-spektroskopische Analyse und die geringere Empfindlichkeit der Komplexe gegenüber Sauerstoff sollten weitere Störfaktoren ausgeschlossen werden.

4.1 Komplexe von Metallen der Borgruppe

Zunächst wurden ausgehend von einfachen Metallchloriden von Elementen der Borgruppe die boxmi-Chloridokomplexe als racemisches Gemisch hergestellt. Dazu wurde ein racemisches Gemisch des Protioliganden zunächst mit Lithiumdiisopropylamid deprotoniert und anschließend mit einer Lösung des Metallhalogenids in Tetrahydrofuran oder Toluol versetzt und über Nacht gerührt. In Schema 4.1 ist die Reaktion dargestellt. Die Ausbeuten der gelben Feststoffe betrugen nach Umkristallisation 57–84 %.

Es zeigte sich, dass die Verwendung eines racemischen Ligandengemischs zumindest für den isopropylsubstituierten Liganden ^{H,*i*Pr}boxmi die Gewinnung von Einkristallen für die Strukturanalyse deutlich vereinfachte. Von allen dargestellten ^{H,*i*Pr}boxmi-Komplexen der Borgruppe konnten geeignete Einkristalle erhalten

4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13



Schema 4.1: Synthese von Aluminium-, Gallium- und Indiumchloridokomplexen mit racemischen Gemischen verschiedener boxmi-Liganden.

werden. Lediglich für den Galliumchloridokomplex **5a** gelang dies aus dem enantiomerenreinen Komplex, alle anderen Einkristalle wurden aus einem racemischen Gemisch erhalten. Der phenylsubstituierte Ligand war dem isopropylsubstituierten in dieser Hinsicht deutlich unterlegen: Trotz wiederholter Versuche konnten von Komplexen von ^{H,Ph}boxmi in den meisten Fällen keine Einkristalle gewonnen werden.

In Abbildung 4.1 und 4.2 sind die Molekülstrukturen der Chloridokomplexe (±)-[Al(^{H,*i*Pr}boxmi)Cl₂] (4a) und (*S*)-[Ga(^{H,*i*Pr}boxmi)Cl₂] (5a) im Festkörper abgebildet. Beide zeigen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung mit der erwarteten meridionalen Koordination des boxmi-Liganden. Für den Aluminiumkomplex 4a liegt der Winkel zwischen den Oxazolindonoren und dem Zentralatom N_{Ox}-Al-N_{Ox} bei 178.7 °und die Winkel zwischen dem Imiddonor, dem Zentralatomen und den Chloridoliganden N_{Im}-Al-Cl bei jeweils 120.4 °. Der Geometrieindex τ_5 beträgt entsprechend der trigonal-bipyramidalen Geometrie $\tau_5 = 0.97$.^[241] Die Bindungslänge zwischen Zentralatom und Imiddonor N_{Im}-Al beträgt 1.923 Å.

Beim Galliumchloridokomplex 5a muss mit $\tau_5 = 0.91$ auch von einer trigonalbipyramidalen Struktur gesprochen werden. Allerdings ist der Abstand N_{Im}–Ga

4.1 Komplexe von Metallen der Borgruppe



Abbildung 4.1: Molekülstruktur des Aluminiumchloridokomplexes (\pm) -[Al(^{H,Pr}boxmi)Cl₂] (4a) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Gezeigt ist ein Molekül; der gemessene Einkristall enthält ein racemisches Gemisch beider Enantiomere.



Abbildung 4.2: Molekülstruktur des Galliumchloridokomplexes (*S*)-[Ga(^{H,*i*Pr}boxmi)Cl₂] (**5a**) (links) und des Galliumiodidokomplexes (\pm)-[Ga(^{H,*i*Pr}boxmi)I₂] (**7**) (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Links ist ein Molekül von eineinhalb kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt; rechts ist ein Molekül gezeigt, wobei der Kristall ein racemisches Gemisch beider Enantiomere enthält.

4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13



Schema 4.2: Synthese des Galliumiodidokomplexes (\pm) -[Ga $(^{H,iPr}boxmi)I_2$] (7) aus dem Chloridokomplex 5a.

mit 1.966 Å etwas größer und entsprechend der Winkel N_{Ox}–Ga–N_{Ox} mit 176.6 $^{\circ}$ etwas spitzer. Die Winkel N_{Im}–Ga–Cl liegen im Bereich von 119.7–124.5 $^{\circ}$.

Ausgehend von (±)-5a konnte mit Iodtrimethylsilan auch der Galliumiodidokomplex (±)-[Ga(^{H,iPr}boxmi)I₂] (7) wie in Schema 4.2 gezeigt in quantitativer Ausbeute dargestellt und anschließend kristallisiert werden. In Abbildung 4.2 ist die Mole-külstruktur im Festkörper gezeigt; auch hier ist die Koordinationsgeometrie mit $\tau_5 = 0.91$ klar trigonal-bipyramidal. Der Winkel N_{Ox}-Ga-N_{Ox} beträgt 175.7°, die Winkel N_{Im}-Ga-I 121.2° und 119.2°, der Abstand N_{Im}-Ga 1.952 Å.

Neben dem in Schema 4.1 gezeigten Indiumchloridokomplex **6a** wurde auch der Indiumiodidokomplex (\pm) -[In(^{H,iPr}boxmi)I₂] **(8)** aus Indium(III)iodid mit Lithiumdiisopropylamid und einem racemischen Gemisch des Liganden in einer Ausbeute von 49 % hergestellt. Der Indiumiodidokomplex konnte ebenso analog zum Galliumiodidokomplex 7 mit Iodtrimethylsilan aus dem Chloridokomplex **6a** erhalten werden. Von beiden isopropylsubstituierten Indiumkomplexen **6a** und **8** konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle dargestellt werden; in Abbildung 4.3 sind die Molekülstrukturen im Festkörper gezeigt. Auffällig ist dabei die im Gegensatz zu den analogen Aluminium- und Galliumkomplexen quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie.

4.1 Komplexe von Metallen der Borgruppe



Abbildung 4.3: Molekülstruktur des Indiumchloridokomplexes (\pm) -[In(^{H,*i*Pr}boxmi)Cl₂] **(6a)** (links) und des Indiumiodidokomplexes (\pm) -[In(^{H,*i*Pr}boxmi)I₂] **(8)** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Gezeigt ist jeweils ein Molekül; die gemessenen Einkristalle enthalten in beiden Fällen ein racemisches Gemisch beider Enantiomere.

Für den Chloridokomplex **6a** beträgt der Geometrieindex $\tau_5 = 0.20$. Die Winkel N_{Im}–In–Cl sind mit 146.9° und 107.1° deutlich verschieden. Passend zum etwas spitzeren Winkel N_{Ox}–In–N_{Ox} von 158.7° ist der Abstand N_{Im}–In mit 2.177 Å erweitert gegenüber den Gallium- und Aluminiumkomplexen. Die Struktur des Iodidokomplexes **8** ist mit einem Geometrieindex von $\tau_5 = 0.17$ etwas weniger verzerrt quadratisch-pyramidal. Die Winkel N_{Im}–In–I betragen 147.8° und 104.9°. Der Winkel N_{Ox}–In–N_{Ox} beträgt 158.0°, der Abstand N_{Im}–In 2.185 Å.

Im Gegensatz zu den leichteren Metallen der Gruppe konnte vom Indiumchloridokomplex auch das phenylsubstituierte Derivat (\pm) -[In(^{H,Ph}boxmi)Cl₂(thf)] **(6b)** als racemisches Gemisch kristalliert werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Unerwarteterweise zeigte sich bei der Strukturanalyse die Koordination eines Tetrahydrofuranmoleküls an das Indiumzentrum zu einer insgesamt oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Dies steht im Gegensatz zu den 4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13



Abbildung 4.4: Molekülstruktur des Indiumchloridokomplexes (\pm) -[In(^{H,Ph}boxmi)Cl₂(thf)] (**6b**) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Gezeigt ist ein Molekül; der gemessene Einkristall enthält ein racemisches Gemisch beider Enantiomere.

isopropylsubstituierten Indiumkomplexen **6a** und **8**, die ebenfalls aus einer Lösung in Tetrahydrofuran auskristallisiert wurden. Obwohl **6a** und **8** eine Präferenz zur quadratisch-pyramidalen Geometrie über die trigonal-bipyramidale Geometrie der Aluminium- und Galliumkomplexe zeigen, bleibt die freie Koordinationsstelle in Gegenwart von Tetrahydrofuran dort unbesetzt.

Die Struktur des phenylsubstituierten Komplexes **6b** ist weniger vom idealen Koordinationspolyeder verzerrt als die von **6a** und **8**: Der Winkel N_{Ox}–In–N_{Ox} beträgt 165.5°, die Winkel zwischen benachbarten Liganden liegen im Bereich von 80.7° bis 103.0°, der Abstand N_{Im}–In beträgt 2.195 Å.

Aus dem kommerziell erhältlichen Thallium(III)trifluoracetat konnten durch Reaktion mit dem boxmi-Protioliganden Thallium(III)komplexe in sehr guten Aus-

4.1 Komplexe von Metallen der Borgruppe



Schema 4.3: Synthese der Thallium(III)trifluoracetatokomplexe (\pm) -[Tl(^{H,/Pr}boxmi)(O₂CCF₃)₂] (9a) und [Tl(^{H,Me₂}boxmi)(O₂CCF₃)₂] (9d) aus Thallium(III)trifluoracetat.

beuten dargestellt werden. Eine zusätzliche Base war dabei nicht notwendig, wie in Schema 4.3 gezeigt. Hier wurde auch erstmals der neue achirale Protioligand ^{H,Me₂}boxmiH **(1d)** eingesetzt; sowohl vom isopropylsubstituierten als auch vom achiralen, dimethylsubstituierten Derivat des Thallium(III)komplexes konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. In Abbildung 4.5 sind die Molekülstrukturen im Festkörper dargestellt.

Es zeigt sich in beiden Fällen eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie. Für (±)-[Tl(^{H,iPr}boxmi) (CO₂CF₃)₂] (9a) betragen die Winkel N_{Ox} – Tl–N_{Ox} für die drei kristallographisch unabhängigen Moleküle 171.1° bis 174.5°. Die Winkel N_{Ox}–Tl–Äquatorialdonor reichen von 82.2° bis 106.6°, die Trifluoracetatoliganden liegen also mit Tl–O_{D/D}-Abständen von 2.286 Å bis 2.688 Å beide in der Äquatorialebene des Komplexes. Die Winkel zwischen Imiddonor und benachbartem Sauerstoffdonor N_{Im}–Tl–O_D betragen 86.7° bis 97.4°, die Abstände N_{Im}–Tl liegen bei 2.193 Å bis 2.202 Å.

Für den achiralen Thallium(III)komplex **9d** betragen für die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle die Winkel N_{Ox} -Tl- N_{Ox} 174.4° und 175.0°. Hier liegen die Trifluoracetatoliganden mit Winkeln N_{Ox} -Tl-Äquatorialdonor von 85.4° bis 94.4° mit geringerer Verzerrung in der Äquatorialebene, was durch den gleich-

4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13



Abbildung 4.5: Molekülstruktur der Thallium(III)(trifluoracetato)komplexe (\pm)-[Tl(^{H,*i*Pr}boxmi) (CO₂CF₃)₂] (**9a**) (links) und [Tl(^{H,Me₂}boxmi)(CO₂CF₃)₂] (**9d**) (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoff- und Fluoratome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Links ist eines von drei kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt; der Kristall enthält ein racemisches Gemisch beider Enantiomere. Rechts ist eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt.

mäßigeren sterischen Anspruch des achiralen Liganden im Vergleich zum chiralen isopropylsubstituierten Liganden erklärt werden kann. Im Gegensatz zu **9a** sind die Abstände Tl–O_D mit 2.604 Å bis 2.816 Å signifikant länger als die Abstände Tl–O_D[,] mit 2.255 Å bis 2.295 Å. Die Winkel N_{Im}–Tl–O_D sind mit 79.2 ° bis 88.5 ° etwas kleiner als beim isopropylsubstituierten Derivat **9a**, die Abstände N_{Im}–Tl mit 2.179 Å und 2.180 Å etwas kürzer.

Durch Umsetzung des mit Lithiumdiisopropylamid deprotonierten Protioliganden mit Thallium(I)fluorid konnten Thallium(I)komplexe mit verschiedenen Derivaten des boxmi-Liganden dargestellt werden (Schema 4.4). Im Gegensatz zu den Komplexen der dreiwertigen Metalle der Borgruppe waren diese Thallium(I)komplexe nicht gelb bis orangefarben, sondern tiefrot. Die Ausbeuten lagen zwischen 32 % und 56 %.

4.1 Komplexe von Metallen der Borgruppe



Schema 4.4: Synthese verschiedener Thallium(I)komplexe mit Thallium(I)fluorid und Lithiumdiisopropylamid.

Von den isopropyl- und dimethylsubstituierten Derivaten (±)-[Tl(^{H,iPr}boxmi)] (10a) und [Tl(^{H,Me₂}boxmi)] (10d) konnten zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden; die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Von einer idealen T-förmigen Koordinationsgeometrie sind beide Komplexe verzerrt, indem vermutlich aus sterischen Gründen das Thalliumzentrum aus der Ebene der Donoratome heraus verschoben ist. Dementsprechend beträgt der Winkel N_{Ox}–Tl–N_{Ox} für 10a nur 115.5 ° und der Abstand N_{Im}–Tl ist mit 2.463 Å recht groß. Für den achiralen Komplex 10d ist das Thalliumzentrum eher in der Ebene der Donoratome aus der Koordinationstasche des Liganden heraus verschoben. Dies zeigt sich in einem größeren Winkel N_{Ox}–Tl–N_{Ox} von 137.3 ° und einem größeren Abstand N_{Im}–Tl von 2.559 Å und spiegelt den stärker nach vorne gerichteten sterischen Anspruch der Methylgruppen im Gegensatz zu den Isopropylgruppen bei 10e wider.

Die Synthese eines analogen Indium(I)komplexes wurde ebenfalls getestet. Bei der Umsetzung des deprotonierten Liganden mit Indium(I)chlorid oder Indium(I)iodid wurde allerdings nur die Disproportionierung zu metallischem Indium und Indium(III)halogenidokomplexen des boxmi-Liganden beobachtet. Die Reaktion des Indium(III)komplexes mit Reduktionsmitteln wie Kaliumgraphit oder Magnesium

4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13



Abbildung 4.6: Molekülstruktur der Thallium(ı)komplexe (\pm) -[Tl(^{H,iPr}boxmi)] **(10a)** (links) und [Tl(^{H,Me₂}boxmi)] **(10d)** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Links ist ein Molekül gezeigt; der Kristall enthält ein racemisches Gemisch beider Enantiomere.

verlief unselektiv. Auch der Versuch, den Thallium(I)komplex 10a beispielsweise mit [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol zu oxidieren, führte zur Zersetzung des Komplexes unter Freisetzung des Protioliganden ^{H,iPr}boxmiH.

4.2 Diamagnetische Münzmetallkomplexe

Neben den beschriebenen Thallium(I)komplexen **10a** und **10d** wurden auch diamagnetische Metall(I)komplexe von Münzmetallen dargestellt, um einen strukturellen Vergleich zum analogen Thalliumkomplex und zu den bereits bekannten Nickelund Cobaltkomplexen des boxmi-Liganden zu ermöglichen.

Dazu wurden die kommerziell erhältlichen einwertigen Acetate von Kupfer und Silber jeweils mit einem racemischen Gemisch der Protioliganden versetzt. Wie in Schema 4.5 dargestellt, war kein Basenzusatz nötig, um die Münzmetall(I)komplexe in guten Ausbeuten zu isolieren. Im Falle des Silbers war dabei der Reaktionsansatz möglichst vor Licht zu schützen, da sonst die Bildung eines Silberspiegels beobachtet wurde.

4.2 Diamagnetische Münzmetallkomplexe



Schema 4.5: Synthese verschiedener Kupfer(I)- und Silber(I)komplexe aus den Acetaten

Sowohl vom isopropylsubstituierten boxmi-Kupferkomplex **11a** als auch vom phenylsubstituierten Komplex **11b** konnten Einkristalle gewonnen werden; in Abbildung 4.7 sind die Molekülstrukturen im Festkörper dargestellt. Beide Komplexe zeigen eine T-förmige Koordinationsgeometrie am Metallzentrum. Bei (\pm) -[Cu(^{H,iPr}boxmi)] beträgt der Winkel N_{Ox}-Cu-N_{Ox} 171.1° und der Abstand



Abbildung 4.7: Molekülstruktur der Kupferkomplexe (\pm) -[Cu(^{H,iPr}boxmi)] **(11a)** (links) und (\pm) -[Cu(^{H,Ph}boxmi)] **(11b)** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Es ist jeweils ein Molekül gezeigt; die Kristalle enthalten in beiden Fällen ein racemisches Gemisch beider Enantiomere.

4 Boxmi-Komplexe von Metallen der Gruppen 11 und 13



Abbildung 4.8: Molekülstruktur des Silberkomplexes (\pm) -[Ag(^{H,*i*Pr}boxmi)] **(12a)** im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Es ist ein Molekül gezeigt; der Kristall enthält ein racemisches Gemisch beider Enantiomere.

 N_{Im} -Cu 2.009 Å, bei (±)-[Cu(^{H,Ph}boxmi)] sind die Werte mit 170.9 ° und 2.002 Å beinahe identisch. NMR-spektroskopisch zeigte sich der Diamagnetismus der d¹⁰-Komplexe.

In Abbildung 4.8 ist die Molekülstruktur von (±)-[Ag(^{H,*i*Pr}boxmi)] (12a) im Festkörper dargestellt. Der Komplex weist wie die analogen Kupferkomplexe 11 eine T-förmige Koordinationsgeometrie auf. Wie aufgrund des größeren Ionenradius zu erwarten, ist der Abstand N_{Im}–Ag im Gegensatz zu den Kupferkomplexen mit 2.274 Å etwas erweitert. Der Winkel N_{Ox}–Cu–N_{Ox} beträgt 170.0 °.

Insgesamt erwiesen sich beide Strategien für bessere Kristallisationseigenschaften der boxmi-Komplexe als erfolgreich: In den Fällen, in denen ein Komplex des achiralen Liganden ^{H,Me₂}boxmi hergestellt wurde, konnten auch zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Bei Verwendung eines racemischen Gemischs konnten für alle untersuchten Komplexe des Liganden ^{H,iPr}boxmi sowie für einige Komplexe von ^{H,Ph}boxmi Einkristalle erhalten werden. Dies stellt einen erheblichen Fortschritt zu den vorherigen Erfahrungen mit enantiomerenreinen Komplexen chiraler boxmi-Liganden dar.

5 Ein T-förmiger, monovalenter boxmi-Eisenkomplex

In Kapitel 2.1.1 wurde beschrieben, wie Blasius bei stöchiometrischen Untersuchungen zur cobaltkatalysierten Hydroborierung von Alkinen einen Cobalt(I)komplex erhielt.^[98] Bei der Umsetzung des Präkatalysators, eines Cobalt(II)alkylkomplexes des boxmi-Liganden, mit einem Überschuss des Reduktionsmittels Pinakolboran (HBPin) entstand anstelle eines erwarteten Cobalt(II)hydridokomplexes der durch Dimerisierung stabilisierte Cobalt(I)komplex **XVII**.

Bei der Umsetzung des analogen Eisen(II)alkylkomplexes des boxmi-Liganden mit Pinakolboran wurde ein Eisen(I)komplex vergleichbarer, ebenfalls durch Dimerisierung stabilisierter Struktur erhalten.^[242] Die genauere Untersuchung der chemisch-physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität dieses Komplexes ist nun Teil der vorliegenden Arbeit. Dabei wurden auch die neu entwickelten Strategien zur besseren Kristallisation von Komplexen des boxmi-Liganden angewendet, namentlich der Einsatz racemischer Ligandengemische und des neu synthetisierten, achiralen boxmi-Liganden.

Um im Folgenden eine übersichtliche und doch eindeutige Benennung der in Verbindungen enthaltenen Enantiomere des boxmi-Liganden zu gewährleisten, werden Koordinationsdimere, deren zwei Ligandeneinheiten vier Stereozentren desselben Chiralitätssinns (*S*) enthalten, mit dem Stereodeskriptor (*S*,*S*) bezeichnet. Wie zuvor in dieser Arbeit werden die vier Stereozentren aufgrund der C_2 -Symmetrie des Liganden durch einen Stereodeskriptor pro Ligandeneinheit ausreichend charakteri-
siert. Koordinationsdimere, die intramolekular zwei verschiedene Enantiomere des Liganden enthalten, werden mit (*rac*) bezeichnet. Monomere Strukturen und Koordinationsdimere, die beide Enantiomere in einem äquimolaren Verhältnis, aber ohne koordinative Bindung zwischen den Enantiomeren enthalten, werden weiterhin mit (\pm) bezeichnet.

5.1 Synthese und Charakterisierung

Wurden zu einer Lösung des Eisen(II)alkylkomplexes [Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] (13) (Ns = Neosyl, Trimethylsilylmethyl) in Diethylether bei einer Temperatur von -40 °C fünf Äquivalente Pinakolboran gegeben und die Reaktionsmischung direkt mit Pentan überschichtet, so entsteanden innerhalb weniger Tage im Tiefkühlschrank schwarze, kugelförmige Kristalle aus der Mutterlauge. Blasius konnte für den homochiralen Komplex (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14a) Einkristalle erhalten und durch Röntgenbeugungsanalyse das entstandene Produkt als Eisen(I)komplex identifizieren.



Schema 5.1: Synthese verschiedener Eisen(I)komplexe mit dem boxmi-Liganden aus entsprechenden Eisen(II)alkylkomplexen. Der homochirale Komplex **14a** wurde von Blasius zuerst beschrieben.^[242]

5.1 Synthese und Charakterisierung

In Schema 5.1 ist diese Reaktion dargestellt. Dabei kann der Alkylkomplex **13** auch *in situ* aus dem boxmi-Liganden und [FeNs₂(tmeda)] **(15)** generiert werden. Analog zu dieser Reaktion konnten nun durch Einsatz des racemischen Ligandengemischs ebenso die racemische Form des Eisen(I)komplexes **14b** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Auch mit dem achiralen Liganden ^{H,Me₂}boxmi konnte der entsprechende Komplex **14c** in guter Ausbeute dargestellt werden.

Abbildung 5.1 zeigt die Molekülstruktur des homochiralen Komplexes (S,S)- $[Fe(^{H,iPr}boxmi)]_2$ (14a) im Festkörper. Der Eisen(1)komplex bildet Dimere, wobei ein Eisenzentrum neben den drei Stickstoffdonoren des boxmi-Liganden noch an eine C–C-Doppelbindung im Ligandenrückgrat eines zweiten Eisen-boxmi-Fragments koordiniert. Die Koordinationsgeometrie am Eisenatom kann am ehesten als verzerrte Sägebockstruktur beschrieben werden, wobei das Eisenzentrum durch die Koordination der C–C-Doppelbindung aus der T-förmigen Umgebung des boxmi-



Abbildung 5.1: Molekülstruktur des von Blasius zuerst beschriebenen Eisen(1)komplexes (S,S)-[Fe(^{H,/Pr}boxmi)]₂ (14a) im Festkörper.^[242] Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Liganden verzerrt wird. Der Geometrieindex τ'_4 beträgt 0.72.^[243] Die Winkel zu den Oxazolindonoren N_{Ox} -Fe- N_{Ox} betragen 139.0 ° und 132.2 °, die Winkel zwischen Imid- und Oxazolindonoren N_{Im} -Fe- N_{Ox} liegen im Bereich von 88.7 ° bis 90.7 °. Die Winkel zwischen den Stickstoffdonoren und dem Centroiden der koordinierenden C-C-Doppelbindung liegen zwischen 107.3 ° und 117.7 °. Die Abstände zwischen den formal neutralen Oxazolindonoren und dem Eisenzentrum N_{Ox} -Fe sind mit 2.037–2.089 Å erwartungsgemäß etwas länger als die Abstände zwischen den formal anionischen Imiddonoren und Eisen N_{Im} -Fe mit 2.004 Å und 2.013 Å. Die Abstände der Centroide der koordinierenden C-C-Doppelbindung zu den Eisenzentren betragen 2.099 Å und 2.116 Å. Die koordinierenden Doppelbindungen C_{II}^3 - C_{II}^4 sind mit 1.419 Å und 1.424 Å etwas länger als die nicht koordinierenden Bindungen C_{II}^1 - C_{II}^2



Abbildung 5.2: Molekülstruktur des racemischen Eisen(I)komplexes (rac)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (**14b**) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen der Elementarzelle gezeigt.

mit 1.392 Å und 1.397 Å, was die Stabilisierung des elektronenreichen Eisenzentrums durch π -Rückbindung veranschaulicht.

Abbildung 5.2 zeigt die Molekülstruktur des racemischen Eisen(I)komplexes (*rac*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14b). Im gemessenen Kristall besteht jedes Dimer aus Eisen-boxmi-Fragmenten von entgegengesetztem Chiralitätssinn. Die Koordinationsgeometrie ist sehr ähnlich zum homochiralen Dimer 14a mit einem Geometrieindex von $\tau'_4 = 0.74$. Alle oben genannten Winkel und Abstände von 14a stimmen im Rahmen der Schwankungen zwischen chemisch, aber nicht kristallographisch äquivalenten Atomgruppen mit den entsprechenden Maßen bei 14b überein.

Dasselbe gilt für den achiralen Eisen(I)komplex 14c, dessen Molekülstruktur im Festkörper in Abbildung 5.3 gezeigt ist. Der Geometrieindex ist mit $\tau'_4 = 0.79$ etwas näher an einer tetraedrischen Geometrie; sonst stimmen die Maße weitgehend mit den analogen Komplexen 14a und 14b überein. Lediglich der Winkel N_{Ox}-Fe-N_{Ox}



Abbildung 5.3: Molekülstruktur des achiralen Eisen(1)komplexes [Fe(^{H,Me2}boxmi)]₂ (14c) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

ist mit 127.024° etwas spitzer, und der Abstand zwischen den Eisenzentren und den Centroiden der koordinierenden C–C-Doppelbindungen mit 2.066 Å etwas kürzer. Durch die stärkere π -Rückbindung sind die koordinierenden C–C-Bindungen mit einem Abstand C_{μ^3} – C_{μ^4} von 1.428 Å ebenfalls etwas kürzer.

Die UV/Vis-Spektren der Eisen(I)komplexe (siehe Anhang, Abbildung A.2) zeigen nahezu identische Banden bis in den nahen Infrarotbereich bei Wellenlängen von etwa 1140 nm. Neben der geringen Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der Komplexe von der Ligandsubstitution fiel die hohe Empfindlichkeit der Komplexe auf: Während sie als Feststoff in der Glovebox unbeschränkte Haltbarkeit zeigen, und auch in Lösung bei ausreichend hoher Konzentration keine allmähliche Zersetzung auftritt (solange das Gefäß absolut luftdicht ist), reagieren die Komplexe bei ausreichender Verdünnung offenbar instantan mit einer Verunreinigung des Lösungsmittels. Trotz gründlichster Trocknung und Aufreinigung der Lösungsmittel Toluol und Tetrahydrofuran durch Trocknen über Kaliumspiegel, Destillation und Entgasen mit der freeze-pump-thaw-Methode traten bei Verdünnung unter eine Konzentration von 200 µM irreversible Veränderungen an den UV/Vis-Spektren auf: Insbesondere die Banden im längerwelligen Bereich verschwanden vollständig (siehe Anhang, Abbildung A.3). Die Zersetzung der Komplexe konnte optisch durch einen Farbumschlag von einer braunen Lösung zu einem intensiven Gelb beobachtet werden. Wurde die so verdünnte Lösung wieder aufkonzentriert, erwiesen sich die Veränderungen des UV/Vis-Spektrums als permanent, während ein NMR-Spektrum der vormals verdünnt gelösten Komplexe durch eine Vielzahl paramagnetischer Signale eine unselektive Zersetzungsreaktion anzeigte.

Im EPR-Spektrum zeigten alle drei Komplexe selbst bei tiefen Temperaturen in gefrorenem Toluol keine Signale. Anfangs schien dies auch für die ¹H-NMR-Spektroskopie der Fall zu sein, da im zunächst als Lösungsmittel verwendeten deuterierten Benzol alle drei paramagnetischen Komplexe nur geringfügige Signale von Verunreinigungen zeigten. Im Falle des achiralen Komplexes **14c** mag dies in der ausgesprochen geringen Löslichkeit in diesem Lösungsmittel begründet

5.1 Synthese und Charakterisierung



Abbildung 5.4: ¹H-NMR-Spektren der dimeren Eisen(I)komplexe (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14a) (a), (rac)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14b) (b) und [Fe(^{H,Me₂}boxmi)]₂ (14c) (c), in Lösung in Deutero-Tetrahydrofuran bei 295 K und 600.18 MHz.

sein – die Komplexe des isopropylsubstituierten Liganden sind aber ausreichend in Benzol löslich. Erst bei Verwendung von deuteriertem Tetrahydrofuran zeigten die Komplexe verwertbare paramagnetische NMR-Spektren (siehe Abbildung 5.4).

Eine temperaturabhängige Messung der paramagnetischen ¹H-NMR-Spektren in deuteriertem Tetrahydrofuran ist im Anhang, Abbildungen A.4 bis A.6 abgebildet. Die isopropylsubstituierten Komplexe 14a und 14b zeigen im Temperaturbereich von -80 °C bis +50 °C kein Curie-Verhalten, aber (anders als der Cobalt(I)komplex XVII) auch kein Koaleszenzverhalten, das auf ein Gleichgewicht zwischen dimerer

und monomerer Form hindeuten würde. Der achirale Komplex 14c zeigt weitgehend Curie-Verhalten.

Zur Erklärung der starken Lösungsmittelabhängigkeit der NMR-Spektren zwischen Benzol und Tetrahydrofuran liegt die Donorstärke von Tetrahydrofuran nahe: THF könnte an die Eisenzentren koordinieren, womöglich sogar das Ligandenrückgrat als vierten Donor am Eisenzentrum verdrängen, sodass die Verbindungen in Lösung als monomere THF-Komplexe statt als Dimere vorlägen.

Allerdings wurden Einkristalle von 14a aus Lösungen in Diethylether und in Tetrahydrofuran gewonnen und kristallographisch untersucht; die in Abbildung 5.1 gezeigte Molekülstruktur ist tatsächlich nicht die von Blasius mit einem aus Diethylether erhaltenen Einkristall gewonnene, sondern wurde im Verlauf dieser Arbeit mit einer aus Tetrahydrofuran kristallisierten Probe bestimmt. Der Komplex zeigt dennoch keine Koordination von Tetrahydrofuran im Festkörper und die Strukturparameter beider Molekülstrukturen weichen nicht signifikant voneinander ab. Außerdem weisen die NMR-Spektren des racemischen und des homochiralen Eisen(1)komplexes zwar Ähnlichkeiten in ihrer Temperaturabhängigkeit auf (siehe Anhang, Abbildung A.4 und A.5), sind aber insbesondere bei Raumtemperatur in ihrer Signalintensität bei gleicher Konzentration deutlich unterschiedlich. Dies spricht ebenfalls gegen eine Dissoziation des Dimers in Lösung in Tetrahydrofuran: Im Falle der Dissoziation bestünden beide Lösungen aus enantiomeren Monomerspezies, nicht mehr aus diastereomeren Dimeren und müssten folglich nichtunterschiedbare NMR-Spektren zeigen.

Als mögliche Erklärung bleibt eine Koordination des Lösungsmittels in Lösung, aber nicht im Festkörper, die nicht zu einer Dissoziation der Eisen(1)dimere führt. Dies konnte allerdings nicht durch Experimente widerlegt oder bestätigt werden. Auch eine Modellierung des NMR-Spektrums von 14a mittels Dichtefunktionaltheorie oder einer Kombination aus Dichtefunktionaltheorie und CAS-SCF zur Signalzuordnung der experimentellen Spektren brachte keinerlei Übereinstimmung der modellierten mit den experimentellen Verschiebungen. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften in Lösung mittels der Evans-Methode^[244–246] ergab für 14a ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 6.8 \,\mu_{B}$, für 14b 5.9 μ_{B} und für 14c 6.7 μ_{B} ; alle Werte beziehen sich auf ein Dimer. Diese Werte passen zu zwei *high-spin* Eisen(1)zentren mit schwacher antiferromagnetischer Kopplung (*spin-only* für $S = 3: 6.9 \,\mu_{B}$).

Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen also auch die magnetometrischen Experimente auf ein Vorliegen der Eisen(I)komplexe als Dimere in Lösung hin: Bei einer Dissoziation der Dimere in Lösung wären für den homochiralen und den racemischen Komplex 14a und 14b gleiche magnetische Momente in Lösung zu erwarten.

5.2 Reaktivität

Wie bereits im vorherigen Kapitel dargelegt, scheinen die dimeren Eisen(1)komplexe 14 nicht mit dem reinen σ -Donor Tetrahydrofuran zu reagieren – zumindest zeigten Röntgenbeugungsexperimente keine Koordination im Festkörper, und die NMRspektroskopischen Ergebnisse und die magnetischen Eigenschaften legten nahe, dass Tetrahydrofuran als Ligand zumindest zu schwach ist, um die Dimer-Bindung zu lösen.

Um die Koordinationsfähigkeit von Liganden mit π -Akzeptoreigenschaften zu testen, wurden die isopropylsubstituierten Eisen(I)komplexe **14a** und **14b** mit Pyridin und Diphenylacetylen versetzt. Wie in Schema 5.2 gezeigt, konnten die entsprechenden monomeren Adduktkomplexe (*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(py)] **(16)** und (±)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(PhCCPh)] **(17)** nach Umkristallisation in Ausbeuten von 28 % und 43 % isoliert werden; die Verwendung des racemischen Substrats **14b** könnte im Fall des Alkinkomplexes **17** zur etwas höheren Ausbeute beigetragen haben.

Es konnten in beiden Fällen ausgehend vom homochiralen Komplex 14a Einkristalle der enantiomerenreinen Komplexe (S)-16 und (S)-17 gewonnen werden. Die so ermittelten Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 5.5 gezeigt. In



Schema 5.2: Synthese der monomeren Eisen(I)komplexe (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(py)] (16) und (±)-[Fe(H,iPr boxmi)(PhCCPh)] (17) aus den dimeren Komplexen 14a beziehungsweise 14b.

beiden Fällen zeigen die Molekülstrukturen, dass Pyridin und Diphenylacetylen als Liganden ausreichend stark sind, um die Dimerbindung des Substrats zu lösen und jeweils monomere Adduktkomplexe zu bilden.

Der Pyridinkomplex 16 weist am Eisenzentrum eine Sägebockgeometrie auf: Der Winkel N_{Ox}–Fe–N_{Ox} ist mit 156.1° deutlich größer als der Winkel N_{Im}–Fe–N_{Py} mit 109.2° und der Geometrieindex τ'_4 beträgt 0.53. Der Abstand Fe–N_{Py} ist mit 2.135 Å etwas länger als die Abstände zwischen dem Eisenzentrum und den Donoratomen des boxmi-Liganden, die ungeachtet der Formalladung am Imiddonor mit 1.981 Å bis 2.007 Å etwa gleich groß sind.

Der Tolankomplex 17 ist näher an einer verzerrt tetraedrischen Struktur: Der Winkel N_{Ox}–Fe–N_{Ox} ist mit 129.3 ° deutlich spitzer und der Winkel zwischen Imiddonor, Eisenzentrum und dem Centroiden der C_{T²}–C_{T³}-Mehrfachbindung beträgt 128.7 °. Der Geometrieindex τ'_4 beträgt somit 0.72. Die Abstände zwischen dem



Abbildung 5.5: Molekülstruktur der monomeren Eisen(1)komplexe (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(py)] **(16)** (links) und (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(PhCCPh)] **(17)** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ein kokristallisiertes Molekül Toluol ist rechts ausgeblendet.

Eisenzentrum und den Donoren des boxmi-Liganden sind mit 2.025 Å bis 2.134 Å deutlich länger als die durch einen π -Rückbindungsanteil stabilisierte Bindung zwischen Eisenzentrum und dem Centroiden der C_{T²}-C_{T³}-Mehrfachbindung mit 1.864 Å. Entsprechend ist die C_{T²}-C_{T³}-Bindung mit 1.279 Å erweitert und die Winkel im Tolanmolekül C_{T¹}-C_{T²}-C_{T³} und C_{T²}-C_{T³}-C_{T⁴} betragen 146.6 ° und 146.3 °.

Mittels der Evans-Methode wurde das effektive magnetische Moment der Komplexe in Lösung bestimmt. Die Werte betragen 4.0 $\mu_{\rm B}$ für den Pyridinkomplex 16 und 4.2 $\mu_{\rm B}$ für den Tolankomplex 17, was mit dem *spin-only* Wert von 3.9 $\mu_{\rm B}$ für ein *high-spin* d⁷-Zentrum übereinstimmt. Genau wie die dimeren Eisen(I)komplexe 14 zeigen 16 und 17 kein Signal im EPR-Spektrum.

Auch mit Kohlenstoffmonoxid reagierten die isopropylsubstituierten dimeren Eisen(I)komplexe **14a** und **14b** bereitwillig: Wurde eine Lösung in Tetrahydrofuran oder Benzol mit einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre von 4 bar versetzt, so bildete sich zunächst der Dicarbonylkomplex [Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)₂] **(18)** (siehe Schema 5.3). Von diesem konnten zwar zur Kristallstrukturanalyse geeignete Ein-



Schema 5.3: Synthese der monomeren Eisen(1)carbonylkomplexe (S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)₂] (18) und (±)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)] (19) aus den dimeren Komplexen 14a beziehungsweise 14b.

kristalle erhalten werden, bei allen weiteren Versuchen, den Komplex zu isolieren, dissoziierte jedoch ein Carbonylligand: Bei der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, selbst bei der Verdunstung des Lösungsmittels auf dem Kristall des Infrarot-Spektrometers bei Raumdruck und Raumtemperatur entstand der Monocarbonylkomplex [Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(CO)] **(19)**.

Die Molekülstrukturen des Dicarbonylkomplexes (*S*)-18 und des Monocarbonylkomplexes (±)-19 sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Der Dicarbonylkomplex weist eine quadratisch-pyramidale Struktur auf: Die größten Winkel am Eisenzentrum sind N_{Ox}-Fe-N_{Ox} mit 164.5 ° und N_{Im}-Fe-C_{bas} mit 166.6 °, der Geometrieindex beträgt also $\tau_5 = 0.03$. Die Winkel zwischen benachbarten basalen Donoratomen am Eisenzentrum liegen zwischen 88.8 ° und 89.4 °, die Winkel zwischen dem apikalen Kohlenstoffdonor, dem Eisenzentrum und den basalen Donoratomen liegen im Bereich von 89.8 ° bis 103.5 °, wobei der Winkel C_{ap}-Fe-C_{bas} der spitzeste ist. Die Abstände des Eisenatoms zu den Stickstoffdonoren sind mit 1.986 Å bis 2.009 Å quasi identisch, und die Abstände zu den Carbonylliganden sind mit 1.771 Å für Fe-C_{bas} und 1.881 Å für Fe-C_{ap} deutlich kürzer.

Der Monocarbonylkomplex 19 ist quadratisch-planar: Die Winkel N_{Ox}–Fe–N_{Ox} und N_{Im}–Fe–C_{CO} betragen 176.5° und 178.6°, der Geometrieindex beträgt also $\tau'_4 = 0.03$. Die Winkel zwischen benachbarten Donoratomen am Eisen liegen zwi-



Abbildung 5.6: Molekülstruktur der monomeren Eisen(1)carbonylkomplexe (*S*)- $[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)_2]$ (18) (links) und (±)- $[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)]$ (19) (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ein kokristallisiertes Molekül Toluol ist rechts ausgeblendet.

schen 89.7 ° und 90.5 °. Wie zuvor ist die Fe
– $\rm C_{CO}$ -Bindung mit 1.754 Å deutlich kürzer als die Fe
– $\rm N$ -Bindungen mit 1.936 Å bis 1.983 Å.

Die IR-spektroskopisch beobachteten CO-Streckschwingungsbanden sind mit den Festkörper-Molekülstrukturen im Einklang: Für den Monocarbonylkomplex **19** wurde bei einer Messung im Festkörper eine einzelne intensive Bande bei 1846 cm⁻¹ beobachtet. Für den Dicarbonylkomplex **18** konnte die Messung aufgrund seiner Instabilität nur in Lösung durchgeführt werden; es zeigten sich zwei Schwingungsbanden bei 1953 und 1882 cm⁻¹.

Aufgrund der Elektronik ist für einen Eisen(I)pincerkomplex die Bildung eines Dicarbonylkomplexes mit 17 Valenzelektronen zu erwarten; in der Literatur sind solche Dicarbonylkomplexe auch zahlreich belegt und röntgenstrukturell untersucht. Die Komplexe zeigen weit überwiegend eine quadratisch-pyramidale Struktur wie im Falle des hier untersuchten Komplexes **18**: Mit Ausnahme eines als Nebenspezies isolierten Dicarbonyladdukts eines isopropylsubstituierten Derivats des in Kapi-

tel 2.1.1 beschriebenen PNP-Eisen(I)komplexes **X**c^[90] sind alle trigonal-bipyramidal koordinierten Pincer-Eisendicarbonylkomplexe^[247] formal als Eisen(0)komplexe zu bezeichnen.^[248–254]

Die Streckschwingungsbanden der Carbonylliganden werden in niedervalenten Eisendicarbonylpincerkomplexen häufig als Maß für die elektronischen Eigenschaften des Pincerliganden herangezogen. Ein direkter Vergleich zu analogen Komplexen mit NNN-Pincerliganden ist im Fall des hier untersuchten Komplexes 18 erschwert, da meist der Pyridindiiminligand (PDI)^[255–266] oder andere redoxaktive. iminhaltige Liganden^[267–270] eingesetzt wurden. Obwohl formal Eisen(0)komplexe, sind die Streckschwingungsbanden teilweise deutlich blauverschoben im Vergleich zu den Banden von 18 (1953 und 1882 cm⁻¹). Dies ist ebenso wie die großen Schwankungen der berichteten Werte (zwischen 1934/1871 cm⁻¹ und 1983/1925 cm⁻¹ für fünffach koordinierte Eisendicarbonylkomplexe mit NNN-Pincerliganden)^[271] in der Redoxaktivität der Liganden begründet - eine Beimischung eines Zustandes mit reduziertem Liganden und Eisen(II) erklärt eine schwächere π -Rückbindung zu den Carbonylliganden. Der einzige Eisendicarbonylkomplex mit einem nicht-redoxaktiven NNN-Pincerliganden, einem Pyridin-Dipyrazinliganden, hat mit 1935 und 1868 cm⁻¹ gegenüber Komplex 18 leicht rotverschobene CO-Streckschwingungsbanden, was mit dem elektronenreicheren Eisen(0)zentrum im Einklang steht.^[251]. Eisen(I)dicarbonylkomplexe mit nicht-redoxaktiven, monoanionischen PNP-Pincerliganden zeigen großteils leicht rotverschobene CO-Streckschwingungsbanden $(1943/1870 \text{ cm}^{-1} \text{ bis } 1951/1877 \text{ cm}^{-1})$,^[60,82,94,272] was die stärkeren Donoreigenschaften von Phosphangruppen im Vergleich zu den Oxazolingruppen in 18 widerspiegelt.

Die im Vergleich zum 17-Valenzelektronenkomplex **18** beobachtete höhere Stabilität des Monocarbonylkomplexes **19** mit nur 15 Valenzelektronen ist allerdings ungewöhnlich. Lediglich drei Eisenmonocarbonylkomplexe mit einer Koordinationszahl von vier wurden röntgenstrukturell untersucht:^[273] Neben einem tetraedrischen Scorpionatoeisen(I)komplex (CO-Streckschwingungsbande bei 1907 cm⁻¹)^[101] und einem tetraedrischen Diphosphin-Hydrazidoeisen(II)komplex (1856 cm⁻¹)^[106] konnte wie in Schema 2.2 gezeigt der mit **19** vergleichbare quadratisch-planare Dicarbonylkomplex **XIIb** isoliert werden.^[94] Die CO-Streckschwingungsbande lag für **XIIb** bei 1857 cm⁻¹ und damit (im Gegensatz zu den entsprechenden Dicarbonylkomplexen) gegenüber **19** mit 1846 cm⁻¹ leicht rotverschoben. Die Synthese eines Eisen(I)dicarbonylkomplexes mit dem bidentaten nacnac-Liganden durch Holland *et al.*, der ebenfalls lediglich 15 Valenzelektronen aufweist, sei hier ebenfalls erwähnt.^[120,274]

Das effektive magnetische Moment der Carbonylkomplexe in Lösung wurde mit der Evans-Methode auf 2.6 $\mu_{\rm B}$ für **18** und 2.9 $\mu_{\rm B}$ für **19** bestimmt. Für Komplexe des stark aufspaltenden Carbonylliganden sind eigentlich *low-spin* Komplexe mit einem magnetischen Moment in der Größenordnung des *spin-only* Wertes von 1.7 $\mu_{\rm B}$ zu erwarten. Die in der Literatur beschriebenen Eisen(I)di- und monocarbonylkomplexe werden auch als *low-spin* Komplexe überwiegend mit magnetischen Momenten zwischen 1.5 und 2.0 $\mu_{\rm B}$ bezeichnet.^[90,94,257,275,276] Für zwei Eisen(I)dicarbonylkomplexe mit PNP-Pincerliganden wurden aber auch erhöhte magnetische Momente bis 2.5 $\mu_{\rm B}$ beobachtet,^[60,82] was dort allerdings nicht näher untersucht wurde.

Um die hier gemessenen hohen magnetischen Momente für **18** und **19** theoretisch zu untermauern, wurden die Komplexe mit *ab initio* Methoden untersucht.^{*i*} Für den Monocarbonylkomplex ergaben Rechnungen auf CAS-SCF-NEVPT2-Niveau einen angeregten Dublettzustand, der mit dem Dublettgrundzustand quasi entartet ist (bei einer Anregungsenergie von 0.4 kcal mol⁻¹). Aufgrund dieser Entartung zeigte sich sowohl eine sehr hohe Anisotropie des Suszeptibilitätstensors als auch eine deutlich erhöhte isotrope Suszeptibilität. Daraus ergab sich ein durch CAS-SCF-NEVPT2 bestimmtes magnetisches Moment von **19** von 2.9 $\mu_{\rm B}$, was mit dem experimentellen Wert genau übereinstimmt. Für den Dicarbonylkomplex **18** ergaben diese Rechnungen keine Entartung des Grundzustands und ein bei moderater

^{*i*} Theoretische Rechnungen wurden von Tim Bruckhoff konzipiert und interpretiert.

Anisotropie des Suszeptibilitätstensors nur leicht erhöhtes magnetisches Moment von 1.9 $\mu_{\rm B}$. Der erhöhte Wert für **18** kann so nicht erklärt, sondern nur in den Kontext der erwähnten ebenso erhöhten Werte in der Literatur gesetzt werden.^[60,82]

Im Gegensatz zu den dimeren *high-spin* Eisen(I)komplexen 14 zeigen die S = 1/2Systeme der Carbonylkomplexe EPR-Signale (siehe Anhang, Abbildung A.15). In Lösung bei Raumtemperatur ist keine Hyperfeinkopplung aufgelöst; der *g*-Wert kann auf *g* = 2.0361 für 18 und *g* = 2.0364 für 19 an die Spektren angepasst werden. Die NMR-Spektren beider Carbonylkomplexe weisen eine deutlich geringere Signalverschiebung auf als die *high-spin* Eisen(I)komplexe 14, 16 und 17. Auch die temperaturabhängige Verschiebung der Signale ist deutlich geringer, folgt aber ebensowenig dem Curie-Gesetz (siehe Anhang, Abbildung A.8 und A.9).

Eine Koordination von Distickstoff an die dimeren Eisen(I)komplexe 14 wurde im Gegensatz zu zahlreichen in der Literatur beschriebenen Eisen(I)komplexen (siehe Kapitel 2.1) nicht beobachtet. Azobenzol jedoch addierte oxidativ unter Bildung des zweikernigen, hydrazindiylverbrückten Eisen(II)komplexes (\pm)-(*S*,*S*)-[(Fe(^{H,*i*Pr}boxmi))₂(μ -(NPh)₂)] **(20)** (siehe Schema 5.4).



Schema 5.4: Synthese des Diphenylhydrazindiyl-verbrückten Eisen(11)komplexes (\pm)-(*S*,*S*)-[(Fe(^{H,*i*Pr}boxmi))₂(μ -(NPh)₂)] **(20)** aus (*rac*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ **(14b)** und Azobenzol

5.2 Reaktivität



Abbildung 5.7: Molekülstruktur des Diphenylhydrazindiyl-verbrückten zweikernigen Eisen(II)komplexes (\pm) -(S,S)- $[(Fe(^{H,iPr}boxmi))_2(\mu$ - $(NPh)_2)]$ (20) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die zweikernigen Komplexe sind homochiral, im Kristall ist aber ein racemisches Gemisch der enantiomeren Komplexe enthalten.

Die in Abbildung 5.7 gezeigte Molekülstruktur des Produkts im Festkörper weist im verbrückenden Liganden eine $N_{\mu^1}-N_{\mu^2}$ -Bindung von 1.449 Å auf. Die deutliche Aufweitung dieser Bindung gegenüber freiem Azobenzol (1.17 Å–1.25 Å)^[277,278] zeigt die Reduktion des Azobenzols zu einem Diphenylhydrazindiyl-Liganden und folglich die Oxidation der Eisen(I)zentren zu Eisen(II). Die Eisenzentren sind verzerrt tetraedrisch koordiniert: Der Winkel N_{Ox} -Fe- N_{Ox} beträgt 128.7 °, N_{Im} -Fe- N_{μ^1} liegt bei 125.1 ° und der Geometrieindex τ'_4 beträgt also 0.74. Der Abstand Fe- N_{μ^1} ist mit 1.971 Å nur etwas kürzer als die Bindungen zwischen dem Eisenzentrum und den Donoratomen des boxmi-Liganden, die bei 2.048 Å bis 2.115 Å liegen.

Bemerkenswert ist, dass die untersuchte Molekülstruktur ein homochirales Dimer von **20** (in einer achiralen Raumgruppe) zeigt: Aus dem heterochiralen Dimer **14b** entsteht bei Reaktion mit Azobenzol das racemische Gemisch eines homochiralen Dimers **20**. Auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass der vermessene Einkristall nicht repräsentativ für die gesamte Probe ist, bei der Reaktion also tatsächlich ein statistisches Gemisch aus hetero- und homochiralen Dimeren entsteht – diese Beobachtung legt dennoch nahe, dass die oxidative Addition des Azobenzols schrittweise zwischen verschiedenen monomeren boxmi-Eisen(I)-Fragmenten erfolgt und nicht als konzertierte Insertion in ein Eisen(I)dimer. In letzterem Fall wäre bei Verwendung des heterochiralen Eisen(I)dimers die selektive Bildung des heterochiralen Hydrazindiyl-verbrückten Dimers zu erwarten gewesen.

Im Temperaturbereich von -80 °C bis +50 °C zeigt der Eisen(II)komplex **20** nur leichte Abweichungen vom Curie-Verhalten (siehe Anhang, Abbildung A.10). Wie bei den *high-spin* Eisen(I)komplexen ist im EPR-Spektrum kein Signal erkennbar. Mit der Evans-Methode wurde das magnetische Moment für das Dimer in Lösung auf 7.4 $\mu_{\rm B}$ bestimmt; dieser Wert passt zu einem Dimer mit zwei schwach antiferromagnetisch gekoppelten *high-spin* Eisen(II)zentren (*spin-only* für *S* = 4: 8.9 $\mu_{\rm B}$).

Bei der Umsetzung des achiralen dimeren Eisen(I)komplexes 14c mit Propylensulfid konnte unter Freisetzung von Propylen der sulfidoverbrückte Eisen(II)komplex $[(Fe(^{H,Me_2}boxmi))_2(\mu-S)]$ (21) isoliert werden (siehe Schema 5.5).

Die Molekülstruktur von **21** im Festkörper ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Koordinationsgeometrie an Eisen ist verzerrt tetraedrisch: Die Winkel N_{Ox} -Fe- N_{Ox} betragen 129.5 ° und 129.8 °, N_{Im} -Fe-S liegen bei 135.3 ° und 138.1 °. Der Geometrieindex liegt somit im Mittel bei $\tau'_4 = 0.64$. Der Winkel Fe-S-Fe beträgt 99.7 °, die Abstände Fe-S sind mit 2.237 Å und 2.249 Å deutlich länger als die Abstände zwischen den Eisenzentren und den daran koordinierenden Stickstoffdonoren. In den recht konstanten Abständen lässt sich eine kürzere Bindung der formal anionischen Imiddonoren an die Eisenzentren im Vergleich zur Bindung der Oxazolindonoren



Schema 5.5: Synthese des sulfidoverbrückten Eisen(II)komplexes [$(Fe(^{H,Me_2}boxmi))_2(\mu$ -S)] (21) aus [$Fe(^{H,Me_2}boxmi)$]₂ (14c) und Propylensulfid.

an die Eisenatome erkennen: Die Abstände $N_{\rm Ox}$ –Fe liegen bei 2.079 Å bis 2.088 Å, die Abstände $N_{\rm Im}$ –Fe bei 2.051 Å und 2.050 Å.

Im Anhang, Abbildung A.12 sind auch zu **21** NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Auch hier liegt kein Curie-Verhalten vor, und das EPR-Spektrum zeigt kein Signal. Das mit der Evans-Methode bestimmte magnetische Moment in Lösung beträgt $5.9 \,\mu_{\rm B}$, was bei einem *spin-only* Wert von $8.9 \,\mu_{\rm B}$ für ein System mit insgesamt S = 4 für zwei Eisen(II)zentren eine signifikante antiferromagnetische Kopplung nahelegt. Diese Kopplung ist dennoch geringer als in den vergleichbaren, im Kenntnisstand beschriebenen sulfidoverbrückten Eisen(II)komplexen ($3.3 \,\mu_{\rm B}$ für XIIIb mit Gades PNP-Pincerligand,^[94] $4.2 \,\mu_{\rm B}$ für Hollands Komplex XXV mit dem nacnac-Liganden^[125]).

Bei der Umsetzung des dimeren Eisen(I)komplexes **14a** mit Epoxiden zeigte sich eine ähnliche Reaktivität wie mit Propylensulfid. Die Freisetzung des entsprechenden Alkens wurde zwar NMR-spektroskopisch beobachtet, die Identität des Produkts als oxoverbrückter Eisen(II)komplex konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, da keine zur Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden. Wurde als Epoxid Stilbenoxid eingesetzt, zeigte sich beim entstehenden Stilben eine Isome-



Abbildung 5.8: Molekülstruktur des sulfidoverbrückten zweikernigen Eisen(1)komplexes $[(Fe(^{H,Me_2}boxmi))_2(\mu-S)]$ (21) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Zwei kokristallisierte Moleküle Tetrahydrofuran sind ausgeblendet.

risierung: Unabhängig von der Verwendung von cis- oder trans-Stilbenoxid enstand ein Gemisch von cis-Stilben und trans-Stilben im Verhältnis von etwa 2.5:1. Ähnlich wie bei der oxidativen Addition von Azobenzol an **14c** scheint die Oxidation von **14a** mit Epoxiden also nicht konzertiert abzulaufen. Eine schrittweise Oxidation über eine offenkettige Alkylradikalspezies mit freier Drehbarkeit der C–C-Bindung erklärt die Isomerisierung bei der Deoxygenierung des Stilbenoxids. Es liegt nahe, dass die Bildung von **21** mit Propylensulfid nach einem analogen Mechanismus abläuft.

Diese Untersuchungen zur Reaktivität der Eisen(I)komplexe 14 zeigen, dass die dimeren Komplexe als Synthons eines monomeren, T-förmigen Eisen(I)komplexes reagieren. Mit geeigneten Liganden, die eine π -Rückbindung ermöglichen, bilden

sich bereitwillig monomere, vierfach koordinierte Komplexe; unter einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre wird auch ein instabiler, fünffach koordinierter Dicarbonylkomplex beobachtet. Durch Oxidation erzeugte Eisen(II)dimere scheinen ebenfalls nicht durch eine konzertante Reaktion an einem Eisen(I)dimer, sondern durch schrittweise Reaktion unabhängiger Eisen(I)-Monomerfragmente zu entstehen. Nichtsdestotrotz deuten die im letzten Kapitel besprochenen spektroskopischen und magnetometrischen Untersuchungen darauf hin, dass die Eisen(I)komplexe 14 in Lösung wie im Festkörper überwiegend als Dimer vorliegen.

Neben zahlreichen Anwendungen in der Lewis-säurekatalysierten elektrophilen Funktionalisierung aktivierter Carbonylverbindungen,^[95,279–284] in der Olefinpolymerisation,^[285] verschiedenen Kreuzkopplungsreaktionen^[286–288] und der in Kapitel 2.1.1 angesprochenen cobaltkatalysierten Hydroborierung von Alkinen^[98] wurden Komplexe des boxmi-Liganden in den letzten zehn Jahren erfolgreich in der reduktiven Hydroelementierung von Carbonylverbindungen eingesetzt. Neben mangan-^[289,290] und magnesiumkatalysierten^[291] Hydroborierungen von Methylketonen zeigten sich vor allem Eisen(II)komplexe des boxmi-Liganden hochaktiv in der Hydrosilylierung von Methylketonen^[292,293] sowie in der Hydroborierung von substituierten Arylalkylketonen^[294] und Arylmethyliminen.^[295]

Da die strukturelle Verwandtschaft zwischen den bereits untersuchten Ketonen und Iminen mit Nitrilen eine erfolgreiche Hydroborierung nahelegte, wurde für diese Arbeit die katalytische Aktivität von boxmi-Eisen-Komplexen in der Hydroborierung von Nitrilen getestet. Da die Synthesebedingungen der in Kapitel 5 beschriebenen Eisen(I)komplexe den Reaktionsbedingungen der bereits untersuchten Hydroborierungskatalysen ähneln, könnte der Eisen(I)komplex zudem eine Rolle im Katalysezyklus der untersuchten Hydroborierung spielen.

6.1 Hydroborierung von Mononitrilen

In einem ersten Versuch wurde Benzonitril als einfachstes Arylnitril in Gegenwart von 10 mol% des Eisen(II)neosylkomplexes **13a**, der auch in den zuvor untersuchten



Schema 6.1: Erster Versuch einer Hydroborierung von Benzonitril katalysiert durch einen Eisen(II)alkylkomplex.

eisenkatalysierten Hydroborierungen mit dem boxmi-Liganden als Präkatalysator eingesetzt wurde, mit einem Überschuss an Pinakolboran umgesetzt. Dabei entstand selektiv und quasi instantan das in Schema 6.1 gezeigte Produkt einer zweifachen Hydroborierung der Nitrilgruppe, das Diborylamin **23a**.

Um die tatsächlich nötige Katalysatorbeladung unter idealen Reaktionsbedingungen zu bestimmen, wurde die Hydroborierung von 4-Fluorbenzonitril **(22b)** untersucht, dessen Umsatz *in situ* durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie beobachtet werden konnte. Dabei wurden Lösungsmittel, Präkatalysator und Redukionsmittel variiert. In Tabelle 6.1 und 6.2 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt.

Beim Vergleich der Lösungsmittel zeigten unpolare, nicht koordinierende Lösungsmittel wie Alkane, Hexafluorbenzol und die nicht koordinierenden Ether Diethylether und Hexamethyldisiloxan relativ geringe Umsätze von 20 % bis 56 %. Toluol sowie die koordinierenden Ether 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan waren besser geeignet; Tetrahydrofuran zeigte mit 91 % Umsatz die beste Eignung als Lösungsmittel. In Dichlormethan und Pyridin konnte keinerlei katalytische Aktivität beobachtet werden, was vermutlich in der hohen Reaktivität dieser Lösungsmittel für die Katalysatordeaktivierung begründet ist.

Unter den eingesetzten Präkatalysatoren zeigte der isopropylsubstituierte Alkylkomplex (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)Ns] (13a) die höchste Aktivität mit 91 % Umsatz. Erwartungsgemäß war die Aktivität des (monomeren) enantiomerenreinen Präkatalysators gleich der des racemischen Gemischs (±)-13a. Die phenyl- und dimethylsub-

Tabelle 6.1: Optimierung der	Reaktionsbedingungen f	ür die eisenkatalysiert	e Reduktion
von 4-Fluorbenzonitril (22b).			

F	CN HE + Reduktion 2.2 ¢	nsmittel	Katalysa 0.2 mo Lösungsr RT, 2	ator 1% mittel F	23b
#	Lösungsmittel	Katal	ysator	Reduktions- mittel	Ausbeute [%] ^a
1	Pentan				34
2	Hexan				56
3	Hexafluorbenzol				20
4	Toluol				79
5	Diethylether				36
6	1,2-Dimethoxyethan	(S)-[Fe(¹	-[Fe(^{H,iPr} box- ni)Ns] (13a)	LIDDim	42
7	Hexamethyldisiloxan	mi)Ns		ПDРШ	22
8	Tetrahydrofuran				91
9	1,4-Dioxan				74
10	Dichlormethan				0
11	Pyridin				0
12		13	Ba		91
13		(±)·	-13a		91
14		13	Bb		12
15	Totucharducture	13	Bc		17
16	Tetrahydrofuran	13	Bd	HBPIN	17
17		14	la		59
18		14	łb		50
19		14	4c		50

^a Durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie *in situ* bestimmt, nicht isoliert.

#	Lösungsmittel	Katalysator	Reduktions- mittel	Ausbeute [%] ^a
21	Tetrahydrofuran	(<i>S</i>)-[Fe(^{H,<i>i</i>Pr} box- mi)Ns] (13a)	HBPin	91
22			HBCat	0
23			$BH_3 \cdot thf$	0
24			9-BBN	0
25			Ph ₃ SiH	0
26			(EtO) ₃ SiH	0
27			(EtO) ₂ MeSiH	0

Tabelle 6.2: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die eisenkatalysierte Reduktion von 4-Fluorbenzonitril (22b) (Fortsetzung).

^a Durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie *in situ* bestimmt, nicht isoliert.

stituierten Alkylkomplexe (*S*)-[Fe(^{H,Ph}boxmi)Ns] (13b), (*S*)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)Ns] (13c) und [Fe(^{H,Me₂}boxmi)Ns] (13d) zeigten vermutlich aus sterischen Gründen eine deutlich geringere Aktivität mit Umsätzen von 12 % bis 17 %. Auch die Eisen(I)komplexe (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14a), (*rac*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14b) und [Fe(^{H,Me₂}boxmi)]₂ (14c) waren aktive Präkatalysatoren für die Hydroborierung von 4-Fluorbenzonitril; mit Umsätzen von 50 % bis 59 % war ihre Aktivität allerdings geringer als die des Alkylkomplexes 13a. Interessanterweise zeigte der achirale Eisen(I)komplex 14c im Gegensatz zu den isopropylsubstituierten Komplexen 14a und 14b eine höhere Aktivität als sein korrespondierender Eisen(II)alkylkomplex 13d.

Andere Reduktionsmittel als Pinakolboran ergaben allerdings in der gegebenen Reaktionszeit von zwei Stunden keinerlei Umsatz: Boran-Tetrahydrofuran-Addukt, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) und selbst das dem Pinakolboran sehr ähnliche Catecholboran (HBCat) konnten 4-Fluorbenzonitril in Gegenwart des Präkatalysators **13a** nicht hydroborieren, und auch Triphenylsilan, Triethoxysilan und Diethoxymethylsilan zeigten keine Hydrosilylierung. Erst bei einer deutlich erhöhten Reaktionszeit von über 20 Stunden zeigten 9-BBN, Triethoxysilan und Diethoxymethylsilan Umsätze von bis zu 10 % zum entsprechenden hydroelementierten Produkt.

Unter den so festgestellten optimalen Bedingungen wurden wie in Schema 6.2 dargestellt zunächst verschiedene Arylnitrile mit einer Katalysatorbeladung von 2 mol% des Eisen(II)alkylkomplexes 13a zu den entsprechenden Diborylbenzylaminen hydroboriert. Die Hydroborierungsprodukte von sowohl den elektronenarmen Arylnitrilen 22b–e als auch den elektronenreichen Arylnitrilen 22g–i konnten in quantitativer Ausbeute isoliert werden. In einigen Fällen war eine verlängerte Reaktionszeit von 20 h nötig – dabei konnte aber kein Zusammenhang mit dem Elektronenreichtum oder dem sterischen Anspruch der Substrate festgestellt werden. Auch 2-Naphthonitril und die elektronenreichen heteroaromatischen Nitrile 22j,k konnten mit quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die elektronenarmen, stickstoffhaltigen heteroaromatischen Nitrile 22q-s (siehe Abbildung 6.1) zeigten allerdings unter diesen Bedingungen keine, beziehungsweise nur eine sehr langsame und unselektive Umsetzung. Diese Beobachtung passt zur mangelnden Reaktivität bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel (Tabelle 6.1) - vermutlich koordinieren die N-Heteroaromaten an den Katalysatorkomplex. Wurden stickstoffhaltige Heterozyklen wie Chinoline, Chinoxaline und Benzo[c]cinnolin in Tetrahydrofuran oder Benzol gezielt bei hohen Katalysatorbeladungen von 10 mol% des Eisen(I)komplexes 14a mit Pinakolboran umgesetzt, so wurde auch eine teilweise Hydroborierung am stickstoffhaltigen Ring beobachtet. Da die Katalyseprodukte oft einen unterschiedlichen Reduktionsgrad aufwiesen und teilweise an Luft zur spontanen Rearomatisierung neigten, wurde diese Katalyseaktivität von boxmi-Eisenkomplexen nicht weiter verfolgt; sie kann aber neben der Koordination des Katalysators die Unselektivität der Zersetzung N-heteroaromatischer Nitrile erklären.

Auch die Alkylnitrile **221–p** wurden mit guten Ausbeuten hydroboriert. Der sterische Anspruch des *tert*-Butylnitrils **(22m)** tat der Reaktion keinen Abbruch; die niedrigeren isolierten Ausbeuten bei den leichteren Nitrilen **22n–p** können



Schema 6.2: Eisenkatalysierte Hydroborierung von Mononitrilen. Standardbedingungen: 400 μ mol Nitril, 2 mol% Katalysator **13a**, 2.2 Äq. Pinakolboran in 2 mL Tetrahydrofuran, 2 h bei Raumtemperatur. ^aReaktionszeit 20 h.

teilweise durch ihre Flüchtigkeit beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erklärt werden. Erwähnenswert ist, dass bei der Hydroborierung von Cyclopropylnitril **(22p)** NMR-spektroskopisch keine Produkte beobachtet wurden, die auf eine Ringöffnung und somit auf die Gegenwart (ausreichend langlebiger) Radikale im Reaktionsgemisch hindeuten. Lediglich das in Abbildung 6.1 gezeigte sterisch stark anspruchsvolle Diphenylpropionitril **22t** zeigte auch nach einer verlängerten Reaktionszeit von 20 h nur unvollständigen Umsatz.

Mit den in Abbildung 6.1 gezeigten ungesättigten Nitrilsubstraten wurde keine erfolgreiche Umsetzung beobachtet: Das konjugiert ungesättigte Zimtsäurenitril 22u zeigte kaum Reaktivität unter den Katalysebedingungen, während im Fall der endständig ungesättigten Nitrile 22v,w anstelle der Nitrilgruppe mit geringerer Aktivität die C–C-Mehrfachbindung hydroboriert wurde.

In Anknüpfung an die oben erwähnte Hydroborierung mit boxmi-Eisenkomplexen wurden auch wie in Schema 6.3 gezeigt die Ketonitrile **24a**,**b** auf ihre Reaktivität unter den Katalysebedingungen hin untersucht. Die Ketogruppe erwies sich dabei als reaktiver als die Nitrilgruppe. Bei stöchiometrischem Einsatz von einem Äquivalent Pinakolboran konnten selektiv die Boryloxynitrilverbindungen **25a**,**b**



Abbildung 6.1: Für die eisenkatalysierte Hydroborierung nicht geeignete Mono- und Ketonitrile.



Schema 6.3: Eisenkatalysierte Hydroborierung von Ketonitrilen. Standardbedingungen: 400 µmol Ketonitril, 2 mol% Katalysator **13a** in 2 mL Tetrahydrofuran, 20 h bei Raumtemperatur. ^a1.0 Äq. Pinakolboran; ^b3.3 Äq. Pinakolboran.

dargestellt werden, während mit einem Überschuss an Pinakolboran die Boryloxydiborylamine **26a,b** entstanden. Das in Abbildung 6.1 gezeigte β -Ketonitril **24c** zeigte keine Reaktivität unter den katalytischen Bedingungen, was vermutlich in der Azidität der α -ständigen Wasserstoffatome begründet ist.

6.2 Hydroborierung von Dinitrilen

Eine große Stärke des boxmi-Liganden bei der katalytischen Reduktion von Ketonen und Iminen waren die ausgezeichneten Enantiomerenüberschüsse, die bei diesen Reaktionen erzielt werden konnten. Im Gegensatz zu Carbonylverbindungen sind Nitrile allerdings keine prochiralen Substrate für Reduktionen. Gelänge es jedoch, bei einem symmetrischen Dinitril selektiv eine Nitrilgruppe zu reduzieren, die andere aber unberührt zu lassen, ließen sich prochirale Substrate konstruieren – so könnte eine möglicherweise enantioselektive Variante der in Kapitel 6.1 beschriebenen Nitrilhydroborierung entwickelt werden.

Um diese Möglichkeit auszuleuchten, wurde zunächst 4-(3-Cyanopropyl)benzonitril **(27a)** als asymmetrisches Arylalkyldinitril hergestellt und in Gegenwart des Eisen(II)alkylkomplexes **14a** mit zwei Äquivalenten Pinakolboran umgesetzt: Der Menge, die stöchiometrisch zur vollständigen Reduktion einer der beiden Nitrilgruppen im Substrat nötig ist (siehe Schema 6.4). Tatsächlich wurde selektiv die arylständige Nitrilgruppe reduziert, während die aliphatische erhalten blieb; das Produkt **28a** konnte in hoher Ausbeute isoliert werden.

Im nächsten Schritt, der selektiven Reduktion einer von zwei chemisch äquivalenten Nitrilgruppen, wurde zunächst Terephthalodinitril (27b) getestet. Tatsächlich konnte durch gezielten Einsatz von zwei Äquivalenten von Pinakolboran das desymmetrisierte, selektiv an einer Nitrilgruppe reduzierte Produkt 28b in hoher Ausbeute isoliert werden. Mit einem Überschuss an Pinakolboran entstand das vollständig hydroborierte Produkt 29b. Ein analoges Ergebnis wurde mit Glutarodinitril (27c) als aliphatischem Dinitril erhalten: Das desymmetrisierte und das vollständig hydroborierte Produkt 28c und 29c konnten jeweils in sehr hohen Ausbeuten isoliert werden. Es zeigte sich allerdings, dass für die vollständige Hydroborierung des Alkyldinitrils eine erhöhte Katalysatorbeladung von 5 mol% nötig war.

Um aus Glutarodinitril ein prochirales Substrat für die eisenkatalysierte Nitrilhydroborierung zu entwickeln, ist eine Substitution in β -Position nötig; 3-Phenylglutarodinitril (27d) bieten sich als Stammverbindung an.

Da sich in ersten Versuchen eine andere Reaktivität der phenylsubstituierten Glutarodinitrile als bei den Mononitrilen abzeichnete, wurden die Reaktionsbedingungen für die Katalyse erneut optimiert. Dabei wurde das fluormarkierte Sub-



Schema 6.4: Selektive eisenkatalysierte Hydroborierung ausgewählter Dinitrile. Reaktionsbedingungen: 400 µmol Ketonitril, ^a2.0 Äq. Pinakolboran bzw. ^b5.0 Äq. Pinakolboran, ^c2 mol% (*S*)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)Ns] **(13c)** in 2 mL Diethylether bzw. ^d2 mol% (*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Ns] **(13a)** in 2 mL Tetrahydrofuran bzw. ^e5 mol% (*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Ns] **(13a)** in 2 mL Tetrahydrofuran, 20 h bei Raumtemperatur.

strat **27e** verwendet, um den Reaktionsumsatz *in situ* durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie verfolgen zu können.

Wie in Tabelle 6.3 ersichtlich, erwiesen sich für die Hydroborierung des Glutarodinitrilderivats andere Lösungsmittel und Präkatalysatoren als beim Fluorbenzonitril als ideal: Die unpolaren Lösungsmittel Diethylether, Benzol und Toluol waren hier deutlich besser geeignet als das polare Tetrahydrofuran. Diethylether zeigte den

CN		CN		
F	CN + HBPi 2.0 Ä	n Katalysator Lösungsmittel q. RT, 2 h	F	N BPin
	27e		286	2
#	Lösungsmittel	Katalysator	Katalysator- beladung	Ausbeute [%] ^a
1	Pentan			unlösl. ^b
2	Hexan			unlösl. ^b
3	Hexafluorbenzol			unlösl. ^b
4	Benzol			53
5	Toluol	(S)-[Fe(^{H,iPr} box- mi)Ns] (13a)		49
6	Diethylether		2 mol%	56
7	1,2-Dimethoxyethan		2 110170	26
8	Hexamethyldisiloxan			unlösl. ^b
9	Tetrahydrofuran			30
10	1,4-Dioxan			13
11	Dichlormethan			5
12	Pyridin			0
13		13a		1
14		(±)-13a		2
15	Toluol	13b	0.5 mol%	21
16		13c		48
17		13d		0
18		14a		1
19		14b		<1
20		14c		1

Tabelle 6.3: Optimierung der Reaktionsbedingung für die eisenkatalysierte selektive Reduktion von 3-(4-Fluorphenyl)glutarodinitril (27e).

^a Durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie *in situ* bestimmt, nicht isoliert.
 ^b Substrat in diesem Lösungsmittel nicht vollständig löslich.

höchsten Umsatz und wurde in der Folge für die Katalyse verwendet; Toluol wurde allerdings für den zweiten Teil der Katalyseoptimierung eingesetzt, da aufgrund des höheren Siedepunktes von Toluol Katalysator- und Substratstammlösungen eine konstantere Konzentration aufwiesen.

Als Präkatalysator zeigte der phenylsubstituierte Eisen(II)alkylkomplex (*S*)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)Ns] (13c) eine deutlich höhere Reaktivität als der isopropylsubstituierte Komplex (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] (13a). Tatsächlich musste in diesem Teil der Optimierung die Katalysatorbeladung reduziert werden, da sonst bei vollem Reaktionsumsatz zwischen einzelnen Ansätzen kein Vergleich der Reaktivität mehr möglich war. Wie zuvor zeigten die Eisen(I)komplexe 14 zwar katalytische Aktivität, diese blieb aber in diesem Fall weit hinter der des idealen Präkatalysators 13c zurück.



Schema 6.5: Selektive eisenkatalysierte Hydroborierung von prochiralen Glutarodinitrilen. Ansatzgröße: 200 µmol Substrat in 2 mL Diethylether. Enantiomerenüberschüsse wurden durch chirale Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt.

In Schema 6.5 sind die Ergebnisse der Hydroborierung verschiedener prochiraler Glutarodinitrilderivate dargestellt. Sowohl für elektronenreiche als auch für elektronenarme Substrate konnte das selektiv desymmetrisierte Produkt in hohen Ausbeuten isoliert werden. Die Hoffnung auf eine signifikante Enantioselektivität der Reaktion erfüllte sich allerdings nicht: Während die teilweise Hydroborierung von **27e** ein racemisches Gemisch ergab, zeigten **27d** und **27f** eine geringe Enantiodiskriminierung, die aber mit 14 % *ee* und 11 % *ee* in den Produkten nicht in einem synthetisch verwertbaren Bereich liegt.

Bei der Untersuchung weiterer symmetrischer Dinitrile stellte sich heraus, dass die selektive Hydroborierung von Dinitrilen zu den desymmetrisierten Diborylaminonitrilen **28** stark abhängig von der Art und Länge des Linkers zwischen den Nitrilgruppen ist. Wie in Schema 6.6 gezeigt, reagierten *meta*-Phthalodinitril und *ortho*-Phthalodinitril im Gegensatz zu Terephthalodinitril **(27b)** nicht, beziehungsweise nur sehr langsam. Auch die prochiralen Malodinitrilderivate **27i**,**j**, deren azide α -Position durch Fluorierung geschützt wurde, konnten nicht selektiv hydroboriert werden.

Bei den unsubstituierten Alkyldinitrilen anderer Kettenlänge zeigte Succinodinitril (27k) keine Reaktion, während Adipodinitril (27l) und Suberodinitril (27m) zwar teilweise hydroboriert wurden bis das Reduktionsmittel aufgebraucht war. Dabei nahm die beobachtete Selektivität allerings mit zunehmender Länge der Alkylkette ab und es entstand ein Gemisch aus unverbrauchtem Substrat 27, desymmetrisiertem, teilweise hydroboriertem Nitrilamin 28 und vollständig hydroboriertem Diamin 29.

Wie in Kapitel 2.2.3 berichtet, sind die Möglichkeiten, synthetisch difunktionelle Substrate wie Dinitrile selektiv zu desymmetrisieren, bisher eingeschränkt. Gerade die selektive Reduktion einer Nitrilgruppe eines Dinitrils war nur für wenige, einfache Substrate bekannt. Nach der umfangreichen Studie zur Reduktion von Malodinitrilen durch Lin und Huang^[239] beleuchten die hier beschriebenen Untersuchungen der eisenkatalysierten Nitrilhydroborierung nun auch die selektive



Schema 6.6: Symmetrische Dinitrile, die katalysiert durch boxmi-Eisen(II)komplexe nicht selektiv desymmetrisierend hydroboriert werden konnten. Reaktionsbedingungen: 100 µmol Substrat; ^a2 mol% (*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Ns] **(13a)** in 2 mL Tetrahydrofuran; ^b2 mol% (*S*)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)Ns] **(13c)** in 2 mL Diethylether; 20 h bei Raumtemperatur.

Reduktion längerkettiger Dinitrile im Detail und ermöglichen einen einfachen synthetischen Zugang zu substituierten 5-Aminovaleronitrilen aus den Glutarodinitrilen.

6.3 Mechanistische Aspekte

Seit 2015 werden Eisen(II)neosylkomplexe des boxmi-Liganden als Präkatalysatoren in der Reduktionskatalyse eingesetzt.^[292–295] Trotzdem konnten bislang keine zur Strukturanalyse geeigneten Einkristalle dieses Präkatalysators gewonnen werden; lediglich die Molekülstruktur des Pyridinaddukts (R)-[Fe(^{H,Ph}boxmi)Ns(py)] (30) konnte bestimmt werden.^[292] Durch den Einsatz des neu synthetisierten, achiralen Liganden ^{H,Me₂}boxmi und eines racemischen Gemischs des isopropylsubstituierten Liganden ^{H,iPr}boxmi konnten nun erstmals die Molekülstrukturen der entsprechenden Eisen(II)neosylkomplexe ohne weitere Addukte ermittelt werden, so wie sie in dieser und früheren Arbeiten in Katalysen eingesetzt wurden. Abbildung 6.2 zeigt die Molekülstrukturen im Festkörper.

Die verzerrte Sägebockstruktur der Komplexe **13a** und **13d** zeigt deutlich eine freie Koordinationsstelle, die im 2015 von Bleith beschriebenen Addukt **30** mit



Abbildung 6.2: Molekülstruktur der Eisen(II)alkylkomplexe (\pm)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] **(13a)** (links) und [Fe(^{H,Me2}boxmi)Ns] **(13d)** (rechts) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Links enthält der Kristall ein racemisches Gemisch beider Enantiomere. Rechts ist eines von vier kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt.
6 Selektive Hydroborierung von Nitrilen

trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie durch einen Pyridinliganden belegt ist. Für 13a beträgt der Geometrieindex $\tau'_4 = 0.68$, die größten Winkel am Eisenzentrum sind N_{Ox}–Fe–N_{Ox} mit 133.0 ° und N_{Im}–Fe–C mit 129.9 °. Die Bindungslängen zwischen dem Eisenzentrum und den Donoratomen sind unabhängig von Ladung und Donorelement sehr ähnlich und liegen zwischen 2.043 Å und 2.098 Å. Für 13d beträgt der Geometrieindex im Durchschnitt über die vier kristallographisch unabhängigen Moleküle $\tau'_4 = 0.73$, die Bindungswinkel N_{Ox}–Fe–N_{Ox} und N_{Im}–Fe–C sowie die Bindungslängen zwischen dem Eisenatom und den Donoratomen liegen bei vergleichbaren Werten zu 13a.

Bei beiden Alkylkomplexen ist die Trimethylsilylgruppe in Richtung des Ligandrückgrats orientiert (die Beträge der Torsionswinkel N_{Im} -Fe-C-Si liegen zwischen 32.1 °und 36.7 °), die freie Koordinationsstelle am Eisen wird also sterisch nicht von den Alkylresten verdeckt. Dennoch konnte NMR-spektroskopisch keine Reaktion der Eisen(II)alkylkomplexe mit Nitrilen beobachtet werden: Eine Umsetzung mit Benzonitril führte zu keiner Veränderung des paramagnetischen Spektrums. Im Gegensatz dazu reagierte der Eisen(I)komplex **14a** bereitwillig mit Benzonitril (siehe Anhang, Abbildung A.13). Ein für die Strukturaufklärung des entstehenden paramagnetischen Komplexes unabdingbarer Einkristall konnte leider nicht gewonnen werden.

Da die Bedingungen der katalytischen Hydroborierung von Nitrilen den Synthesebedingungen des Eisen(I)komplexes 14a entsprechen – also im Wesentlichen die Umsetzung des Eisen(II)alkylkomplexes 13a mit Pinakolboran in Anwesenheit beziehungsweise in Abwesenheit von Nitrilen – ist davon auszugehen, dass 14a zumindest die Rolle einer Nebenspezies im Katalysezyklus spielt.

Bei der Bildung des Eisen(I)komplexes aus dem Neosylkomplex wird das entsprechende Alkylboronat PinBNs (31) frei, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (Anhang, Abbildung A.14). Daraus folgt aus Gründen der Massenerhaltung, analog zum entsprechenden Cobaltkomplex,^[98] die Bildung eines Eisen(II)hydridokomplex 32; genau wie im Falle des Cobaltkomplexes konnte ein

solcher allerdings nicht nachgewiesen werden. Wurde die Umsetzung des Eisenalkylkomplexes mit Pinakolboran NMR-spektroskopisch in situ verfolgt, konnte kein Intermediat vor der Bildung des Eisen(1)komplexes beobachtet werden. Das IR-Spektrum von 14a zeigt keine Bande, die einer Fe-H-Streckschwingung zugeordnet werden könnte (siehe Anhang, Abbildung A.16). Wurde allerdings bei Raumtemperatur eine Lösung des Alkylkomplexes mit Pinakolboran versetzt, so ließ sich sofort eine starke Gasentwicklung beobachten – dies stützt die Theorie, dass der enstehende Hydridokomplex instabil ist und sich sofort nach seiner Bildung in den Eisen(I)komplex und gasförmigen Wasserstoff zersetzt. Dieser wurde ebenfalls im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Anhang, Abbildung A.14). Eine Isolierung des Hydridokomplexes auf anderem Weg war ebenfalls nicht erfolgreich: Die Umsetzung von (*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Br] (33) mit Kaliumtriethylborhydrid zeigte ebenso wie die Umsetzung von 13a oder 14a mit Wasserstoffgas selbst bei Bestrahlung mit UV-Strahlung einer Wellenlänge von 390 nm keine Reaktion. Dies kann mit einer hohen Instabilität des Hydridokomplexes, dessen Bildung aus dem Alkylkomplex zusätzlich der Triebkraft durch die Bildung einer stabileren C-B-Bindung im Alkylboronat bedarf, in Einklang gebracht werden.

Wie in Tabelle 6.1, 6.2 und 6.3 ersichtlich, waren sowohl die Eisen(II)alkylkomplexe 13 als auch die Eisen(I)komplexe 14 in der Nitrilhydroborierung als Katalysatoren aktiv, wenn auch in unterschiedlichem Maße. Um dies näher zu untersuchen, wurde die Hydroborierung von 4-Fluorbenzonitril (22b) katalysiert von 13a und 14a NMRspektroskopisch *in situ* verfolgt. In Abbildung 6.3 ist der Umsatz, genauer der Anteil des Produkts an allen fluorhaltigen Verbindungen im Reaktionsgemisch aufgetragen.

Wie schon in den Experimenten mit fester Reaktionsdauer zur Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigt der Eisen(I)komplex 14a eine geringere Reaktivität als der Alkylkomplex 13a. Eine Aktivierungsperiode mit geringerer aber steigender Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Umsetzung, wie sie bei einer vorgeschal-

6 Selektive Hydroborierung von Nitrilen



Abbildung 6.3: Reaktionsfortschritt der eisenkatalysierten Hydroborierung von 4-Fluorbenzonitril **(22b)** mit Pinakolboran in Anwesenheit von 0.1 mol% (\pm)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Ns] **(13a)** oder (*S*,*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ **(14a)**. Gezeigt ist der durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie *in situ* bestimmte Anteil des Produkts an allen fluorhaltigen Spezies im Reaktionsgemisch. Links: Gesamtansicht, rechts: Ausschnitt.

teten, geschwindigkeitsbestimmenden Katalysatoraktivierung zu erwarten wäre, ist aber in beiden Fällen nicht zu erkennen.

Während man aus der mangelnden Reaktivität des Alkylkomplexes bei stöchiometrischer Umsetzung mit Benzonitril eine Aktivierung des Eisen(II)präkatalysators zu Eisen(I) als aktiver Katalysatorspezies vermuten könnte, wird dies durch diese kinetischen Experimente widerlegt. **13a** ist der aktivere Katalysator, wird also während der Katalysatoraktivierung nicht zunächst zu Eisen(I) umgesetzt, welches dann mit dem Nitril reagieren könnte. Zugleich ist die geringere Aktivität von **14a** nicht von einer Aktivierungsperiode begleitet – eine mögliche Erklärung dafür ist, dass **14a** zunächst mit Pinakolboran in einem schnell eingestellten, aber auf der Eduktseite liegenden Gleichgewicht zum Hydridokomplex umgesetzt werden muss. Ebenso möglich ist aber, dass die Nitrilhydroborierung mit 14a nach einem gänzlich anderen Mechanismus als mit 13a verläuft.

Für die Hydroborierung mit **13a** als Präkatalysator ist aber der Hydridokomplex **32** der wahrscheinlichste Eintrittspunkt in den Katalysezyklus. Die Katalysatoraktivierung scheint über eine Bindungsmetathese mit Pinakolboran abzulaufen: Das Alkylboronat, das bei diesem Aktivierungsweg als Kopplungsprodukt erwartet wird, wurde wie oben geschildert bei der stöchiometrischen Umsetzung von **13a** mit Pinakolboran nachgewiesen. Ein alternativer Aktivierungsweg beginnend mit einer Insertion des Nitrils in die Eisen–Alkylbindung kann ausgeschlossen werden: Nicht nur wurde keine Reaktion bei der stöchiometrischen Umsetzung von **13a** mit Benzonitril beobachtet, auch bei der katalytischen Umsetzung von Benzonitril mit Pinakolboran und einer großen Katalysatorbeladung von **13a** von 10 mol% wurde ein bei einer solchen Katalysatoraktivierung erwartetes Kopplungsprodukt von Nitril und Alkylrest, ein α-Neosylbenzylamin, nicht beobachtet.

Basierend auf dem Eisen(II)hydridokomplex als aktiver Spezies und Eintrittspunkt in den Katalysezyklus ist in Schema 6.7 eine Mechanismushypothese für die eisenkatalysierte Hydroborierung von Benzonitril gezeigt.

Der Hydridokomplex **32** wird durch ein Nitrilmolekül koordiniert, das anschließend in die Fe–H-Bindung insertiert. Durch eine σ -Bindungsmetathese der Fe–N-Bindung mit der B–H-Bindung eines Moleküls Pinakolboran wird das Eisenhydrid regeneriert und die erste B–N-Bindung geknüpft. Es folgt eine erneute Insertion der C–N-Doppelbindung in die Fe–H-Bindung zu einem Amidokomplex, und eine erneute σ -Bindungsmetathese mit einem weiteren Molekül Pinakolboran zu einem Eisen(II)hydrido-Amminkomplex. Das Produkt **23a** dissoziiert, um den aktiven Katalysator **32** wieder freizusetzen. Dieser kann unter Freisetzung von Wasserstoffgas zum freien Eisen(I)komplex **14a** reagieren, der aber in diesem Katalysezyklus nicht aktiv ist.

Diese Mechanismushypothese lässt sich also als Abfolge von Insertionen von C-N-Mehrfachbindungen in Fe^{II}-H-Bindungen und σ -Bindungsmetathesen be-

6 Selektive Hydroborierung von Nitrilen



Schema 6.7: Hypothese eines Mechanismus für die Hydroborierung von Benzonitril mit Pinakolboran zum Diborylamin **23a** in Gegenwart des Präkatalysators (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] (**13a**) über wiederholte Insertion und σ -Metathese.

schreiben, wobei Eisen durchgehend im Oxidationszustand +II vorliegt. Die Abwesenheit organoradikalischer Intermediate ist im Einklang mit der Beobachtung, dass bei der Hydroborierung von Cyclopropylnitril **(22p)** keine offenkettigen Spezies, sowie bei der Hydroborierung von 5-Hexennitril **(22w)**, Glutarodinitril **(27c)** und Adipodinitril **(271)** keine Ringschlussreaktionen auftreten. Auch Experimente mit isotopenmarkiertem Deutero-Pinakolboran stützten diese Katalysehypothese ohne weitere Wasserstoffdonoren: Bei der Umsetzung von Benzonitril mit deuteriertem Pinakolboran entstand selektiv das in benzylischer Position vollständig deuterierte Benzylamin. Der postulierte Mechanismus ist außerdem im Einklang zu dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Mechanismus einer mangankatalysierten Nitrilhydroborierung durch Baik und Trovitch, der ebenfalls in einer Abfolge aus Nitrilinsertion und σ -Metathese durchgehend mit Mangan in der Oxidationsstufe +11 abläuft.^[199]



Schema 6.8: Beobachtetes Dimerisierungsprodukt **35** bei stöchiometrischer Umsetzung des Eisen(I)komplexes **14a** mit Benzonitril und Pinakolboran sowie wahrscheinliches Intermediat **34**.

6 Selektive Hydroborierung von Nitrilen

Wurde allerdings der racemische Eisen(I)komplex **14b** mit stöchiometrischen Mengen Benzonitril und Pinakolboran umgesetzt, so wurden Einkristalle erhalten, die sich in der Strukturanalyse als zweikerniger, Ethylendiamid-verbrückter Komplex **35** herausstellten. Schema 6.8 zeigt die Strukturformel, in Abbildung 6.4 ist die Molekülstruktur im Festkörper dargestellt. Abgesehen von den zur Strukturanalyse verwendeten Kristallen konnte der Komplex leider nicht erneut isoliert und charakterisiert werden.



Abbildung 6.4: Molekülstruktur des Ethylendiamid-verbrückten zweikernigen Eisen(II)komplexes (*rac*)-[(Fe(^{H,/Pr}boxmi))₂(μ -(N(BPin)CHPh)₂)] (**35**) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der benzylischen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet und Phenylgruppen in grau dargestellt. Ein kokristallisiertes Molekül Tetrahydrofuran ist ausgeblendet.

Die Ethylendiamid-Spezies kommt offensichtlich durch eine homolytische Bindungsknüpfung zweier Spezies mit am ehemaligen Nitrilkohlenstoffatom zentrierten Radikalcharakter zustande. Die Monomerspezies 34 lässt sich als Eisen(II)-Organoradikal, aber auch als Eisen(I)iminkomplex beschreiben. Nach dem in Schema 6.7 gezeigten Mechanismus kann 34 nicht aus dem Alkylkomplex 13a entstehen: Ein entsprechender Eisen(I)iminkomplex 34 kommt im Katalysezyklus nicht vor.

Folglich scheint es wahrscheinlicher, dass die Hydroborierung von Nitrilen mit dem Eisen(I)komplex 14a als Präkatalysator nicht über den Hydridokomplex 32 abläuft, sondern nach einem eigenen Mechanismus. In Schema 6.9 ist ein solcher hypothetischer Mechanismus aufgestellt.

Zunächst koordiniert das Nitrilsubstrat an den Eisen(I)komplex 14a. Dabei sei dahingestellt, ob die tatsächlich aktive Spezies von 14a als Dimer oder als Monomer vorliegt; die in Kapitel 5.2 beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass die Eisen(I)komplexe 14 in Lösung zwar wahrscheinlich als Dimer stabilisiert vorliegen, mit geeigneten Liganden aber bereitwillig als Synthon monomerer T-förmiger Komplexe reagieren.

An den Eisen(I)nitrilkomplex koordiniert Pinakolboran in einer oxidativen Addition zum sechsfach koordinierten Eisen(III)boryl-Hydridokomplex. Anschließend insertiert das Nitril in die Fe–H-Bindung, wobei das Nitril-Kohlenstoffatom reduziert wird. Eine reduktive Eliminierung verschiebt den Borylliganden auf das Stickstoffatom und regeneriert Eisen(I). Dieser Komplex **34** kann zum kristallographisch beobachteten Ethylendiamid-verbrückten Komplex **35** dimerisieren, was aufgrund der irreversibel geknüpften C–C-Bindung einen Pfad der Katalysatordeaktivierung darstellt. Findet diese Dimerisierung nicht statt, kann durch eine zweite Sequenz aus oxidativer Addition von Pinakolboran, Insertion der C–N-Doppelbindung und reduktiver Eliminierung das Amin entstehen und durch Dissoziation den aktiven Liganden **14a** wieder freisetzen.

Im Gegensatz zum Mechanismus ausgehend vom Alkylkomplex als Präkatalysator, der in Schema 6.7 dargestellt ist und Eisen ausschließlich in der Oxidati6 Selektive Hydroborierung von Nitrilen



Schema 6.9: Hypothese eines Mechanismus für die Hydroborierung von Benzonitril mit Pinakolboran zum Diborylamin **23a** in Gegenwart des Präkatalysators (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (**14a**) über oxidative Addition/reduktive Eliminierung (Eisen(II)/Eisen(III)) und Insertion.

onsstufe +11 beinhaltet, liegt für diesen Mechanismus ausgehend von Eisen(1) als Präkatalysator Eisen in den Oxidationsstufen +1 und +111 vor. Ein postulierter Eisen(I)iminokomplex 34, der nur in diesem Katalysezyklus vorkommt, lässt sich auch als organoradikalischer Eisen(II)amidkomplex beschreiben und ein entsprechendes Dimerisierungsprodukt 35 wurde kristallographisch beobachtet. Allerdings zeigten für den Mechanismus in Schema 6.9 genau wie in Schema 6.7 die Radikalmarkersubstrate Cyclopropylnitril, 5-Hexennitril, Glutarodinitril und Adipodinitril keine Ringöffnungs- beziehungsweise Ringschlussreaktionen, die für einen organoradikalischen Charakter der Katalyseintermediate zu erwarten wären. Dies lässt sich allerdings auch plausibel durch eine ausreichende Stabilisierung des Intermediats 34 durch das Eisenzentrum in der Form eines Eisen(I)iminkomplexes erklären ein weit überwiegend metalloradikalischer Charakter unterdrückt die katalytische Reaktivität charakteristisch für organoradikalische Intermediate, und nur die Irreversibilität der Dimerisierung zu 35 erlaubt die Beobachtung dieser Spezies. Ein ähnlicher Mechanismus wurde, wie in Kapitel 2.2.1 dargelegt, durch Komuro und Hashimoto für die Nitrilhydroborierung mit einem Eisenkatalysator mit Carbenligand postuliert.^[201] Dabei lag Eisen in einer Abfolge von oxidativer Addition von Pinakolboran und Nitrilinsertion in den Oxidationszuständen ±0 und +11 vor.

Die eisenkatalysierte Hydroborierung von Mononitrilen verläuft also bei Einsatz von Eisen(II)alkylkomplexen als Präkatalysatoren nach einer Aktivierung des Katalysators zum Eisen(II)hydrid über eine Serie von Insertionen der C–N-Mehrfachbindung in die Fe–H-Bindung und σ -Metathesen mit Pinakolboran im Oxidationszustand +II, wobei der unsubstituierte Eisen(I)komplex **14a** eine Nebenspezies des Katalysezyklus darstellt. Dieser ist ebenfalls katalytisch aktiv, reagiert aber in einem separaten, langsameren Mechanismus, der über oxidative Additionen, Insertionen und reduktive Eliminierungen in einem Eisen(I)/Eisen(III)system abläuft.

Es ist davon auszugehen, dass die selektive Hydroborierung von Dinitrilen grundsätzlich nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft. Die in Tabelle 6.3 dargestellten

6 Selektive Hydroborierung von Nitrilen

Ergebnisse der Katalyseoptimierung zeigen einen ähnlichen Unterschied in der Aktivität zwischen Eisen(II)- und Eisen(I)präkatalysatoren. Die Ursache für die besondere Selektivität dieser Reaktion kann dabei nicht lückenlos erklärt werden. Die Sensititivät der Reaktion gegenüber der Kettenlänge und der Geometrie eines aromatischen Linkers zwischen den beiden Nitrilgruppen (siehe Schema 6.6) legt ein zyklisches Intermediat nahe. Der in Schema 6.7 gezeigte Mechanismus ausgehend vom Eisen(II)alkylkomplex weist maximal fünffachkoordinierte Eisenkomplexe auf und würde so theoretisch die durchgehende Koordination der zweiten Nitrilgruppe im Substrat an maximal sechsfachkoordinierte Komplexe erlauben. Die selektive Hydroborierung eines noch unberührten Dinitrilsubstratmoleküls 27 anstelle eines bereits reduzierten Nitrilamins 28 kann mit der Sterik der Diborylamingruppe an 28 oder aber mit einem Chelateffekt erklärt werden: Verdrängt ein Dinitril 27 das Nitrilamin 28 als Ligand am aktiven Katalysator aufgrund der höheren Komplexstabilität, so folgt logisch die selektive Umsetzung von 27 zu 28 bei einer unzureichenden Menge an Pinakolboran anstelle eines Gemischs aus 27, 28 und 29.

Diese Hypothese einer zweifachen Koordination der Dinitrile an ein Eisenzentrum lässt sich allerdings nicht mit dem in Schema 6.9 postulierten Mechanismus in Einklang bringen. Nach der oxidativen Addition von Pinakolboran ergäbe sich ein siebenfachkoordinierter Eisen(III)komplex, was als ausgeschlossen gelten kann. Dennoch lassen sich Dinitrile bei Einsatz des Eisen(I)komplexes **14a** mit gleicher Selektivität, wenn auch mit geringerer Aktivität hydroborieren. Auch die selektive Hydroborierung von Terephthalodinitril **(27b)** zum Nitrilamin **28b** lässt sich mit einem metallazyklischen Intermediat nicht erklären – die Rigidität des aromatischen Molekülrückgrats von **27b** lässt dies nicht zu.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Eigenschaften und die Reaktivität eines durch reversible Dimerisierung maskierten T-förmigen Eisen(I)komplexes und seine Funktion in der eisenkatalysierten Hydroborierung von Nitrilen und Dinitrilen. Dabei wurden verschiedene Derivate des Bis(oxazolinylmethyliden)isoindolato-Pincerliganden (boxmi) eingesetzt.

Um bessere Kristallisationseigenschaften von boxmi-Komplexen zu erreichen und damit deren eindeutige Charakterisierung durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall zu ermöglichen, wurde zunächst erstmals ein achirales Derivat des boxmi-Liganden synthetisiert. Durch den Einsatz von 2-Amino-2-methylpropanol konnte der achirale, tetramethylsubstituierte Protioligand ^{H,Me2}boxmiH in drei Schritten in einer Ausbeute von insgesamt 13 % dargestellt werden.

Die Kristallisationseigenschaften dieses neuen, achiralen Liganden, sowie von racemischen Gemischen der bekannten boxmi-Derivate wurde anschließend erprobt, indem eine Reihe diamagnetischer Komplexe mit diesen Liganden hergestellt und durch Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert wurden. Sowohl Komplexe mit dem achiralen Liganden, als auch solche mit einem racemischen Gemisch des bekannten chiralen, isopropylsubstuierten Liganden ^{H,*i*Pr}boxmi zeigten deutlich bessere Kristallisationseigenschaften als die zuvor verwendeten homochiralen Komplexe. So konnten boxmi-Metall(III)halogenidokomplexe von Aluminium, Gallium und Indium hergestellt und kristallisiert werden. Thalliumkomplexe von boxmi konnten als Thallium(III)trifluoracetatokomplexe sowie als verzerrt T-förmige Thallium(I)komplexe isoliert werden. Diamagnetische, T-förmige Komplexe von Kup-

7 Zusammenfassung

fer(I) und Silber(I) mit racemischen Gemischen chiraler boxmi-Protioliganden wurden ebenfalls hergestellt und strukturell charakterisiert. Diese Komplexe können, auch durch den möglichen Vergleich unterschiedlicher Koordinationsgeometrien, zukünftig beispielsweise als diamagnetische Referenzverbindungen für die NMRspektroskopische Untersuchung paramagnetischer Komplexe des boxmi-Liganden dienen.

Mit diesen Werkzeugen wurde anschließend ein boxmi-Eisenkomplex in der Oxidationsstufe +1 untersucht, dessen T-förmige Gestalt durch einen ungewöhnlichen Dimerisierungsmodus maskiert ist: Das ungesättigte Eisenzentrum koordiniert an das Ligandenrückgrat eines zweiten boxmi-Eisenfragments. Von diesem monovalenten Eisendimer konnte durch Variation der Ligandensubstitution ein homochirales, ein heterochirales und ein achirales Derivat hergestellt und strukturell charakterisiert werden.

Trotz ihrer Dimerisierung reagierten die Komplexe als Synthon eines monomeren, T-förmigen Eisen(I)komplexes. Reine σ -Donorliganden koordinierten nicht an das elektronenreiche Eisenzentrum. Mit Liganden mit π -Akzeptorcharakter wie Pyridin und Tolan bildeten sich die monomeren, verzerrt tetraedrischen *highspin* Adduktkomplexe. In Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid wurde zunächst ein quadratisch-pyramidaler *low-spin* Dicarbonylkomplex mit 17 Valenzelektronen dargestellt und strukturell charakterisiert. Dieser erwies sich überraschenderweise als instabil gegenüber der Bildung eines quadratisch-planaren Monocarbonylkomplexes mit lediglich 15 Valenzelektronen. Der strukturell charakterisierte Komplex ist erst der zweite bekannte Vertreter eines derartigen quadratisch-planaren Eisen(I)monocarbonylkomplexes.

Distickstoff koordinierte nicht an die dimeren Eisen(I)komplexe. Azobenzol jedoch oxidierte sie unter Bildung eines Diphenylhydrazindiyl-verbrückten Eisen(II)dimers. Ebenso wurde mit Propylensulfid ein sulfidoverbrücktes Eisen(II)dimer erhalten und charakterisiert. Die Isomerisierung von Stilbenoxid bei der analogen Umsetzung zu Stilben sowie die unerwartete Stereochemie des Hydrazindiyl-Dimers sind klare Indizien für eine schrittweise Oxidation der Eisen(I)dimere statt einer konzertierten Insertion und stützen so ebenfalls die Interpretation der Eisen(I)dimere als Synthons eines monomeren, T-förmigen Eisen(I)komplexes.

Die Eisen(II)alkylkomplexe des boxmi-Liganden, die der Ausgangspunkt der Synthese dieser Eisen(I)dimere waren, wurden außerdem als Präkatalysatoren zur Hydroborierung von Nitrilen eingesetzt. Insgesamt 16 elektronenreiche und elektronenarme Aryl- und Alkylnitrile wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Diborylaminen reduziert.

Neben dem Eisen(II)alkylkomplex zeigte auch das Eisen(I)dimer katalytische Aktivität in der Hydroborierung von Nitrilen. Anhand mechanistischer Untersuchungen wurden für diese beiden Präkatalysatoren zwei verschiedene Katalysezyklen aufgestellt: Für den Eisen(II)alkylkomplex wird eine Katalysatoraktivierung mit Pinakolboran zu einem instabilen Eisen(II)hydridokomplex als aktive Spezies angenommen. Die Nitrilhydroborierung läuft anschließend über eine zweifache Abfolge von Insertion der C–N-Mehrfachbindung in die Fe–H-Bindung und σ -Metathese von Pinakolboran mit der Fe–N-Bindung ab. Das Eisenzentrum bleibt dabei in der Oxidationsstufe +II.

Für den Einsatz des Eisen(I)komplexes als Präkatalysator wurde dagegen zunächst eine oxidative Addition von Pinakolboran an den Eisen(I)nitrilkomplex zu einem Eisen(III)borylhydridokomplex postuliert. Nach Insertion des Nitrils in die Fe–H-Bindung entsteht bei einer reduktiven Eliminierung ein Eisen(I)-(*N*boryl)iminokomplex, dessen Produkt einer radikalartigen Dimerisierung strukturell charakterisiert werden konnte. Der postulierte Katalysezyklus wird vervollständigt durch eine zweite Sequenz aus oxidativer Addition, Insertion und reduktiver Eliminierung und einer Abspaltung des Diborylamins als Katalyseprodukt.

Neben dieser Hydroborierung von einfachen Nitrilen konnte durch Zugabe der stöchiometrisch nötigen Menge Pinakolboran die selektive Reduktion einzelner Gruppen in difunktionalisierten Susbtraten erreicht werden. Ketonitrile konnten so

7 Zusammenfassung

in Abhängigkeit von der Pinakolboranmenge selektiv zu den Boryloxynitrilen oder den vollständig reduzierten Boryloxy-diborylaminen umgesetzt werden. Analog dazu wurde erstmals systematisch die selektive Hydroborierung von Dinitrilen zu den Aminonitrilen untersucht. Insbesondere Terephthalodinitril und verschiedene Derivate des Glutarodinitrils konnten dabei in hervorragender Selektivität zu den Aminonitrilen reduziert werden.

Teil III

Experimentelle Methoden

8.1 General Remarks

Unless indicated otherwise, all experiments were conducted under a protective atmosphere of argon. Standard Schlenk and glove box techniques were applied, and Argon 5.0 was dried by passing over phosphorus pentoxide before use. All chemicals were obtained from commercial suppliers. Pentane, hexane, toluene, diethyl ether and tetrahydrofurane were purified by a Solvent Purification System (MBRAUN SPS-800). In some cases (for UV/Vis spectroscopy, mass spectrometry and selected reactions as indicated) these solvents were subjected to additional drying over potassium metal, distillation and degassing by the freeze-pump-thaw method ('extra-dry' solvents). Other solvents were dried with potassium metal, calcium hydride or molecular sieves as recommended in the literature^[296] and degassed by freeze-pump-thaw cycles. Liquid organic substrates for catalysis and reactants for reactivity studies of boxmi complexes were dried with molecular sieves and degassed by repeated freeze-pump-thaw cycles. Solid substrates were dried by heating under reduced pressure only if hygroscopic and otherwise used as received. Where indicated, silica for flash column chromatography was deactivated by stirring in a mixture of petroleum ether and triethylamine (20:1) for 30 min, filled into the chromatography column as a slurry in this solvent mixture, and rinsed with pure eluent prior to addition of the crude product to the column.

8.2 Analytical Methods

NMR Spectroscopy

Nuclear Magnetic Resonance spectra were recorded on BRUKER AVANCE II 400 and AVANCE III 600 instruments. Deuterated solvents for all coordination compounds and air-sensitive borylamines were dried and degassed (*vide supra*). Residual solvent signals were used as internal reference in ¹H and ¹³C spectra according to Fulmer *et* $al.^{[297]}$ All heteronuclei spectra were recorded with proton decoupling. Multiplicities are given as singulet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), quintet (quin), septet (sept), multiplet (m) or combinations thereof. Coupling constants \mathcal{J} are given, unless indicated otherwise, for H–H coupling. For compounds not yet described in the literature, signals were assigned with the help of two-dimensional ¹H¹³C HSQC and HMBC spectra.

Mass Spectrometry

High resolution mass spectra were recorded on JEOL ACCUTOF GCx, BRUKER TIMsTOFFLEX (ESI) and BRUKER APEXQE FT-ICR (DART, ESI) instruments at the Institute for Organic Chemistry at the University of Heidelberg. For LIFDI-MS analyses, the samples were dissolved in extra-dry tetrahydrofurane and directly injected into the instrument from a vial under argon atmosphere.

Elemental Analysis

Elemental analyses were performed at the Institute for Organic Chemistry at the University Heidelberg on a VARIO MICRO CUBE by ELEMENTAR.

Infrared Spectroscopy

Infrared (IR) spectra were recorded under protective atmosphere on AGILENT CARY 630 FTIR spectrometers with diamond ATR crystals with samples in solid state or in solution, as indicated.

UV/Vis Spectroscopy

UV/Vis spectra were recorded under protective atmosphere in extra-dry tetrahydrofurane on a VARIAN CARY 5000 UV/Vis/NIR spectrometer. Shoulders are indicated by (sh). Concentrations refer to the molecular mass of dimeric complexes.

EPR Spectroscopy

X-band EPR spectra were recorded in solution at 295 K on a MAGNETTECH MINI-SCOPE MS 400 instrument. Experimental data were fitted with EasySpin^[298].

X-Ray Diffraction

Single crystal X-ray diffraction experiments were performed by at the Laboratory for Structural Analysis at the Institute for Inorganic Chemistry at the University of Heidelberg. Data was collected with a AGILENT SUPERNOVA E DUAL diffractometer with copper K_{α} or molybdenum K_{α} radiation. Structures were solved and refined by Prof. Dr. Hubert Wadepohl and Prof. Dr. Joachim Ballmann. Visualizations of atomic structures were obtained with OLEX2 crystallography software.^[299]

Magnetometry

Magnetometric measurements in solution were performed according to the Evans method^[244–246] with a capillary of pure solvent inserted into the NMR tube with the dissolved sample. The diamagnetic contribution to the magnetic susceptibility was calculated using Pascal's constants^[300] and substracted from the experimentally

obtained susceptibility to give the paramagnetic susceptibility only. For dimeric complexes, susceptibilities were calculated per dimer molecule, not per iron centre.

High Performance Liquid Chromatography

Enantiomeric excess of chiral catalysis products was determined *via* chiral High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Before analysis, the borylamine product was protected as the corresponding benzoyl ester: To that end, the catalytic product was stirred with 20 mg of silica in dichloromethane for one hour. After filtration, all volatiles were removed *in vacuo*, the residue redissolved in dichloromethane and stirred with 1.0 eq. of trichloromethane and 1.0 eq. of benzoyl chloride for another hour. The reaction was quenched by addition of concentrated aqueous sodium bicarbonate solution, extracted with dichloromethane and dried with sodium sulphate. All volatiles were removed *in vacuo*, the residue was dissolved in a 1:1 mixture of hexane and ethyl acetate and filtered over deactivated silica (*vide supra*).

Measurements were performed on an AGILENT TECHNOLOGIES 1200 SERIES instrument with a DAICEL CHIRALPAK AD-H column.

Computational Methods

Calculations were designed and evaluated by Tim Bruckhoff. Geometry optimizations were based on the experimentally determined molecular structures and performed with Gaussian 16, Revision C.01^[301] at the B3LYP/def2-TZVP/def2-SVP level of DFT for doublet multiplicity. Susceptibility modelling was performed with ORCA version $5.0.3^{[302]}$ on CAS-SCF-NEVPT2 level of theory including into the active space those molecular orbitals most closely resembling the iron 3d atomic orbitals and linear combinations of the carbonyl π^* molecular orbitals (7 orbitals for **19**, 9 orbitals for **18**). Resources were kindly provided by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant INST 40/575-1 FUGG (Justus2 cluster).

8.3 Synthesis

8.3.1 Ligands

The procedure for the synthesis of boxmi ligands generally followed the literature. The intermediates **2** and **3** were synthesized according to the original publication^[95], while the final step followed an alternative route initially applied to the synthesis of the related NON-ligand boxman.^[240,242] The protioligand (*S*)-^{Me,Ph}boxmiH (**1c**) had been synthesized previously by Dr. Clemens Blasius following a literature procedure.^[95] (*R*)-enantiomers of given chiral protioligands or precursors were synthesized with corresponding D-amino alcohols following the same procedure. Analytical properties of the enantiomers were in accordance.

As noted above, the stereodescriptor given for boxmi ligands applies to both stereogenic centers; a *meso*-form of the ligand has not been used in this thesis. For dinuclear complexes containing two boxmi ligands, the first stereodescriptor given applies to both stereogenic centers of one boxmi moiety, the second descriptor to both centers of the other moiety.

Diethyl 2,2'-((1Z,3Z)-isoindoline-1,3-diylidene)diacetate (2)

Following a literature procedure,^[95] 10.0 g (68.0 mmol, 1.0 eq.) of phthalic anhydride and 118 g (340 mmol, 5.0 eq.) of ethyl 2-(triphenyl- λ^5 -phosphaneylidene)acetate were heated to 140 °C for 20 h in a Schlenk flask. Under ambient atmosphere, the melt was poured onto a pad of silica and eluated with a mixture of petroleum ether and ethyl acetate (4:1 \rightarrow 3:1). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified



by flash column chromatography (silica, petroleum ether and ethyl acetate 4:1 \rightarrow

3:1). The product was isolated as an orange-coloured solid in 54 % yield. Spectral data are in accordance with the literature.^[95]

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 11.50 (s, 1 H), 7.69–7.68 (m, 2 H), 7.54–7.52 (m, 2 H), 5.64 (s, 2 H), 4.30 (q, \mathcal{J} = 7.1 Hz, 4 H), 1.36 (t, \mathcal{J} = 7.2 Hz, 6 H).

2,2'-((1Z,3Z)-isoindoline-1,3-diylidene)bis(N-((S)-1-hydroxy-3-methylbutan-2-yl)acetamide) (3a)



Following a literature procedure,^[95] 5.00 g of compound **2** (17.4 mmol, 1.0 eq.) and 8.98 g L-valinol (87.0 mmol, 5.0 eq.) were heated to 120 °C in a Schlenk flask. A catalytic amount of sodium hydride (ca. 0.2 eq.) was added to the melt, and the mixture was stirred at the same temperature for 2 h. For 2–3 times, the reaction mixture was allowed to cool down for 15 min, volatiles were removed *in vacuo*, and the mixture was

heated again for 20 min. After that, the melt was dissolved in hot methanol and evaporated onto Celite. The raw product was purified by flash column chromatography (silica, dichloromethane and methanol 50:1 \rightarrow 20:1). The product was isolated as a purplish black solid in 48 % yield. Spectral data are in accordance with the literature.^[95]

¹**H** NMR (600.18 MHz, CD₃OD, 295 K): δ [ppm] = 7.77–7.76 (m, 2 H), 7.55–7.54 (m, 2 H), 5.78 (s, 2 H), 3.81–3.78 (m, 2 H), 3.66–3.60 (m, 2 H), 1.99–1.93 (m, 2 H), 0.99 (d, \mathcal{J} = 7.8 Hz, 6 H), 0.97 (d, \mathcal{J} = 6.8 Hz, 6 H).

2,2'-((1Z,3Z)-isoindoline-1,3-diylidene)bis(N-((S)-2-hydroxy-1-phenylethyl)-acetamide) (3b)

Following a procedure analogous to that of compound **3a**, the product was synthesized with L-phenylglycinol as a black solid in 66 % yield. Spectral data are in accordance with the literature.^[95]

¹**H NMR** (600.18 MHz, CD₃OD, 295 K): δ [ppm] = 7.78– 7.76 (m, 2 H), 7.55–7.53 (m, 2 H), 7.39–7.37 (m, 4 H), 7.34–7.31 (m, 4 H), 7.26–7.23 (m, 2 H), 5.81 (s, 2 H), 5.06 (dd, J = 7.0/5.6 Hz, 2 H), 3.80–3.73 (m, 4 H).



2,2'-((1Z,3Z)-isoindoline-1,3-diylidene)bis(N-(1-hydroxy-2-methylpropan-2-yl)acetamide) (3d)

Following a procedure analogous to that of compound **3a**, the product was synthesized with 2amino-2-methylpropan-1-ol as a black solid in 42 % yield.

¹H NMR (600.18 MHz, CD₃OD, 295 K): 7.75–7.74 (m, 2 H, H-2), 7.55 (m, 2 H, H-1), 5.73 (s, 2 H, H-5), 3.64 (s, 4 H, H-9), 1.34 (s, 12 H, H-8). ¹³C NMR (150.93 MHz, CD₃OD, 295 K): 170.8 (s, C-6), 149.3 (s, C-4), 136.1 (s, C-3) 131 2 (s, C-1) 122 0 (s, C-2) 90 3 (s, C-5) 70 3 (s)



C-3), 131.2 (s, C-1), 122.0 (s, C-2), 90.3 (s, C-5), 70.3 (s, C-9), 56.2 (s, C-7), 24.7 (s, C-8). **HRMS** (ESI⁻): 372.1929 (calcd. 372.1929 for $C_{20}H_{26}N_3O_4^-$, $[M - H]^-$).

(S)-^{H,*i*Pr}boxmiH (1a)



Amide **3a** (3.07 g, 7.66 mmol, 1.0 eq.) was suspended in 100 mL dry dichloromethane. At -78 °C, 2.4 mL (2.93 g, 18.2 mmol, 2.4 eq.) diethylaminosulfur trifluoride were added dropwise. After 2 h, the reaction was allowed to warm to room temperature, and after another hour it was quenched by addition of 50 mL 4 M aqueous ammonium hydroxide. The product was extracted with

dichloromethane, dried over sodium sulphate and purified by flash column chromatography (deactivated silica (*cf.* section 8.1), petroleum ether and ethyl acetate 4:1 \rightarrow 3:1) and isolated as a yellow solid in 60 % yield. Spectral data are in accordance with the literature.^[95]

¹**H NMR** (399.89 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 11.39 (s, 1 H), 7.68–7.66 (m, 2 H), 7.49–7.27 (m, 2 H), 5.69 (s, 2 H), 4.41–4.35 (m, 2 H), 4.07–4.00 (m, 4 H), 1.83–1.75 (m, 2 H), 1.09 (d, \mathcal{J} = 6.7 Hz, 6 H), 0.97 (d, \mathcal{J} = 6.7 Hz, 6 H).

(S)-^{H,Ph}boxmiH (1b)



Following a procedure analogous to that of **1a**, the product was synthesized from amide **3b** as a yellow solid in 34 % yield. Spectral data are in accordance with the literature.^[95]

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 11.90 (s, 1 H), 7.72–7.70 (m, 2 H), 7.51–7.50 (m, 2 H), 7.29–7.27 (m, 8 H), 7.23–7.20 (m, 2), 5.72 (s, 2 H), 5.30 (dd, \mathcal{J} = 9.7/8.9 Hz, 2 H), 4.65 (dd, \mathcal{J} = 9.9/8.2 Hz, 2 H), 4.06 (dd,

f = 8.6/8.3 Hz, 2 H).

H,Me2 boxmiH (1d)

Following a procedure analogous to that of **1***a*, the product was synthesized from amide **3***d* as a red solid in 58 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 11.70 (s, 1 H, H-5), 7.65–7.64 (m, 2 H, H-2), 7.46–7.45 (m, 2 H, H-1), 5.57 (s, 2 H, H-6), 4.02 (s, 4 H, H-10), 1.40 (s, 12 H, H-9). ¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 12.53 (s, 1 H, H-5), 7.11–7.10 (m, 2 H, H-2), 6.91–6.89



(m, 2 H, H-1), 5.71 (s, 2 H, H-6), 3.73 (s, 4 H, H-10), 1.32 (s, 12 H, H-9). ¹³C NMR (150.93 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 162.7 (s, C-7), 147.5 (s, C-4), 135.0 (s, C-3), 129.7 (s, C-1), 121.0 (s, C-2), 83.1 (s, C-6), 78.4 (s, C-10), 67.3 (s, C-8), 29.1 (s, C-9). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 162.7 (s, C-7), 148.0 (s, C-4), 135.3 (s, C-3), 129.4 (s, C-1), 121.0 (s, C-2), 83.4 (s, C-6), 78.1 (s, C-10), 67.7 (s, C-8), 29.2 (s, C-9). HRMS (ESI⁺): 338.1864 (calcd. 338.1863 for C₂₀H₂₄N₃O₂, [M + H]⁺). EA: calcd. C 71.19 %, H 6.87 %, N 12.45 %; found C 70.74 %, H 6.74 %, N 12.43 %.

8.3.2 Boron Group Complexes

Boron group metal halogenides were bought as anhydrous solids under protective atmosphere and handled under argon. Because white smoke was observed when handling anhydrous gallium chloride even in a glovebox, a standard solution in toluene was prepared and stored in an ampoule. All other halogenides were used as received.

 (\pm) -[Al(^{H,iPr}boxmi)Cl₂] (4a)



50.0 mg (S)-^{H,*i*Pr}boxmiH (137 µmol, 0.5 eq.), 50 mg (R)-^{H,*i*Pr}boxmiH (137 µmol, 0.5 eq.) and 29.3 mg lithium diisopropylamide (274 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 5 mL tetrahydrofuran and stirred for 3 h. A solution of 36.5 mg aluminium chloride (274 µmol, 1.0 eq.) in 1 mL tetrahydrofurane was added and the mixture was stirred overnight. All volatiles were removed *in vacuo*. The residue was

dissolved in toluene, filtrated over celite and the solvent was removed again. The residue was dissolved in 4.5 mL tetrahydrofuran, filtrated over a syringe filter, layered with pentane and kept at -40 °C for several days. The resulting crystals were washed with pentane. The product was isolated as a red solid in 72 % yield.

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 6.90–6.88 (m, 4 H, H-1 + H-2), 5.56 (s, 2 H, H-5), 5.00 (dt, \tilde{J} = 9.1/3.5 Hz, 2 H, H-7), 3.92 (dd, \tilde{J} = 8.6/3.8 Hz, 2 H, H-10), 3.81 (t, \tilde{J} = 8.9 Hz, 2 H, H-10), 3.47 (dsept, \tilde{J} = 6.9/3.3 Hz, 2 H, H-8), 0.85 (d, \tilde{J} = 6.8 Hz, 6 H, H-9), 0.63 (d, \tilde{J} = 7.1 Hz, 6 H, H-9). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 168.1 (s, C-6), 160.7 (s, C-4), 137.0 (s, C-3), 130.2 (s, C-1), 121.0(s, C-2), 83.0 (s, C-5), 69.3 (s, C-7), 68.6 (s, C-10), 30.5 (s, C-8), 19.4 (s, C-9), 14.5 (s, C-9). ²⁷Al NMR (C₆D₆, 104.20 MHz, 295 K): δ [ppm] = 53.0. MS (LIFDI⁺): 461.14 (calcd. 461.12 for C₂₂H₂₆AlCl₂N₃O₂⁺, M⁺). **EA**: calcd. C 57.15 %, H 5.67 %, N 9.09 %; found C 57.04 %, H 5.58 %, N 9.09 %.

(S)- $[Al(^{H,Ph}boxmi)Cl_2]$ (4b)

Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from 1.0 eq. (S)-^{H,Ph}boxmiH and recrystallized by layering a solution in toluene with pentane. The product was isolated as a red powder in 64 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.21– 7.17 (m, 8 H, H-9 + H-10), 7.11–7.08 (m, 2 H, H-11), 6.95 (s, 4 H, H-1 + H-2), 5.81 (dd, \tilde{J} = 8.9/3.4 Hz, 2 H,



H-7), 5.62 (s, 2 H, H-5), 4.00 (t, $\mathcal{J} = 8.6$ Hz, 2 H, H-12), 3.76 (dd, $\mathcal{J} = 8.3/3.4$ Hz, 2 H, H-12). ¹³**C** NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 168.8 (s, C-6), 161.5 (s, C-4), 143.1 (s, C-8), 137.1 (s, C-3), 130.4 (s, C-1), 128.7 (s, C-10), 127.9 (s, C-11),^{*i*} 127.1 (s, C-9), 121.1 (s, C-2), 82.9 (s, C-5), 76.8 (s, C-12), 67.6 (s, C-7). ²⁷Al NMR (C₆D₆, 156.39 MHz, 295 K): δ [ppm] = 53.7. **MS** (LIFDI⁺): 529.09 (calcd. 529.09 for C₂₈H₂₂AlCl₂N₃O₂⁺, M⁺). **EA**: calcd. C 63.41 %, H 4.18 %, N 7.92 %; found C 64.11 %, H 4.71 %, N 7.55 %.

(±)-[Ga(^{H,iPr}boxmi)Cl₂] (5a)

Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized with $54.7 \,\mu$ L of a 1 M solution of gallium trichloride in toluene (547 µmol, 1.0 eq.). The product was obtained as red crystals in 61 % yield.

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 6.89 (s, 4 H, H-1 + H-2), 5.53 (s, 2 H, H-5), 4.98 (ddd, \mathcal{J} = 9.5/4.5/3.4 Hz, 2 H, H-7), 3.88 (dd, \mathcal{J} = 8.6/4.6 Hz, 2 H,



ⁱ This signal was obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional ¹³C NMR spectrum, but was visible in the ¹H¹³C HSQC spectrum.

H-10), 3.73 (dd, $\mathcal{J} = 9.5/8.7$ Hz, 2 H, H-10), 3.39 (dsept, , $\mathcal{J} = 6.9/3.2$ Hz, 2 H, H-8), 0.87 (d, $\mathcal{J} = 6.8$ Hz, 6 H, H-9), 0.62 (d, $\mathcal{J} = 7.1$ Hz, 6 H, H-9). ¹³**C** NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 167.1 (s, C-6), 159.8 (s, C-4), 136.9 (s, C-3), 130.1 (s, C-1), 120.8 (s, C-2), 82.4 (s, C-5), 68.8 (s, C-7), 67.9 (s, C-10), 30.3 (s, C-8), 19.3 (s, C-9), 14.4 (s, C-9). ⁷¹Ga NMR (121.96 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 135.6. MS (LIFDI⁺): 503.16 (calcd. 503.07 for C₂₂H₂₆Cl₂GaN₃O₂⁺, M⁺). EA: calcd. C 52.32 %, H 5.19 %, N 8.32 %; found C 52.88 %, H 5.49 %, N 8.20 %.

(S)-[Ga(^{H,Ph}boxmi)Cl₂] (5b)



Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from 1.0 eq. (S)-^{H,Ph}boxmiH and 1.0 eq. of a 1 M solution of gallium trichloride in toluene. It was recrystallized by layering a solution in toluene with pentane and isolated as a red powder in 57 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.23– 7.18 (m, 8 H, H-9 + H-10), 7.12–7.10 (m, 2 H, H-11),

6.95 (s, 4 H, H-1 + H-2), 5.74 (dd, $\tilde{J} = 9.3/4.3$ Hz, 2 H, H-7), 5.60 (s, 2 H, H-5), 3.93 (t, $\tilde{J} = 8.9$ Hz, 2 H, H-12), 3.74 (dd, $\tilde{J} = 8.3/4.4$ Hz, 2 H, H-12). ¹³**C** NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 168.0 (s, C-6), 160.6 (s, C-4), 142.6 (s, C-8), 137.1 (s, C-3), 130.3 (s, C-1), 128.7 (s, C-10), 128.2 (s, C-11),ⁱⁱ 127.5 (s, C-9), 120.9 (s, C-2), 82.3 (s, C-5), 76.2 (s, C-12), 67.1 (s, C-7). ⁷¹Ga NMR (121.96 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 138.5. **MS** (LIFDI⁺): 571.10 (calcd. 571.03 for C₂₈H₂₂Cl₂GaN₃O₂⁺, M⁺). **EA**: calcd. C 58.68 %, H 3.87 %, N 7.33 %; found C 59.08 %, H 3.99 %, N 7.31 %.

ⁱⁱ This signal was obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional ¹³C NMR spectrum, but was visible in the ¹H¹³C HSQC spectrum.

(±)-[In(^{H,iPr}boxmi)Cl₂] (6a)

Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from indium trichloride and isolated as a yellow powder in 83 % yield.

¹**H NMR** (399.89 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 6.96– 6.90 (m, 4 H, H-1 + H-2), 5.50 (s, 2 H, H-5), 4.80 (ddd, \mathcal{J} = 9.6/4.9/3.2 Hz, 2 H, H-7), 3.80 (dd, \mathcal{J} = 8.8/4.9 Hz, 2 H, H-10), 3.57 (dd, \mathcal{J} = 9.6/8.8 Hz, 2 H, H-10), 3.14



(dsept, $\mathcal{J} = 6.9/3.2$ Hz, 2 H, H-8), 0.83 (d, $\mathcal{J} = 6.8$ Hz, 6 H, H-9), 0.62 (d, $\mathcal{J} = 7.1$ Hz, 6 H, H-9). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 168.9 (s, C-6), 161.2 (s, C-4), 137.9 (s, C-3), 130.0 (s, C-1), 120.7 (s, C-2), 81.9 (s, C-5), 68.8 (s, C-7), 67.2 (s, C-10), 30.3 (s, C-8), 19.0 (s, C-9), 14.1 (s, C-9). **MS** (LIFDI⁺): 549.11 (calcd. 549.04 for C₂₂H₂₆Cl₂InN₃O₂⁺, [M–H]⁺). **EA**: calcd. C 48.03 %, H 4.76 %, N 7.64 %; found C 49.10 %, H 5.21 %, N 7.27 %.

(S)-[ln(^{H,Ph}boxmi)Cl₂] (6b)

Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from 1.0 eq. (*S*)-^{H,Ph}boxmiH and indium trichloride. The product was isolated as a yellow powder in 84 % yield. ¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.26-7.25 (m, 4 H, H-9), 7.21–7.18 (m, 4 H, H-10), 7.12–7.09 (m, 2 H, H-11), 7.00–6.95 (m, 4 H, H-1 + H-2), 5.59 (s, 2 H, H-5), 5.52 (dd, \tilde{J} = 9.5/5.0 Hz, 2 H, H-7),



3.77 (dd, $\mathcal{J} = 9.5/8.5$ Hz, 2 H, H-12), 3.70 (dd, $\mathcal{J} = 8.4/5.0$ Hz, 2 H, H-12). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 169.7 (s, C-6), 161.8 (s, C-4), 141.6 (s, C-8),

138.0 (s, C-3), 128.9 (s, C-1), 128.4 (s, C-10), 128.1 (s, C-11),^{*iii*} 127.7 (s, C-9), 120.8 (s, C-2), 81.9 (s, C-5), 75.2 (s, C-12), 67.3 (s, C-7). **MS** (LIFDI⁺): 617.03 (calcd. 617.01 for $C_{28}H_{22}Cl_2InN_3O_2^+$, M⁺). **EA**: calcd. C 54.40 %, H 3.59 %, N 6.80 %; found C 55.18 %, H 3.83 %, N 7.04 %.

 (\pm) -[Ga(^{H,iPr}boxmi)I₂] (7)



20.0 mg (±)-[Ga(H,iPr boxmi)Cl₂] (5a) (39.6 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 4 mL toluene and 21.6 µL iodotrimethylsilane (31.7 mg, 158 µmol, 4.0 eq.) were added. The mixture was stirred for 2 days and all volatiles were removed *in vacuo*. The residue was dissolved in 2 mL tetrahydrofurane, layered with hexane and kept at -40 °C for 4 days. The resulting crystals were washed with pentane. The

product was isolated as an orange-coloured solid in quantitative yield.

¹H NMR (600.18 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 7.90–7.89 (m, 2 H, H-2), 7.58–7.56 (m, 2 H, H-1), 5.93 (s, 2 H, H-5), 4.82 (dt, $\mathcal{I} = 8.8/3.1$ Hz, 2 H, H-7), 4.48 (dd, $\mathcal{I} = 8.8/3.1$ Hz, 2 H, H-10), 4.25 (t, $\mathcal{I} = 8.8$ Hz, 2 H, H-10), 3.12 (dquin, $\mathcal{I} = 7.0/3.2$ Hz, 2 H, H-8), 0.92 (d, $\mathcal{I} = 7.1$ Hz, 6 H, H-9), 0.73 (d, $\mathcal{I} = 6.8$ Hz, 6 H, H-9). ¹³C NMR (150.93 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 167.7 (s, C-6), 160.5 (s, C-4), 137.3 (s, C-3), 131.4 (s, C-1), 121.7 (s, C-2), 82.9 (s, C-5), 69.4 (s, C-10), 67.8 (s, C-7), 30.7 (s, C-8), 18.9 (s, C-9), 14.5 (s, C-9). ⁷¹Ga NMR (121.96 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = -464.3. MS (LIFDI⁺): 560.02 (calcd. 560.03 for C₂₂H₂₆GaIN₃O₂⁺, [M–H]⁺). EA: calcd. C 38.41 %, H 3.81 %, N 6.11 %; found C 39.29 %, H 4.16 %, N 6.06 %.

ⁱⁱⁱ This signal was obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional ¹³C NMR spectrum, but was visible in the ¹H¹³C HSQC spectrum.

(\pm) -[ln(^{H,iPr}boxmi)l₂] (8)

Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from indium triiodide. Recrystallization from a solution in toluene layered with hexane gave a brown glass, which was turned into a more manageable yellow powder by dissolving in benzene and evaporation of the solvent. The product was isolated in 49 % yield.



¹**H** NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 6.93–6.88 (m, 4 H, H-1 + H-2), 5.53 (s, 2 H, H-5), 4.92 (dt, \tilde{J} = 9.3/3.5 Hz, 2 H, H-7), 3.77 (dd, \tilde{J} = 8.7/4.0 Hz, 2 H, H-10), 3.60 (t, \tilde{J} = 9.0 Hz, 2 H, H-10), 3.07 (dquint, \tilde{J} = 6.9/3.0 Hz, 2 H, H-8), 0.77 (d, \tilde{J} = 6.8 Hz, 6 H, H-9), 0.64 (d, \tilde{J} = 7.0 Hz, 6 H, H-9). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 168.2 (s, C-6), 161.3 (s, C-4), 137.8 (s, C-3), 130.0 (s, C-1), 120.7 (s, C-2), 82.2 (s, C-5), 67.8 (s, C-7), 67.2 (s, C-10), 30.0 (s, C-8), 18.7 (s, C-9), 14.1 (s, C-9). MS (LIFDI⁺): 732.92 (calcd. 732.92 for C₂₂H₂₆I₂InN₃O₂⁺, M⁺).

(\pm) -[Tl(^{H,iPr}boxmi)(O₂CCF₃)₂] (9a)

50.0 mg (*S*)-^{H,*i*Pr}boxmiH (137 µmol, 0.5 eq.), 50.0 mg (*R*)-^{H,*i*Pr}boxmiH (137 µmol, 0.5 eq.) and 149 mg thallium(III) trifluoroacetate (274 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 4 mL tetrahydrofurane and stirred overnight. All volatiles were removed *in vacuo* and the residue was recrystallized by layering a solution in a 2:1 mixture of toluene and tetrahydrofurane with hexane at –40 °C. The resulting precipitate was



washed with pentane. The product was isolated as a orange-yellow solid in 89% yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 6.88 (s, 4 H, H-1 + H-2), 5.47 (d, ⁴ \mathcal{J}_{TI-H} = 28.0 Hz, 2 H, H-5), 4.37 (bd, ³ \mathcal{J}_{TI-H} = 54.3 Hz, 2 H, H-7), 3.58 (ddd, ⁴ \mathcal{J}_{TI-H} = 26.7 Hz, \mathcal{J}_{H-H} = 8.3/6.9 Hz, 2 H, H-10), 3.42 (dd, \mathcal{J}_{H-H} = 9.9/8.9 Hz, 2 H, H-10), 2.64 (dsept, \mathcal{J}_{H-H} = 6.9/3.5 Hz, 2 H, H-8), 0.73 (d, \mathcal{J}_{H-H} = 6.8 Hz, 6 H, H-9), 0.47 (d, \mathcal{J}_{H-H} = 7.0 Hz, 6 H, H-9). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 170.3 (d, ² \mathcal{J}_{TI-C} = 194.7 Hz, C-6), 161.5 (d, ² \mathcal{J}_{TI-C} = 103.6 Hz, C-4), 137.7 (d, ³ \mathcal{J}_{TI-C} = 196.1 Hz, C-3), 130.3 (d, ⁵ \mathcal{J}_{TI-C} = 19.4 Hz, C-1), 121.0 (d, ⁴ \mathcal{J}_{TI-C} = 25.1 Hz, C-2), 81.9 (d, ³ \mathcal{J}_{TI-C} = 117.4 Hz, C-5), 69.5 (d, ² \mathcal{J}_{TI-C} = 52.5 Hz, C-7), 66.6 (d, ³ \mathcal{J}_{TI-C} = 209.3 Hz, C-10), 30.2 (s, C-8), 18.8 (s, C-9), 14.0 (s C-9). Signals corresponding to C-11 and C-12 could not be detected due to a combination of C–F and C–Tl coupling. ¹⁹**F NMR** (376.23 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = -72.5. **MS** (LIFDI⁺): 795.11 (calcd. 795.15 for C₂₆H₂₆F₆N₃O₆Tl⁺, M⁺).

[Tl(^{H,Me₂} boxmi)(O₂CCF₃)₂] (9d)



Following a procedure analogous to that of compound **9a**, the product was synthesized from 1.0 eq. ^{H,Me₂}boxmiH and isolated as an orange-coloured solid in quantitative yield.

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 6.90– 6.89 (m, 4 H, H-1 + H-2), 5.53 (d, ${}^{4}\mathcal{J}_{Tl-H}$ = 27.4 Hz, 2 H, H-5), 3.23 (d, ${}^{4}\mathcal{J}_{Tl-H}$ = 14.5 Hz, 4 H, H-9), 1.27 (s, 12 H, H-8). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] = 169.3 (d, $^2 f_{\text{Tl-C}} = 155.8 \,\text{Hz}, \text{C-6}), 160.5 (d, $^2 f_{\text{Tl-C}} = 130.3 \,\text{Hz}, \text{C-4}), 137.5 \\ &(\text{d}, $^3 f_{\text{Tl-C}} = = 235.3 \,\text{Hz}, \text{C-3}), 130.3 (d, $^5 f_{\text{Tl-C}} = = 23.4 \,\text{Hz}, \text{C-1}), 120.9 (d, $^4 f_{\text{Tl-C}} = 31.1 \,\text{Hz}, \text{C-2}), 82.6 (d, $^3 f_{\text{Tl-C}} = 122.1 \,\text{Hz}, \text{C-5}), 78.4 (d, $^3 f_{\text{Tl-C}} = 186.0 \,\text{Hz}, \text{C-9}), 68.6 \\ &(\text{d}, $^2 f_{\text{Tl-C}} = 32.9 \,\text{Hz}, \text{C-7}), 27.3 (s, \text{C-8}). \text{ Signals corresponding to C-10 and C-11} \\ &\text{could not be detected due to a combination of C-F and C-Tl coupling. $^{19} F \,\text{NMR}$} \end{split}$$

(376.23 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = -73.1. **MS** (LIFDI⁺): 767.19 (calcd. 767.12 for C₂₄H₂₂F₆N₃O₆Tl⁺, M⁺).

(±)-[Tl(^{H,*i*Pr}boxmi)] (10a)

Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from thallium(I) fluoride. The product was isolated as dark red crystals in 37 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.37– 7.35 (m, 2 H, H-2), 7.05–7.04 (m, 2 H, H-1), 5.64 (s, 2 H, H-5), 3.81 (dd, \mathcal{J} = 9.4/7.7 Hz, 2 H, H-10), 3.75 (ddd, \mathcal{J} = 9.4/7.1/5.8 Hz, 2 H, H-7), 3.65 (t, \mathcal{J} = 7.4 Hz,



2 H, H-10), 1.67–1.62 (m, 2 H, H-8), 0.88 (d, $\mathcal{J} = 6.8$ Hz, 6 H, H-9), 0.77 (d, $\mathcal{J} = 6.7$ Hz, 6 H, H-9). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 165.7 (s, C-6), 161.7 (s, C-4), 141.04 (s, C-3), 128.6 (s, C-1), 120.3 (s, C-2), 81.6 (s, C-5), 72.0 (s, C-7), 68.9 (s, C-10), 32.5 (s, C-8), 19.2 (s, C-9), 18.2 (s, C-9). **MS** (LIFDI⁺): 569.20 (calcd. 569.18 for C₂₂H₂₆N₃O₂Tl⁺, M⁺).

(S)- $[Tl(^{H,Ph}boxmi)]$ (10b)

Following a proceedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from 1.0 eq. (*S*)-^{H,Ph}boxmiH and thallium(I) fluoride and recrystallized by layering a solution in toluene with hexane. The product was isolated as a red powder in 32 % yield.



¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.41– 7.40 (m, 2 H, H-2), 7.09–7.02 (m, 12 H, H-1 + H9–11),

5.73 (s, 2 H, H-5), 4.75 (dd, \tilde{j} = 9.5/8.0 Hz, 2 H, H-7), 4.02 (dd, \tilde{j} = 9.7/8.3 Hz, 2 H,

H-12), 3.73 (t, \tilde{j} = 7.9 Hz, 2 H, H-12). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 166.5 (s, C-6), 162.5 (s, C-4), 143.1 (s, C-8), 141.2 (s, C-3), 128.9 (s, C-10), 128.7 (s, C-1), 127.6 (s, C-11), 127.3 (s, C-9), 120.3 (s, C-2), 81.5 (s, C-5), 73.8 (s, C-12), 69.1 (s, C-7). **MS** (LIFDI⁺): 637.16 (calcd. 637.15 for C₂₈H₂₂N₃O₂Tl⁺, M⁺).

[Tl(^{H,Me₂}boxmi)] (10d)



Following a procedure analogous to that of compound 4a, the product was synthesized from 1.0 eq. ^{H,Me₂}boxmiH and thallium(I) fluoride and recrystallized by layering a solution in a 2:1 mixture of tetrahydrofurane and toluene with hexane. The product was isolated as dark red crystals in 56 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.36-

7.35 (m, 2 H, H-2), 7.05–7.03 (m, 2 H, H-1), 5.65 (s, 2 H, H-5), 3.57 (s, 4 H, H-9), 1.11 (s, 12 H, H-8). ¹³**C NMR** (150.94 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 164.2 (s, C-6), 161.7 (s, C-4), 141.0 (s, C-3), 128.5 (s, C-1), 120.3 (s, C-2), 82.0 (s, C-5), 78.6 (s, C-9), 66.9 (s, C-7), 28.6 (s, C-8). **MS** (LIFDI⁺): 541.15 (calcd. 541.15 for $C_{20}H_{22}N_3O_2TI^+$, M⁺).

8.3.3 Coinage Metal Complexes

(±)-[Cu(^{H,*i*Pr}boxmi)] (11a)

100 mg (*S*)-^{H,*i*Pr}boxmiH (274 µmol, 0.5 eq.), 100 mg (*R*)-^{H,*i*Pr}boxmiH (274 µmol, 0.5 eq.) and 67.1 mg copper(I) acetate (547 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 5 mL tetrahydrofuran and stirred overnight. All volatiles were removed *in vacuo*, the residue dissolved in toluene and filtrated over Celite. The solvent was removed, the residue dissolved in 1.5 mL tetrahydrofurane and layered with pentane. After several days



at -40 °C, the product was obtained as greenish–black needles, a second batch of which could be recovered from the mother liquor. In both cases, the crystals were washed with pentane. The combined yield was 78 %.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.46–7.45 (m, 2 H, H-2), 7.07–7.06 (m, 2 H, H-1), 6.10 (s, 2 H, H-5), 4.07 (ddd, $\tilde{J} = 9.6/6.7/4.2$ Hz, 2 H, H-7), 3.85 (dd, $\tilde{J} = 9.3/8.6$ Hz, 2 H, H-10), 3.79 (dd, $\tilde{J} = 8.2/7.0$ Hz, 2 H, H-10), 2.19–2.11 (m, 2 H, H-8), 0.91 (d, $\tilde{J} = 6.8$ Hz, 6 H, H-9), 0.87 (d, $\tilde{J} = 6.9$ Hz, 6 H, H-9). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 168.9 (s, C-6), 158.8 (s, C-4), 140.7 (s, C-3), 128.6 (s, C-1), 121.0 (s, C-2), 81.1 (s, C-5), 72.2 (s, C-7), 67.3 (s, C-10), 33.6 (s, C-8), 18.5 (s, C-9), 16.7 (s, C-9). **MS** (LIFDI⁺): 427.26 (calcd. 427.13 for C₂₂H₂₆CuN₃O₂⁺, M⁺). **EA**: calcd. C 61.74 %, H 6.12 %, N 9.82 %; found C 61.94 %, H 6.04 %, N 9.94 %.
(S)-[Cu(^{H,Ph}boxmi)] (11b)



Following a procedure analogous to that of compound **11a**, the product was synthesized from 1.0 eq. (S)-^{H,Ph}boxmiH and recrystallized by layering a solution in toluene with pentane. The product was isolated as a dark green powder in 75 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.50– 7.49 (m, 2 H, H-2), 7.15–7.12 (m, 6 H, H-10 + H-11), 7.11–7.10 (m, 2 H, H-1), 7.04–7.03 (m, 4 H, H-9), 6.14

(s, 2 H, H-5), 4.68 (t, $\mathcal{I} = 8.8$ Hz, 2 H, H-7), 3.98 (t, $\mathcal{I} = 8.9$ Hz, 2 H, H-12), 3.82 (t, $\mathcal{I} = 8.1$ Hz, 2 H, H-12). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 169.1 (s, C-6), 158.7 (s, C-4), 143.8 (s, C-8), 140.7 (s, C-3), 128.7 (s, C-1), 127.9 (s, C-10), ^{*iv*} 127.8 (s, C-11), 127.7 (s, C-9), 121.1 (s, C-2), 81.1 (s, C-5), 72.5 (s, C-12), 71.0 (s, C-7). **MS** (LIFDI⁺): 495.12 (calcd. 495.10 for C₂₈H₂₂CuN₃O₂⁺, M⁺). **EA**: calcd. C 67.80 %, H 4.47 %, N 8.47 %; found C 67.46 %, H 4.65 %, N 8.13 %.

(±)-[Ag(^{H,*i*Pr}boxmi)] (12a)



Following a procedure analogous to that of compound 11a, the product was synthesized from silver(I) acetate and isolated as a yellow solid in 47 % yield. During the synthesis and handling of the product, light exposure was minimized. Upon exposure to light, a silver mirror precipitated from the solution.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.24 (s, 2 H, H-2), 6.95 (s, 2 H, H-1), 5.86 (s, 2 H, H-5), 3.91

(s, 4 H, H-7 + H-10), 3.77 (s, 2 H, H-10), 1.71 (s, 2 H, H-8), 1.02 (s, 6 H, H-9), 0.87

 $^{^{}i\nu}\,$ This signal was obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional $^{13}C\,NMR$ spectrum, but was visible in the $^{1}H^{13}C\,HSQC$ spectrum.

(d, $\mathcal{J} = 6.7$ Hz, 6 H, H-9). All signals are significantly broadened compared to the other diamagnetic boxmi complexes, possibly due to the formation of microscopic metallic silver precipitate. Due to the same line broadening, the ¹³C NMR spectrum showed no viable signals. **MS** (LIFDI⁺): 471.13 (calcd. 471.11 for C₂₂H₂₆AgN₃O₂⁺, M⁺).

8.3.4 Iron Complexes

Iron(II) chloride was purchased with a trace metals purity of 99.99%. Dichloridotetrapyridinoiron was synthesized from iron(II) chloride following a literature procedure.^[303] Trimethylsilylmethyl lithium was isolated by crystallization from a commercially available solution in pentane.

$[Fe(tmeda)(CH_2SiMe_3)_2] (15)$

Following a modified procedure originally published for the corresponding cobalt complex,^[304] 3.00 g(6.77 mmol, 1.0 eq.) dichloridotetrapyridinoiron were suspended in 70 mL dry pentane. At -78 °C, a solution of 1.27 g (13.5 mmol, 2.0 eq.) trimethylsilyl lithium in



6 mL pentane was added dropwise. The mixture was allowed to warm to room temperature, upon which the yellow slurry turned into a deep purple solution. After 2 h, the mixture was filtrated over a pad of Celite to remove lithium chloride and subsequently cooled to -78 °C. 10.2 mL (7.87 g, 67.7 mmol, 10.0 eq.) (*N*,*N*,*N*)-tetramethylethylendiamin (tmeda) were added. The reaction was again allowed to warm to room temperature and stirred for 2 h. All volatiles were removed *in vacuo*. The brown residue was dissolved in 4 mL pentane and filtered through a syringe filter. Overnight at -40 °C, the product crystallized, was washed with small amounts of cold pentane and isolated as a white solid in 67 % yield.

Since both the product and the intermediate dialkyldipyridinoiron complex are highly sensitive to even trace amounts of oxygen in the argon atmosphere, contact with argon from the Schlenk line was kept to a bare minimum throughout the procedure. Due to practical considerations, the addition of reactants at -78 °C had to be performed at the Schlenk line, but both filtration steps and even the venting of evacuated reaction vessels were performed in the glovebox. Analytical data of the product is in accordance with the literature.^[305]

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 86.9 (s), 72.7 (s), 12.1 (s).

(S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a)



Following a known procedure,^[294] 150.0 mg (410 mmol, 1.0 eq.) (S)-^{H,iPr}boxmiH and 142 mg (410 mmol, 1.0 eq.) [Fe(tmeda)(CH₂SiMe₃)₂] were stirred overnight in 4 mL toluene. The solvent was removed *in vacuo*, and residual solvent and tetramethylsilane was removed azeotropically with pentane. The product was isolated as a dark red–brown solid in 94 % yield.

¹H NMR (600.20 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 19.4 (s), 18.6 (s), -1.24 (s), -10.9 (s), -12.8 (s), -14.3 8s), -21.6 (s), -23.4 (s), -43.6 (s), -44.8 (s), -54.3 (s), -57.0 (s). ¹H NMR (600.20 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 20.2 (s), 19.5 (s), -1.35 (s), -11.0 (s), -12.6 (s), -21.8 (s), -43.9 (s), -52.3 (s), -58.3 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K): μ_{eff} = 5.7 μ_{B} . MS (LIFDI⁺): 420.12 (calcd. 420.14 for C₂₂H₂₆FeN₃O₂⁺, [M - CH₂SiMe₃]⁺). EA: calcd. C 61.53 %, H 7.35 %, N 8.28 %; found C 61.30 %, H 7.49 %, N 8.32 %.

The racemic mixture of (*S*)- and (*R*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CH₂SiMe₃)], compound (±)-**13a**, was synthesized from 0.5 eq. (*S*)-^{H,iPr}boxmiH and 0.5 eq. (*R*)-^{H,iPr}boxmiH following the same procedure and showed analytical properties consistent with those of the enantiopure compound **13a**.

(S)-[Fe(^{H,Ph}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13b)

Following a procedure analogous to that of compound 13a, the product was synthesized from (S)-^{H,Ph}boxmiH in quantitative yield. Analytical data are in accordance with the literature.^[292]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 25.1 (s), 18.9 (s), -12.6 (s), -16.1 (s), -19.1 (s), -22.4 (s), -30.1 (s), -37.5 (s), -47.9 (s).

.1 (s), −22.4 (s),

(S)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13c)

Following a procedure analogous to that of compound **13a**, the product was synthesized from (*S*)-^{Me,Ph}boxmiH in quantitative yield.

¹H NMR (600.20 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 25.1 (s), 18.8 (s), -10.4 (s), -12.7 (s), -16.1 (s), -19.2 (s), -22.7 (s), -30.2 (s), -37.6 (s), -48.0 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C_6D_6 , 295 K): $\mu_{eff} = 5.3 \mu_B$. MS

(LIFDI⁺): 516.17 (calcd. 516.14 for $C_{30}H_{26}FeN_3O_2^+$, $[M - CH_2SiMe_3]^+$). **EA**: calcd. C 67.65 %, H 6.18 %, N 6.96 %; found C 67.12 %, H 6.08 %, N 7.23 %.





[Fe(^{H,Me₂}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13d)



Following a procedure analogous to that of compound **13a**, the product was synthesized from ^{H,Me₂} boxmiH in quantitative yield.

¹H NMR (600.20 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 18.3 (s, 2 H), 17.7 (s, 2 H), -13.1 (s, 2 H), -13.9 (s, 9 H), -21.7 (s, 2 H), -27.6 (s, 6 H), -49.4 (s, 2 H), -66.2 (s, 6 H). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K): μ_{eff} =

5.6 μ_B. **MS** (LIFDI⁺): 392.15 (calcd. 392.11 for C₂₀H₂₂FeN₃O₂⁺, [M – CH₂SiMe₃]⁺). **EA**: calcd. C 59.87 %, H 7.33 %, N 8.73 %; found C 59.85 %, H 6.62 %, N 8.95 %.

(*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14a)



Following a literature procedure,^[242] 300 mg (*S*)- $^{\rm H,iPr}$ boxmiH (821 µmol, 1.0 eq.) and 284 mg [Fe(tmeda) (CH₂SiMe₃)₂] (821 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 3.5 mL diethyl ether and stirred overnight. The solution was cooled to -40 °C and 596 µL pinacolborane (525 mg, 4.10 mmol, 5.0 eq.) were added. The mixture was layered with 10 mL cold pentane and stored at -40 °C for 4 d. The supernatant was removed and

the residue was washed with a 1:1 mixture of pentane and diethyl ether until all amorphous black precipitate was removed and the solvent remained colourless. The product was isolated as black, polycrystalline beads in 74 % yield. Analytical data is in accordance with the literature.^[242]

¹H NMR (600.20 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 96.4 (s), 90.4 (s), 50.5 (s), 10.8 (s), 0.17 (s), -12.9 (s), -15.0 (s), -28.5 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K): $\mu_{\text{eff}} = 6.8 \,\mu_{\text{B}}$. MS (LIFDI⁺): 420.16 (calcd. 420.14 for C₂₂H₂₆FeN₃O₂⁺, 0.5 M⁺). EA: calcd. C 62.87 %, H 6.24 %, N 10.00 %; found C 62.76 %, H 6.59 %, N 10.25 %. UV/Vis

(tetrahydrofurane, 295 K): λ [nm] (ε [M^{-1} cm⁻¹]) = 244 (62609), 374 (18185), 414 (16523), 443 (16818), 503 (12873), 809 (2451), 1140 (sh).

(rac)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14b)

Following a procedure analogous to that of compound **14a**, the product was synthesized from 0.5 eq. (*S*)-^{H,*i*Pr}boxmiH and 0.5 eq. (*R*)-^{H,*i*Pr}boxmiH and isolated as a black, crystalline solid in 98 % yield. **¹H NMR** (600.20 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 93.4 (s), 48.8 (s), -13.4 (s), -27.2 (s). **Magnetic Susceptibility** (Evans, C₆D₆, 295 K): μ_{eff} = 5.9 μ_B . **MS** (LIFDI⁺): 420.18 (calcd. 420.14 for C₂₂H₂₆FeN₃O₂⁺, 0.5 M⁺). **EA**: calcd. C 62.57 %, H 6.24 %, N 10.00 %; found C 62.79 %, H



calcd. C 62.57 %, H 6.24 %, N 10.00 %; found C 62.79 %, H 6.81 %, N 9.71 %. **UV/Vis** (tetrahydrofurane, 295 K): λ [nm] (ε [M^{-1} cm⁻¹]) = 246 (56436), 379 (18625), 412 (17917), 438 (16954), 498 (11193), 810 (2267), 1140 (sh).

$[Fe(^{H,Me_2}boxmi)]_2$ (14c)

Following a procedure analogous to that of compound 14a, the product was synthesized from ^{H,Me₂}boxmiH and isolated as a black, crystalline solid in 67 % yield. ¹H NMR (600.20 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 96.6 (s), 86.5 (s), 49.7 (s), 47.0 (s), 24.6 (s), 15.5 (s), -4.02 (s), -10.9 (s), -11.4 (s), -11.7 (s), -13.7 (s), -15.9 (s), -22.3 (s), -23.9 (s), -35.0 (s), -49.5 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, thf- d_8 , 295 K): $\mu_{\text{eff}} = 6.7 \mu_{\text{B}}$.



MS (LIFDI⁺): 392.14 (calcd. 392.11 for $C_{20}H_{22}FeN_3O_2^+$, 0.5 M⁺). **EA**: calcd. C 60.93 %, H 6.14 %, N 10.66 %; found C 61.10 %, H 5.97 %, N 10.62 %. **UV/Vis** (tetrahydrofurane,

295 K): λ [nm] (ε [M^{-1} cm⁻¹]) = 245 (57305), 380 (18376), 412 (17518), 441 (16881), 496 (14415), 804 (2414), 1160 (sh).

(S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(py)] (16)



70.0 mg (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (167 µmol, 1.0 eq.) was dissolved in 3 mL tetrahydrofuran. 134 µL pyridine (132 mg, 1.67 mmol, 10.0 eq.) were added and the mixture was stirred overnight. The solution was filtered with a syringe filter, cooled to -40 °C and layered with pentane. After several days at -40 °C, the supernatant liquid was removed, the residue washed with

pentane and the product was isolated as black, crystalline solid in 28 % yield. ¹H NMR (600.18 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 95.5 (s, 2 H), 84.0 (s, 2 H), 57.6 (s, 2 H), 47.9 (s, 2 H), 23.5 (s, 3 H), 11.3 (s, 6 H), 11.3 (s, 1 H), -15.5 (s, 2 H); -30.2 (s, 2 H). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K): μ_{eff} = 4.0 μ_{B} . EA: calcd. C 64.94 %, H 6.26 %, N 11.22 %; found C 64.40 %, H 5.94 %, N 11.37 %.

(±)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(PhCCPh)] (17)



70.0 mg (*rac*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (167 µmol, 1.0 eq.) and 148 mg (833 µmol, 5.0 eq.) diphenylacetylene were dissolved in 4 mL tetrahydrofuran and stirred overnight. The solution was layered with pentane and stored at -40° C for 6 d. The supernatant liquid was removed and the resulting black needles were washed with pentane. The product was isolated as a black solid with a slight copper sheen in 43 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 37.0 (s), 8.27 (s), 7.37 (s), 0.30 (s), -0.40 (s), -1.19 (s), -4.66 (s), -53.9 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K):

 μ_{eff} = 4.2 μ_{B} . **EA**: calcd. C 72.24 %, H 6.06 %, N 7.02 %; found C 72.10 %, H 6.23 %, N 6.94 %.

(S)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(CO)₂] (18)

6.00 mg (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14.3 µmol) were dissolved in 500 µL tetrahydrofurane- d_8 and, in a pressure-stable NMR tube, subjected to an atmosphere of 4 bar carbon monoxide. After 3 h, the atmosphere was again charged with carbon monoxide until NMR spectroscopy showed full conversion. Since the complex liberated a carbon monoxide ligand to give complex **19** when the solvent was evaporated



even at atmospheric pressure, the product **18** could not be isolated but was characterized in solution. Only once did diffusion of pentane into a solution of the complex in toluene at -40 °C yield crystals suitable for X-Ray diffraction analysis. ¹**H NMR** (600.18 MHz, thf- d_8 , 295 K): δ [ppm] = 9.22 (s), 8.40 (s), 5.16 (s), 4.10 (s), 0.65 (s), -1.25 (s). **Magnetic Susceptibility** (Evans, thf- d_8 , 295 K): μ_{eff} = 2.6 μ_{B} . **IR** (ATR, in thf- d_8): $\nu_{\text{C=O}}$ = 1882, 1953 cm⁻¹.

(±)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(CO)] (19)

70.0 mg (rac)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (167 µmol) were dissolved in 3 mL extra-dry tetrahydrofuran. In pressurestable NMR tubes, the solvent was subjected to an atmosphere of 4.5 bar carbon monoxide, shaken and left overnight. The solutions were combined, all volatiles removed *in vacuo* and the residue was washed with pentane. The product was isolated as a black solid in 71 % yield.



¹H NMR (600.18 MHz, thf-*d*₈, 295 K): δ [ppm] = 25.7 (s), 15.6 (s), 8.37 (s), 8.22 (s), -2.60 (s), -4.31 (s), -7.35 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K): μ_{eff} = 2.9 μ_{B} . IR (ATR, neat): $\nu_{\text{C=O}}$ = 1846 cm⁻¹. EA: calcd. C 61.62 %, H 5.85 %, N 9.37 %; found C 60.93 %, H 5.67 %, N 9.21 %.

 $(\pm)-(S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(NPh)]_2$ (20)



50.0 mg (*rac*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (119 μ mol, 1.0 eq.) and 21.7 mg azobenzene (119 μ mol, 1.0 eq.) were dissolved in 4 mL toluene and stirred overnight. The solution was layered with pentane and stored at –40°C for 4 d. The supernatant liquid was removed and the residue was washed with pentane. The product was isolated as a black solid in 39 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 227.8 (s), 66.8 (s), 23.4 (s), 13.4 (s), 11.9 (s), 10.2 (s),

9.38 (s), 8.45 (s), 6.23 (s), -3.50 (s), -17.0 (s), -19.2 (s), -21.2 (s), -23.0 (s), -23.4 (s), -37.8 (s), -46.4 (s), -48.3 (s), -51.4 (s), -53.7 (s), -90.2 (s), -138.7 (s). ¹³C NMR (150.93 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 573.1 (s), 561.2 (s), 536.9 (s), 451.9 (s), 397.8 (s), 353.6 (s), 325.8 (s), 317.1 (s), 291.7 (s), 234.6 (s), 202.0 (s), 194.0 (s), 174.9 (s), 104.1 (s), 93.2 (s), 84.0 (s), 58.3 (s), 33.9 (s), 33.0 (s), 19.4 (s), 14.9 (s), -80.6 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C_6D_6 , 295 K): μ_{eff} = 7.4 μ_B . EA: calcd. C 65.76 %, H 6.11 %, N 10.96 %; found C 66.12 %, H 6.14 %, N 10.70 %.

8.4 Iron-Catalyzed Hydroboration of Nitriles

$[(Fe(^{H,Me_2}boxmi))_2S] (21)$

50.0 mg $[Fe(^{H,Me_2}boxmi)]_2$ (127 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 6 mL tetrahydrofuran. 9.99 µL propylene sulfide (9.45 mg, 127 µmol, 1.0 eq.) were added and the reaction was stirred overnight. All volatiles were removed *in vacuo* and the product was isolated as a black solid in 75 % yield.



¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.61 (s, 4 H), 4.38 (s, 4 H), -2.04 (s, 12 H), -10.1 (s, 4 H), -14.1 (s, 4 H), -23.9 (s, 4 H), -33.3 (s, 12 H).

¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 436.9 (s), 377.9 (s), 377.7 (s), 225.2 (s), 214.9 (s), 177.1 (s), 146.5 (s), 142.9 (s), 52.5 (s), -9.12 (s). Magnetic Susceptibility (Evans, C₆D₆, 295 K): μ_{eff} = 5.9 μ_{B} . MS (LIFDI⁺): 816.23 (calcd. 816.18 for C₄₀H₄₄Fe₂N₆O₄S⁺, M⁺). EA: calcd. C 58.84 %, H 5.43 %, N 10.29 %; found C 58.24 %, H 5.47 %, N 9.39 %.

8.4 Iron-Catalyzed Hydroboration of Nitriles

8.4.1 Synthesis of Nitriles

All catalytic substrates not individually mentioned were obtained from commercial suppliers. Liquid substrates were dried over molecular sieves (4 Å for any compound containing a benzene ring or functional groups of a similar size, 3 Å for any smaller molecules) and degassed by the freeze-pump-thaw method. Solid substrates were used as received.

The literature-known nitriles 5-oxo-5-phenylpentanenitril^[306] (24b), 4-(3-cyanopropyl)benzonitril^[307] (27a), 3-phenylpentanedinitril^[234] (27d) and 3-(4-fluorophenyl)pentanedinitril^[234] (27e) were synthesized following the respective literature procedures. 3-(2-methoxyphenyl)pentanedinitril^[308] (27f) was synthe-

sized from 2-methoxybenzaldehyde following the same procedure as the other arylglutaronitriles^[234].

2-Fluoro-2-phenylmalononitrile (27i)



2-Phenylmalononitrile was synthesized according to a literature procedure.^[309] Following a modified literature procedure^[310], 1.01 g 2-phenylmalononitrile (7.10 mmol, 1.0 eq.) and 3.03 g Selectfluor (8.53 mmol, 1.2 eq.) were dissolved in 50 mL acetonitrile under ambient atmosphere. After stirring for 7.5 h, water and dichloromethane were added and the or-

ganic phase was washed with brine and dried with sodium sulphate. Purification by flash column chromatography (silica, petroleum ether and ethyl acetate 20:1) yielded the product as a colourless liquid in 62% yield. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[310]

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 7.78–7.77 (m, 2 H), 7.68–7.65 (m, 1 H), 7.62–7.59 (m, 2 H). ¹⁹**F NMR** (376.23 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = -122.4.

2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-fluoromalononitrile (27j)



The substrate 2-([1,1'-Biphenyl]-4-al)malononitrile was synthesized following a modified literature procedure^[309]: 3.00 g 4-iodo-1,1'-biphenyl (10.7 mmol, 1.0 eq.), 2.12 g malononitrile (32.1 mmol, 3.0 eq.), 204 mg copper(I) iodide (1.07 mmol, 0.1 eq.), 247 mg L-proline (2.15 mmol, 0.2 eq.) and 5.92 g potassium carbonate (42.8 mmol, 4.0 eq.) were suspended in 50 mL dimethyl sulfoxide and stirred overnight at 90 °C. The reaction mixture was poured onto 2 M hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water

and brine, dried over sodium sulphate and purified by flash column chromatogra-

phy (silica, petroleum ether and ethyl acetate 10:1). 2-Biphenylmalononitrile was isolated as an orange-coloured solid in quantitative yield. Spectroscopic data are in accordance with the literature^[311].

2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-fluoromalononitrile was then synthesized from 2-biphenylmalononitrile following a procedure analogous to that of compound **27i** and was isolated as a yellow oil in 39 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 7.85–7.83 (m, 2 H, H-6), 7.81–7.79 (m, 2 H, H-7), 7.62–7.60 (m, 2 H, H-2), 7.52–7.49 (m, 2 H, H-3), 7.46–7.44 (m, 2 H, H-1). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 146.4 (d, ${}^{6}\mathcal{J}_{C-F}$ = 3.6 Hz, C-4), 139.0 (d, ${}^{5}\mathcal{J}_{C-F}$ = 1.4 Hz, C-5), 129.3 (c, C-3), 128.9 (s, C-1), 128.7 (d, ${}^{3}\mathcal{J}_{C-F}$ = 2.0 Hz, C-7), 127.9 (d, ${}^{2}\mathcal{J}_{C-F}$ = 23.9 Hz, C-8), 127.5 (d, ${}^{8}\mathcal{J}_{C-F}$ = 1.0 Hz, C-2), 127.3 (d, ${}^{4}\mathcal{J}_{C-F}$ = 3.4 Hz, C-6), 111.2 (d, ${}^{2}\mathcal{J}_{C-F}$ = 38.1 Hz, C-10), 78.3 (d, ${}^{1}\mathcal{J}_{C-F}$ = 193.3 Hz, C-9). ¹⁹**F NMR** (188.09 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = –120.8. **MS** (EI⁺): 236.0750 (calcd. 236.0744 for C₁₄H₉FN₂⁺, M⁺).

8.4.2 Optimization of Reaction Conditions

To identify the optimal conditions for the iron-catalyzed hydroboration of mononitriles, the hydroelementation of 4-fluorobenzonitrile **(22b)** was performed on a 50 µmol scale with different solvents, catalysts and reductants.

To that end, stock solutions containing 6.06 mg 4-fluorobenzonitrile (22b) (50 µmol, 1.0 eq.) and 0.2 mol% catalyst respectively were combined to give a total reaction volume of 550 µL. 2.2 eq. reductant were added and reaction progress after 2 h was determined by ¹⁹F NMR spectroscopy. To calculate the conversion, the integral of the product signal (δ [ppm] = -116.9)^[218] was divided by the sum of integrals of all other ¹⁹F NMR signals. Tables 6.1 and 6.2 in chapter 6.1 show the results of these experiments.

Since initial hydroboration experiments with glutarodinitril-derived substrates showed remarkably lower conversions under the conditions found ideal for 4-

fluorobenzonitrile, a similar study for the optimization of reaction conditions was performed for 3-(4-fluorophenyl)pentanedinitril (27e): Stock solutions containing 9.41 mg dinitril 27e (50 μ mol, 1.0 eq.) and the indicated amount of catalyst respectively were combined to give a total reaction volume of 550 μ L. 14.5 μ L pinacolborane (12.8 mg, 100 μ mol, 2.0 eq.) were added and reaction progress after 2 h was determined by ¹⁹F NMR spectroscopy. Conversions were calculated as above. Table 6.3 in chapter 6.2 shows the results of these experiments.

8.4.3 Mechanistic Investigations

Kinetic Studies

To investigate the kinetics of the iron-catalyzed hydroboration of 4-fluorobenzonitrile (22b), 20.0 mg (165 µmol, 1.0 eq.) of the nitrile were dissolved in a stock solution of 165 nmol (0.1 mol%) of (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a) or (*S*,*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)]₂ (14a), respectively. The solution was cooled to -40 °C and 52.7 µL pinacolborane (46.5 mg, 363 µmol, 2.2 eq.) were added. The solution was filled into a NMR tube inside a metal block (both cooled to -40 °C), brought to the NMR spectrometer and ¹⁹F NMR spectra were recorded at room temperature at regular time intervals (relative to the time of adding pinacolborane to the reaction). The conversion was calculated from the integral of the product signal relative to the sum of all integrals in the ¹⁹F NMR spectrum. The results are discussed in chapter 6.3.

Stoichiometric Reaction of 13a and 14a with benzonitrile

5.00 mg (±)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Ns] (13a) (9.85 µmol) or (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14a) (5.95 µmol) were dissolved in 500 µL C₆D₆ (13a) or thf- d_8 (14a), respectively. 3.0 eq. of benzonitrile were added and NMR spectra were recorded after 18 h (13a) or 1 h (14a), respectively. The spectra are shown in the Supporting Information, figure A.13.

8.4 Iron-Catalyzed Hydroboration of Nitriles

Detection of Dihydrogen and Alkylboronate in the Synthesis of 14a

7.00 mg (13.8 μ mol, 1.0 eq.) (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] (13a) were dissolved in 500 μ L C₆D₆ and 2.60 μ L (2.29 mg, 17.9 μ mol, 1.3 eq.) pinacolborane were added. The NMR spectra recorded after 1 h are shown in the Supporting Information, figure A.14.

8.4.4 Characterization of Mononitril Hydroboration Products

For the iron-catalyzed hydroboration of mononitriles, 400 µmol of the nitrile and the indicated amount of (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(CH₂SiMe₃)] **(13a)** were dissolved in 2 mL tetrahydrofurane and 128 µL pinacolborane (113 mg, 880 µmol, 2.2 eq.) were added. After the indicated reaction time, all volatiles were removed *in vacuo*.

N,N-Bis(pinacolboryl)benzylamine (23a)

The hydroboration of benzonitrile **(22a)** with 0.5 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]



¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.62–7.61 (m, 2 H), 7.28–7.25 (m, 2 H), 7.14–7.11 (m, 1 H), 4.64 (s, 2 H), 1.04 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(4-fluorophenyl)methanamine (23b)



The hydroboration of 4-fluorobenzonitrile **(22b)** with 0.5 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.45– 7.42 (m, 2 H), 6.92–6.88 (m, 2 H), 4.50 (s, 2), 1.03 (s, 24 H). ¹⁹F NMR (376.23 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = -116.9.

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(4-chlorophenyl)methanamine (23c)



The hydroboration of 4-chlorobenzonitrile **(22c)** with 2.0 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[199]

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.37–7.35 (m, 2 H), 7.21–7.19 (m, 2 H), 4.47 (s, 2 H), 1.02 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(4-bromophenyl)methanamine (23d)



The hydroboration of 4-bromobenzonitrile **(22d)** with 2.0 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.36–7.34 (m, 2 H), 7.30–7.28 (m, 2 H), 4.44 (s, 2 H), 1.02 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)methanamine (23e)

The hydroboration of 4-(trifluoromethyl)benzonitrile (22e) with 0.5 mol% catalyst 13a gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218] ¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.42 (s, 4 H), 4.50 (s, 2 H), 1.02 (s, 24 H).



N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(naphthalen-2-yl)methanamine (23f)

The hydroboration of 2-naphthonitrile **(22f)** with 0.5 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[312]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 8.05 (s, 1 H), 7.76–7.66 (m, 4 H), 7.30–7.24 (m, 2 H), 4.79 (s, 2 H), 1.05 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(4-tolyl)methanamine (23g)

The hydroboration of *p*-tolunitrile (22g) with 2.0 mol% catalyst 13a gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.57–7.56 (m, 2 H), 7.10–7.09 (m, 2 H), 4.65 (s, 2 H), 2.16 (s, 3 H), 1.05 (s, 24 H).





N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(4-methoxyphenyl)methanamine (23h)



The hydroboration of 4-methoxybenzonitrile **(22h)** with 0.5 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.61–7.58 (m, 2 H), 6.91–6.88 (m, 2 H), 4.62 (s, 2 H), 3.34 (s, 3 H), 1.06 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(2-methoxyphenyl)methanamine (23i)



The hydroboration of 2-methoxybenzonitrile (22i) with 2.0 mol% catalyst 13a gave the product as a yellow-green solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[159]

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.67–7.65 (m, 1 H), 7.13–7.10 (m, 1 H), 7.08–7.05 (m, 1 H), 6.49–6.48 (m, 1 H), 4.96 (s, 2 H), 3.21 (s, 3 H), 1.04 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(furan-2-yl)methanamine (23j)



The hydroboration of furan-2-carbonitrile **(22j)** with 0.5 mol% catalyst **13a** gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.14–7.13 (m, 1 H), 6.31–6.30 (m, 1 H), 6.16–6.15 (m, 1 H), 4.63 (s, 2 H), 1.06 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-(thiophene-2-yl)methanamine (23k)

The hydroboration of thiophene-2-carbonitrile (22k) N^{BPin} with 0.5 mol% catalyst 13a gave the product as a light yellow solid in quantitative yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[206]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.14–7.13 (m, 1 H), 6.91–6.90 (m, 1 H), 6.82-6.80 (m, 1 H), 4.74 (s, 2 H), 1.06 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-2-phenylethan-1-amine (231)

The hydroboration of phenylacetonitrile (221) with 2.0 mol% catalyst 13a gave the product as a light brown solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[178]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.32–

7.31 (m, 2 H), 7.19–7.18 (m, 2 H), 7.09–7.06 (m, 1 H), 3.72 (t, 7 = 7.3 Hz, 2 H), 3.04 (t, 7 = 7.3 Hz, 2H), 1.05 (s, 24 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-2,2-dimethylpropan-1-amine (23m)

The hydroboration of pivalonitrile (22m) with 2.0 mol% catalyst 13a gave the product as a light brown solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 3.36 (s, 2 H), 1.10 (s, 24 H).



BPin



N,N-Bis(pinacolboryl)-propan-1-amine (23n)



The hydroboration of propiononitrile (22n) with 0.5 mol% catalyst 13a gave the product as a light yellow solid in 91 % yield after 2 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[178]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 3.47 (t, \mathcal{J} = 7.2 Hz, 2 H), 1.83–1.77 (m, 2 H), 1.08 (s, 24 H), 0.99 (t, \mathcal{J} = 7.4 Hz, 3 H).

N,N-Bis(pinacolboryl)-1-cyclohexylmethanamine (230)



The hydroboration of cyclohexanecarbonitrile **(220)** with 2.0 mol% catalyst **13a** gave the product as a brown solid in quantitative yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[218]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 3.38 (d, \mathcal{J} = 7.1 Hz, 2 H), 1.95–1.93 (m, 2 H), 1.83–1.78 (m, 1 H), 1.77–1.74 (m, 2 H), 1.65–1.63 (m, 1 H), 1.33–1.26 (m, 2 H), 1.23–1.18 (m, 1 H), 1.12–1.12 (m, 2 H), 1.10 (s, 24 H).

N,*N*-Bis(pinacolboryl)-1-cyclopropylmethanamine (23p)



The hydroboration of cyclopropanecarbonitrile (22p) with 2.0 mol% catalyst 13a gave the product as a light brown solid in 78 % yield after 20 h. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[205]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 3.36 (d, \mathcal{J} = 6.9 Hz, 2 H), 1.37–1.33 (m, 1 H), 1.08 (s, 24 H), 0.49–0.47 (m, 4 H).

4-(1-((Pinacolboryl)oxy)ethyl)benzonitrile (25a)

400 μ mol 4-acetylbenzonitrile **(24a)**, 0.5 mol% (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(CH₂SiMe₃)] **(13a)** and 1.0 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a green oil in quantitative yield. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[313]



¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 6.99– 6.97 (m, 2 H), 6.94–6.93 (m, 2 H), 5.15 (q, \mathcal{J} = 6.5 Hz, 1 H), 1.23 (d, \mathcal{J} = 6.5 Hz, 3 H), 1.01 (s, 6 H), 0.98 (s, 6 H).

N,*N*-Bis(pinacolboryl)-1-(4-(1-((pinacolboryl)oxy)ethyl)phenyl)methanamine (26a)

400 µmol 4-acetylbenzonitrile (24a), 0.5 mol% (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a) and 3.3 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a white solid in quantitative yield. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[210]



¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.59–

7.58 (m, 2 H), 7.45–7.44 (m, 2 H), 5.48 (q, $\mathcal{J} = 6.5$ Hz, 1 H), 4.62 (s, 2 H), 1.50 (d, $\mathcal{J} = 6.5$ Hz, 3 H), 1.04 (s, 30 H), 1.02 (s, 6 H).

5-Phenyl-5-((pinacolboryl)oxy)pentanenitrile (25b)



400 µmol 5-oxo-5-phenylpentanenitril (24b), 0.5 mol% (*S*)-[Fe($^{\text{H},i\text{Pr}}$ boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a) and 1.0 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a brown oil in quantitative yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.26– 7.24 (m, 2 H, H-3), 7.14–7.11 (m, 2 H, H-2), 7.06–7.04 (m, 1 H, H-1), 5.11 (dd, \tilde{I} = 7.5/4.9 Hz, 1 H, H-5), 1.60–1.48

(m, 2 H, H-8), 1.38–1.35 (m, 2 H, H-10), 1.22–1.16 (m, 2 H, H-9), 1.02 (s, 6 H, H-7), 0.98 (s, 6 H, H-7). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 143.4 (s, C-4), 128.6 (s, C-2), 127.7 (s, C-1), ^{ν} 126.0 (s, C-3), 119.2 (s, C-11), 82.8 (s, C-6), 75.7 (s, C-5), 38.0 (s, C-8), 24.6 (s, C-7), 24.5 (s, C-7), 21.6 (s, C-9), 16.4 (s, C-10). **MS** (LIFDI⁺): 301.19 (calcd. 301.18 for $C_{17}H_{24}BNO_3^+$, M⁺).

N,N-Bis(pinacolboryl)-5-phenyl-5-((pinacolboryl)oxy)pentan-1-amine (26b)



400 µmol 5-oxo-5-phenylpentanenitril (24b), 0.5 mol% (*S*)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a) and 3.3 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a brown oil in 84 % yield. ¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.41–7.40 (m, 2 H, H-2), 7.15–7.14 (m, 2 H, H-3), 7.07–7.04 (m, 1 H, H-1), 5.32 (dd, 7 = 8.0/5.2 Hz,

1 H, H-5), 3.44 (t, \mathcal{J} = 7.1 Hz, 2 H, H-11), 2.03–1.97 (m, 1 H, H-8), 1.88–1.84 (m, 1 H, H-8), 1.83–1.78 (m, 2 H, H-10), 1.64–1.57 (m, 1 H, H-9), 1.56–1.49 (m, 1 H, H-9), 1.08 (s, 24 H, H-13), 1.02 (s, 6 H, H-7), 0.98 (s, 6 H, H-7). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 144.7 (s, C-4), 128.4 (s, C-3), 127.3 (s, C-1), 126.3 (s, C-2), 82.4 (s, C-3), 128.4 (s, C-3),

 $^{^{\}nu}$ This signal was obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional 13 C NMR spectrum, but was visible in the 1 H 13 C HSQC spectrum.

C-6), 82.3 (s, C-12), 77.0 (s, C-5), 44.1 (s, C-11), 39.6 (s, C-8), 33.6 (s, C-10), 24.8 (s, C-13), 24.8 (s, C-13b), 24.6 (s, C-7), 24.6 (s, C-7), 23.3 (s, C-9). **MS** (LIFDI⁺): 557.43 (calcd. 557.39 for C₂₉H₅₀B₃NO₇⁺, M⁺).

8.4.5 Characterization of Dinitril Hydroboration Products

For the iron-catalyzed hydroboration of dinitriles, the indicated molar quantities of the dinitrile and the respective iron catalyst were dissolved in 2 mL of the given solvent. The indicated amount of pinacolborane was added. After 20 h, all volatiles were removed *in vacuo*.

4-(4-((Bis(pinacolboryl)amino)methyl)phenyl)butanenitrile (28a)

200 µmol 4-(3-cyanopropyl)benzonitril (27a), 2 mol% (S)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13c) and 2.0 eq. pinacolborane in diethyl ether gave the product as a yellow solid in 92 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.52 (d, \tilde{J} = 8.0 Hz, 2 H, H-7), 6.89 (d, \tilde{J} = 8.0 Hz, 2 H, H-6), 4.64 (s, 2 H, H-9), 2.24 (t, \tilde{J} = 7.4 Hz, 2 H, H-4), 1.33 (t, \tilde{J} = 7.0 Hz, 2 H, H-2), 1.27–1.22 (m, 2 H, H-3), 1.06 (s, 24 H, H-11). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 141.9 (s, C-8), 138.1 (s, C-5), 128.4 (s, C-6), 128.3 (s, C-7), ^{*vi*} 82.6 (s, C-10), 47.6 (s, C-9), 34.1 (s, C-4), 27.1 (s, C-3), 24.8 (s, C-11), 15.9 (s, C-2). **MS** (LIFDI⁺): 426.32 (calcd. 426.29 for C₂₃H₃₆B₂N₂O⁺₄, M⁺).



 $^{^{\}nu i}~$ This signal was obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional $^{13}{\rm C}$ NMR spectrum, but was visible in the $^{1}{\rm H}^{13}{\rm C}$ HSQC spectrum.

4-((Bis(pinacolboryl)amino)methyl)benzonitrile (28b)



400 µmol terephthalonitrile (27b), 0.5 mol% (*S*)-[Fe(^{H,,iPr}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a) and 2.0 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a light yellow solid in 91% yield. The synthesis of this compound has been described previously, but the compound has not yet been characterized.^[165] ¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.21–

7.19 (m, 2H, H-4), 7.09–7.08 (m, 2H, H-3), 4.38 (s, 2H, H-6), 1.00 (s, 24 H, H-8). ¹H NMR shows the product to contain 3 % substrate **27b** and 6 % compound **29b**. ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 148.4 (s, C-1), 132.0 (s, C-3), 128.1 (s, C-4), 119.2 (s, C-2), 111.0 (s, C-5), 82.8 (s, C-7), 47.5 (s, C-6), 24.7 (s, C-8). MS (LIFDI⁺): 384.26 (calcd. 384.24 for C₂₀H₃₀B₂N₂O₄⁺, M⁺).

1,4-Bis(N,N-bis(pinacolboryl)aminomethyl)benzen (29b)



400 µmol terephthalonitrile (27b), 0.5 mol% (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13a) and 4.0 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a light yellow solid in quantitative yield. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[169]

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 7.67 (s, 4 H), 4.67 (s, 4 H), 1.05 (s, 48 H).

5-(Bis(pinacolboryl)amino)pentanenitrile (28c)

400 μ mol glutaronitrile (27c), 0.5 mol% (S)- $[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CH_2SiMe_3)]$ (13a) and 2.0 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as an orange-coloured solid in 96 % yield.



¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] =

3.23 (t, 7 = 6.8 Hz, 2 H, H-5), 1.56-1.53 (m, 4 H, H-4+H-2), 1.26-1.21 (m, 2 H, H-3), 1.07 (s, 24 H, H-7). ¹³C NMR (150.93 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 119.5 (s, C-1), 82.5 (s, C-6), 42.7 (s, C-5), 32.1 (s, C-4), 24.7 (s, C-7), 22.7 (s, C-3), 16.4 (s, C-2). MS (LIFDI⁺): 350.27 (calcd. 350.25 for C₁₇H₃₂B₂N₂O₄⁺, M⁺).

N,*N*,*N*,*N*-Tetrakis(pinacolboryl)pentane-1,5-diamine (29c)

400 μ mol glutaronitrile (27c), 5.0 mol% (S)- $[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CH_2SiMe_3)]$ (13a) and 5.0 eq. pinacolborane in tetrahydrofurane gave the product as a light brown solid in 96 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] =

3.51 (t, 7 = 7.3 Hz, 4 H, H-3), 1.93-1.88 (m, 4 H,

H-2), 1.59–1.54 (m, 2 H, H-1), 1.08 (s, 48 H, H-5). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 82.2 (s, C-4), 44.5 (s, C-3), 34.1 (s, C-2), 24.9 (s, C-1), 24.8 (s, C-5). **MS** (LIFDI⁺): 606.51 (calcd. 606.46 for $C_{29}H_{58}B_4N_2O_8^+$, $[M + H]^+$).



5-(Bis(pinacolboryl)amino)-3-phenylpentanenitrile (28d)



200 µmol 3-phenylpentanedinitril (27d), 2 mol% (S)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13c) and 2.0 eq. pinacolborane in diethyl ether gave the product as an orange-coloured solid in 93 % yield.

¹**H NMR** (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.14– 7.12 (m, 2 H, H-2), 7.08–7.04 (m, 3 H , H-1 + H-3), 3.31–3.26 (m, 1 H, H-9), ^{*vii*} 3.20–3.15 (m, 1 H, H-9),

2.72–2.67 (m, 1 H, H-5), 2.09 (dd, $\mathcal{J} = 16.7/5.7$ Hz, 1 H, H-6), 2.09–2.04 (m, 1 H, H-8), 1.99–1.94 (m, 1 H, H-8), 1.93 (dd, $\mathcal{J} = 16.7/7.7$ Hz, 1 H, H-6), 1.07 (s, 12 H, H-11), 1.06 (s, 12 H, H-11). ¹³**C** NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 142.7 (s, C-4), 128.9 (s, C-2), 127.7 (s, C-3), 127.4 (s, C-1), 118.4 (s, C-7), 82.5 (s, C-10), 42.0 (s, C-9), 39.5 (s, C-5), 38.3 (s, C-8), 24.8 (s, C-11), 24.7 (s, C-11), 24.5 (s, C-6). **MS** (LIFDI⁺): 426.33 (calcd. 426.29 for C₂₃H₃₆B₂N₂O₄⁺, M⁺). **HPLC** (AD-H, *n*-hexane and isopropyl alcohol 90:10, 1 mL min⁻¹, 254 nm): $t_{\text{R, major}} = 22.6$ min, $t_{\text{R, minor}} = 27.2$ min, 14 % ee.

5-(Bis(pinacolboryl)amino)-3-(4-fluorophenyl)pentanenitrile (28e)



200 µmol 3-(4-fluorophenyl)pentanedinitril (27e), 2 mol% (S)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13c) and 2.0 eq. pinacolborane in diethyl ether gave the product as a yellow solid in quantitative yield.

¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 6.86– 6.83 (m, 2 H, H-3), 6.79–6.77 (m, 2 H, H-2), 3.25–3.21 (m, 1 H, H-9), 3.14–3.09 (m, 1 H, H-9), 2.60–2.55 (m,

1 H, H-5), 1.99 (dd, $\mathcal{I} = 16.7/5.7$ Hz, 1 H, H-6), 1.97–1.86 (m, 2 H, H-8), 1.82 (dd, $\mathcal{I} = 16.7/7.8$ Hz, 1 H, H-6), 1.07 (s, 12 H, H-11), 1.06 (s, 12 H, H-11). ¹³C NMR (150.93 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 162.4 (d, ¹ $\mathcal{I}_{C-F} = 244.7$ Hz, C-1), 138.2 (d, ⁴ $\mathcal{I}_{C-F} = 3.2$ Hz, C-4),

vii This signal was partially obscured by superimposed signal of residual diethyl ether.

129.3 (d, ${}^{3}f_{C-F}$ = 7.9 Hz, C-3), 118.4 (s, C-7), 115.6 (d, ${}^{2}f_{C-F}$ = 21.2 Hz, C-2), 82.6 (s, C-10), 41.9 (s, C-9), 38.8 (s, C-5), 38.3 (s, C-8), 24.8 (s, C-11), 24.7 (s, C-6). **MS** (LIFDI⁺): 444.26 (calcd. 444.28 for C₂₃H₃₆B₂N₂O₄⁺, M⁺). **HPLC** (AD-H, *n*-hexane and isopropyl alcohol 90:10, 1 mL min⁻¹, 254 nm): $t_{R, maior}$ = 23.7 min, $t_{R, minor}$ = 28.5 min, 2 % *ee*.

5-(Bis(pinacolboryl)amino)-3-(2-methoxyphenyl)pentanenitrile (28f)

200 μmol 3-(2-methoxyphenyl)pentanedinitril (27f), 2 mol% (*S*)-[Fe(^{Me,Ph}boxmi)(CH₂SiMe₃)] (13c) and 2.0 eq. pinacolborane in diethyl ether gave the product as a yellow solid in 92 % yield. ¹H NMR (600.18 MHz, C₆D₆, 295 K): δ [ppm] = 7.33–7.31 (m, 1 H, H-Aryl), 7.07–7.05 (m, 1 H, H-Aryl), 6.91–6.88 (m, 1 H, H-Aryl), 6.49–6.48 (m,



1 H, H-Aryl), 3.51–3.46 (m, 1 H, H-8), 3.42–3.37 (m, 1 H, H-12), 3.31–3.26 (m, 1 H, H-9), 3.23 (s, 3 H, H-7), 2.37–2.28 (m, 2 H, H-9), 2.22–2.10 (m, 2 H, H-11), 1.07 (s, 12 H, H-14), 1.06 (s, 12 H, H-14). ¹³**C NMR** (150.93 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ [ppm] = 157.3 (s, C-5), 130.7 (s, C-4), 127.9 (s, C-Aryl), ^{*viii*} 127.8 (s, C-Aryl), ^{*viii*} 121.1 (s, C-Aryl), 118.8 (s, C-10), 110.7 (s, C-), 82.5 (s, C-13), 54.8 (s, C-7), 42.1 (s, C-12), 36.9 (s, C-11), 32.5 (s, C-8), 24.8 (s, C-14), 24.7 (s, C-14), 22.8 (s, C-9). **MS** (LIFDI⁺): 456.32 (calcd. 456.30 for $C_{24}H_{38}B_2N_2O_5^+$, M⁺). **HPLC** (AD-H, *n*-hexane and isopropyl alcohol 90:10, 1 mL min⁻¹, 254 nm): $t_{R, major} = 24.0$ min, $t_{R, minor} = 28.2$ min, 11 % *ee*.

viii Both signals were obscured by the residual solvent signal in the one-dimensional ¹³C NMR spectrum, but were visible in the ¹H¹³C HSQC spectrum.

- R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 6. Auflage, Wiley, Hoboken (NJ), **2014**.
- P. J. Chirik in *Catalysis without Precious Metals*, (Hrsg.: R. M. Bullock), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 83–110.
- [3] P. Nuss, M. J. Eckelman, *PLOS ONE* **2014**, *9*, e101298.
- [4] K. S. Egorova, V. P. Ananikov, Organometallics 2017, 36, 4071–4090.
- [5] J. D. Hayler, D. K. Leahy, E. M. Simmons, Organometallics 2019, 38, 36–46.
- [6] European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, M. Grohol, C. Veeh, *Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report*, Publications Office of the European Union, Luxemburg, 2023.
- [7] *Catalysis without Precious Metals*, (Hrsg.: R. M. Bullock), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [8] B. Su, Z.-C. Cao, Z.-J. Shi, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 886–896.
- [9] D. Wang, D. Astruc, Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 816–854.
- [10] Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions, (Hrsg.: B. Klein Gebbink, M.-E. Moret), Wiley-VCH, Weinheim, 2019.

- [11] R. M. Bullock, J. G. Chen, L. Gagliardi, P. J. Chirik, O. K. Farha, C. H. Hendon, C. W. Jones, J. A. Keith, J. Klosin, S. D. Minteer, R. H. Morris, A. T. Radosevich, T. B. Rauchfuss, N. A. Strotman, A. Vojvodic, T. R. Ward, J. Y. Yang, Y. Surendranath, *Science* 2020, *369*, eabc3183.
- [12] A. Chirila, B. G. Das, P. F. Kuijpers, V. Sinha, B. de Bruin in Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions, (Hrsg.: B. Klein Gebbink, M.-E. Moret), Wiley-VCH, Weinheim, 2019, S. 1–31.
- [13] P. J. Chirik, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 1687–1695.
- [14] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, Chem. Rev. 2004, 104, 6217–6254.
- [15] Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications, (Hrsg.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [16] A. Correa, O. García Mancheño, C. Bolm, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1108– 1117.
- [17] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3317–3321.
- [18] K. Junge, K. Schröder, M. Beller, Chem. Commun. 2011, 47, 4849–4859.
- [19] Iron Catalysis: Fundamentals and Applications, (Hrsg.: B. Plietker), Springer, Berlin, Heidelberg u.a., 2011.
- [20] C.-L. Sun, B.-J. Li, Z.-J. Shi, Chem. Rev. 2011, 111, 1293–1314.
- [21] I. Bauer, H.-J. Knölker, Chem. Rev. 2015, 115, 3170–3387.
- [22] Iron Catalysis II, (Hrsg.: E. Bauer), Springer, Cham, Heidelberg u.a., 2015.
- [23] A. Fürstner, ACS Cent. Sci. 2016, 2, 778–789.
- [24] A. Casnati, M. Lanzi, G. Cera, *Molecules* **2020**, *25*, 3889.
- [25] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95. Auflage, (Hrsg.: W. M. Haynes,
 D. R. Lide, T. J. Bruno), CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2014.
- [26] R. H. Morris, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 2282–2291.

- [27] D. Wei, C. Darcel, Chem. Rev. 2019, 119, 2550-2610.
- [28] T. N. Gieshoff, A. J. von Wangelin in Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions, (Hrsg.: B. Klein Gebbink, M.-E. Moret), Wiley-VCH, Weinheim, 2019, S. 97–126.
- [29] A. Fürstner, R. Martin, Chem. Lett. 2005, 34, 624–629.
- [30] B. D. Sherry, A. Fürstner, Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1500-1511.
- [31] W. M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvengroš, A. J. von Wangelin, *ChemSusChem* 2009, 2, 396–417.
- [32] J. L. Kneebone, J. D. Sears, M. L. Neidig in Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions, (Hrsg.: B. Klein Gebbink, M.-E. Moret), Wiley-VCH, Weinheim, 2019, S. 265–295.
- [33] C. Cornioley-Deuschel, T. Ward, A. Von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 130–133.
- [34] G. van Koten, Pure Appl. Chem. 1989, 61, 1681–1694.
- [35] G. van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, J. Chem. Soc. D 1970, 1107–1108.
- [36] C. J. Moulton, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 1020–1024.
- [37] M. D. Fryzuk, Can. J. Chem. 1992, 70, 2839–2845.
- [38] E. C. Alyea, P. H. Merrell, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1974, 4, 535– 544.
- [39] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [40] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [41] The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications, (Hrsg.: G. Van Koten, R. A. Gossage), Springer, Cham, Heidelberg u.a., 2016.
- [42] Pincer Compounds: Chemistry and Applications, (Hrsg.: D. Morales-Morales), Elsevier, Amsterdam, Oxford, Cambridge (MA), 2018.

- [43] E. Peris, R. H. Crabtree, Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 1959–1968.
- [44] M. A. W. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson, S. C. Lorraine, *Polyhedron* 2018, 143, 11–27.
- [45] L. Piccirilli, D. Lobo Justo Pinheiro, M. Nielsen, *Catalysts* **2020**, *10*, 773.
- [46] G. van Koten, K. Kirchner, M.-E. Moret, *Metal-Ligand Co-operativity: Cataly-sis and the Pincer-Metal Platform*, Springer International Publishing, Cham, 2021.
- [47] G. Kleinhans, A. J. Karhu, H. Boddaert, S. Tanweer, D. Wunderlin, D. I. Bezuidenhout, *Chem. Rev.* 2023, 123, 8781–8858.
- [48] S. Alvarez, Coord. Chem. Rev. 1999, 193–195, 13–41.
- [49] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* 1977, 24, 1–95.
- [50] P. P. Power, Comments Inorg. Chem. 1989, 8, 177–202.
- [51] H. Bürger, U. Wannagat, Monatsh. Chem. 1963, 94, 1007–1012.
- [52] C. C. Cummins in Progress in Inorganic Chemistry, (Hrsg.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (NJ), 1997, S. 685–836.
- [53] R. S. Hay-Motherwell, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990, 1242–1243.
- [54] R. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, T. K.N. Sweet, M. B. Hursthouse, *Polyhe-dron* 1996, 15, 3163–3166.
- [55] Z. Ouyang, J. Du, L. Wang, J. L. Kneebone, M. L. Neidig, L. Deng, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 8808–8816.
- [56] Y. Ohki, R. Hoshino, K. Tatsumi, Organometallics 2016, 35, 1368–1375.
- [57] J. C. Ott, D. Bürgy, H. Guan, L. H. Gade, Acc. Chem. Res. 2022, 55, 857-868.

- [58] M. Ingleson, H. Fan, M. Pink, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 1804–1805.
- [59] M. J. Ingleson, M. Pink, H. Fan, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 10321– 10334.
- [60] M. J. Ingleson, B. C. Fullmer, D. T. Buschhorn, H. Fan, M. Pink, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 407–409.
- [61] M. J. Ingleson, M. Pink, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4248– 4249.
- [62] B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 1865– 1867.
- [63] M. J. Ingleson, M. Pink, H. Fan, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 4262–4276.
- [64] A. N. Walstrom, B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, D. T. Buschhorn, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 9002–9009.
- [65] B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* 2011, 369, 49–54.
- [66] C. Rettenmeier, H. Wadepohl, L. H. Gade, Chem. Eur. J. 2014, 20, 9657– 9665.
- [67] C. A. Rettenmeier, H. Wadepohl, L. H. Gade, Chem. Sci. 2016, 7, 3533-3542.
- [68] C. A. Rettenmeier, J. Wenz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 8214–8224.
- [69] J. Wenz, C. A. Rettenmeier, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.* 2016, 52, 202–205.
- [70] C. Yoo, Y. Lee, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9502–9506.
- [71] J. Choi, Y. Lee, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 6938–6942.

- [72] A. R. Fout, F. Basuli, H. Fan, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, M.-H. Baik,
 D. J. Mindiola, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3291–3295.
- [73] B. J. Foley, C. M. Palit, N. Bhuvanesh, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Chem. Sci.* 2020, 11, 6075–6084.
- [74] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, B. R. Dible, M. Chipara, H. Fan, J. C. Huffman, K. Meyer, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 10479–10490.
- [75] S. S. Rozenel, R. Padilla, J. Arnold, Inorg. Chem. 2013, 52, 11544–11550.
- [76] S. S. Rozenel, R. Padilla, C. Camp, J. Arnold, Chem. Commun. 2014, 50, 2612– 2614.
- [77] A. D. Ibrahim, K. Tokmic, M. R. Brennan, D. Kim, E. M. Matson, M. J. Nilges,
 J. A. Bertke, A. R. Fout, *Dalton Trans.* 2016, 45, 9805–9811.
- S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa,
 Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *55*, 14291–14295.
- [79] J. So, S. Kim, K.-B. Cho, Y. Lee, Chem. Commun. 2021, 57, 3219–3222.
- [80] S. Sang, T. Unruh, S. Demeshko, L. I. Domenianni, N. P. van Leest, P. Marquetand, F. Schneck, C. Würtele, F. J. de Zwart, B. de Bruin, L. González, P. Vöhringer, S. Schneider, *Chem. – Eur. J.* 2021, 27, 16978–16989.
- [81] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* 2016, 7, 12181.
- [82] N. Ehrlich, M. Kreye, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 8415–8422.
- [83] Y. Sekiguchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* 2017, 53, 12040–12043.
- [84] A. L. Narro, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Inorg. Chem.* 2022, 61, 10477– 10485.

- [85] S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2022, 95, 683–692.
- [86] N. Grüger, H. Wadepohl, L. H. Gade, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 5358-5365.
- [87] F. Braun, Synthese und Reaktivität eines T-förmigen Nickel(I)-Komplexes, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2021.
- [88] L. S. Merz, C. K. Blasius, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* 2019, 58, 6102–6113.
- [89] F. Braun, T. Bruckhoff, J. Ott, J. Ballmann, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2024, e202418646.
- [90] J. C. Ott, C. K. Blasius, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 3183–3191.
- [91] J. C. Ott, H. Wadepohl, M. Enders, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 17413–17417.
- [92] J. C. Ott, H. Wadepohl, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 9448– 9452.
- [93] J. Higuchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.* 2018, 47, 1117–1121.
- [94] J. C. Ott, H. Wadepohl, L. H. Gade, Inorg. Chem. 2021, 60, 3927–3938.
- [95] Q.-H. Deng, H. Wadepohl, L. H. Gade, Chem. Eur. J. 2011, 17, 14922–14928.
- [96] F. S. Menke, Synthese, Charakterisierung und Reaktivität des ^{iPr}boxmi-Ni(I)-Komplexes, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [97] N. F. Heinrich, Ein T-förmig koordinierter Nickel(I)-Komplex mit chiralem Pincerliganden: Synthese, Charakterisierung und Reaktivität, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2020.
- [98] C. K. Blasius, V. Vasilenko, R. Matveeva, H. Wadepohl, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 23010–23014.

- [99] R. Matveeva, C. K. Blasius, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Dalton Trans.* 2021, 50, 6802–6810.
- [100] D. Venkataraman, Y. Du, S. R. Wilson, K. A. Hirsch, P. Zhang, J. S. Moore, J. Chem. Educ. 1997, 74, 915.
- [101] J. L. Kisko, T. Hascall, G. Parkin, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10561-10562.
- [102] S. D. Brown, T. A. Betley, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 322-323.
- [103] T. A. Betley, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10782–10783.
- [104] T. A. Betley, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6252–6254.
- [105] N. P. Mankad, M. T. Whited, J. C. Peters, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5768–5771.
- [106] M.-E. Moret, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18118–18121.
- [107] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* 2013, 501, 84–87.
- [108] J. S. Anderson, M.-E. Moret, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 534– 537.
- [109] S. E. Creutz, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1105–1115.
- [110] A. McSkimming, W. H. Harman, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 8940–8943.
- [111] D. C. Cummins, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 2349–2356.
- [112] S. Aghazada, M. Miehlich, J. Messelberger, F. W. Heinemann, D. Munz, K. Meyer, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 18547–18551.
- [113] M. J. Chalkley, M. W. Drover, J. C. Peters, Chem. Rev. 2020, 120, 5582-5636.
- [114] P. L. Holland, Acc. Chem. Res. 2008, 41, 905–914.
- [115] Y.-C. Tsai, Coord. Chem. Rev. 2012, 256, 722–758.
- [116] S. F. McWilliams, P. L. Holland, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2059–2065.

- [117] C. Chen, S. M. Bellows, P. L. Holland, Dalton Trans. 2015, 44, 16654–16670.
- [118] P. L. Holland, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 1696–1702.
- [119] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers,
 K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 9222–9223.
- J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 756–769.
- [121] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Chem. Commun.* **2001**, 1542–1543.
- [122] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, G. J. Christian, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, S. Ye, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 20352– 20364.
- [123] S. A. Stoian, Y. Yu, J. M. Smith, P. L. Holland, E. L. Bominaar, E. Münck, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 4915–4922.
- [124] R. E. Cowley, G. J. Christian, W. W. Brennessel, F. Neese, P. L. Holland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 479–483.
- [125] J. Vela, S. Stoian, C. J. Flaschenriem, E. Münck, P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4522–4523.
- [126] T. R. Dugan, K. C. MacLeod, W. W. Brennessel, P. L. Holland, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 3891–3897.
- S. F. McWilliams, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, B. Q. Mercado, K. Grubel,
 P. L. Holland, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 2960–2968.
- [128] S. F. McWilliams, D. L. J. Broere, C. J. V. Halliday, S. M. Bhutto, B. Q. Mercado,
 P. L. Holland, *Nature* 2020, *584*, 221–226.
- [129] C. de Bellefon, P. Fouilloux, Catal. Rev. 1994, 36, 459–506.
- [130] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J.-P. Pascault, B. Boutevin, *Chem. Rev.* 2016, *116*, 14181–14224.
- [131] N. G. Gaylord, J. Chem. Educ. 1957, 34, 367-374.
- [132] H. C. Brown, N. M. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 1464–1472.
- [133] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, Tetrahedron 1979, 35, 567–607.
- [134] S. Nishimura, Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Wiley, New York, Weinheim u.a., 2001.
- [135] S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer, Adv. Synth. Catal. 2002, 344, 1037– 1057.
- [136] S. Das, S. Zhou, D. Addis, S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* 2010, 53, 979–984.
- [137] S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, Org. Process Res. Dev. 2014, 18, 289–302.
- [138] D. B. Bagal, B. M. Bhanage, Adv. Synth. Catal. 2015, 357, 883–900.
- [139] K. Lévay, L. Hegedűs, Curr. Org. Chem. 2019, 23, 1881–1900.
- [140] J. A. Garduño, J. J. García, ACS Catal. 2020, 10, 8012-8022.
- [141] D. M. Sharma, B. Punji, Chem. Asian J. 2020, 15, 690-708.
- [142] M. Itazaki, H. Nakazawa, *Molecules* **2018**, *23*, 2769.
- [143] D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2575–2587.
- [144] Y. Xia, H. Jiang, W. Wu, Eur. J. Org. Chem. 2021, 2021, 6658–6669.
- [145] S. Das, J. Maity, T. K. Panda, Chem. Rec. 2022, 22, e202200192.
- [146] A. Rezaei Bazkiaei, M. Findlater, A. E. V. Gorden, Org. Biomol. Chem. 2022, 20, 3675–3702.
- [147] H. C. Brown, Y. M. Choi, S. Narasimhan, Synthesis 1981, 1981, 605–606.
- [148] H. C. Brown, Y. M. Choi, S. Narasimhan, J. Org. Chem. 1982, 47, 3153-3163.
- [149] R. S. Dhillon, Hydroboration and Organic Synthesis : 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN), Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.

- [150] H. C. Brown, D. B. Bigley, S. K. Arora, N. M. Yoon, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 7161–7167.
- [151] H. C. Brown, P. Heim, N. M. Yoon, J. Org. Chem. 1972, 37, 2942–2950.
- [152] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, N. M. Yoon, J. Org. Chem. 1976, 41, 1778– 1791.
- [153] D. Männig, H. Nöth, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1985, 24, 878–879.
- [154] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [155] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [156] C. M. Crudden, D. Edwards, Eur. J. Org. Chem. 2003, 2003, 4695–4712.
- [157] C. M. Vogels, S. A. Westcott, Curr. Org. Chem. 2005, 9, 687–699.
- [158] S. J. Geier, C. M. Vogels, J. A. Melanson, S. A. Westcott, *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, 8877–8922.
- [159] T. Kitano, T. Komuro, H. Tobita, Organometallics 2019, 38, 1417–1420.
- [160] A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* 2012, 48, 455–457.
- [161] A. Y. Khalimon, P. M. Farha, G. I. Nikonov, *Dalton Trans.* 2015, 44, 18945– 18956.
- [162] J. C. Babón, M. A. Esteruelas, I. Fernández, A. M. López, E. Oñate, Organometallics 2020, 39, 3864–3872.
- [163] V. K. Pandey, C. S. Tiwari, A. Rit, Org. Lett. 2021, 23, 1681–1686.
- [164] R. Kumar, K. Bano, M. Choudhary, J. Sharma, K. Pal, S. K. Singh, T. K. Panda, Organometallics 2023, 42, 2216–2227.
- [165] J. B. Geri, N. K. Szymczak, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 12808–12814.
- [166] A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan, J. Org. Chem. 2016, 81, 11153– 11161.

- [167] J. Bhattacharjee, D. Bockfeld, M. Tamm, J. Org. Chem. 2022, 87, 1098-1109.
- [168] Z. Huang, S. Wang, X. Zhu, Q. Yuan, Y. Wei, S. Zhou, X. Mu, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 15069–15078.
- [169] S. Saha, M. S. Eisen, ACS Catal. 2019, 9, 5947–5956.
- [170] C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 628–641.
- [171] A. Bismuto, M. J. Cowley, S. P. Thomas, ACS Catal. 2018, 8, 2001–2005.
- [172] J. Li, M. Luo, X. Sheng, H. Hua, W. Yao, S. A. Pullarkat, L. Xu, M. Ma, Org. Chem. Front. 2018, 5, 3538–3547.
- [173] Y. Ding, X. Ma, Y. Liu, W. Liu, Z. Yang, H. W. Roesky, Organometallics 2019, 38, 3092–3097.
- [174] A. Harinath, J. Bhattacharjee, T. K. Panda, Adv. Synth. Catal. 2019, 361, 850–857.
- [175] W. Liu, Y. Ding, D. Jin, Q. Shen, B. Yan, X. Ma, Z. Yang, Green Chem. 2019, 21, 3812–3815.
- [176] D. Bedi, A. Brar, M. Findlater, Green Chem. 2020, 22, 1125–1128.
- [177] P. Ghosh, A. Jacobi von Wangelin, Org. Chem. Front. 2020, 7, 960–966.
- [178] N. Sarkar, S. Bera, S. Nembenna, J. Org. Chem. 2020, 85, 4999–5009.
- [179] C.-C. Chia, Y.-C. Teo, N. Cham, S. Y.-F. Ho, Z.-H. Ng, H.-M. Toh, N. Mézailles, C.-W. So, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 4569–4577.
- [180] J. E. Seok, H. T. Kim, J. Kim, J. H. Lee, A. K. Jaladi, H. Hwang, D. K. An, *Asian J. Org. Chem.* 2022, 11, e202200405.
- [181] L. Wirtz, K. Y. Ghulam, B. Morgenstern, A. Schäfer, *ChemCatChem* 2022, 14, e202201007.

- [182] H. J. Han, S. Y. Park, S. E. Jeon, J. S. Kwak, J. H. Lee, A. K. Jaladi, H. Hwang, D. K. An, *Molecules* 2023, 28, 7090.
- [183] H. Karmakar, R. Kumar, J. Sharma, J. Bag, K. Pal, T. K. Panda, V. Chandrasekhar, *Dalton Trans.* 2023, 52, 4481–4493.
- [184] Y. Zheng, X. Zhu, X. Xu, S. Zhou, W. Lu, M. Xue, New J. Chem. 2023, 47, 19367–19371.
- [185] B. van Ijzendoorn, J. B. M. Whittingham, G. F. S. Whitehead, N. Kaltsoyannis, M. Mehta, *Dalton Trans.* 2023, *52*, 13787–13796.
- [186] M. Wu, L. Chen, X. Yang, Y. Li, New J. Chem. 2024, 48, 7125–7133.
- [187] Z. Y. Zhang, S. Q. Huang, L. W. Huang, X. Y. Xu, H. Y. Zhao, X. Y. Yan, J. Org. Chem. 2020, 85, 12036–12043.
- [188] S. H. Doan, T. V. Nguyen, Green Chem. 2022, 24, 7382–7387.
- [189] N. Gautam, R. Logdi, P. Sreejyothi, N. M. Rajendran, A. K. Tiwari, S. K. Mandal, *Chem. Commun.* 2022, 58, 3047–3050.
- [190] F. Meger, A. C. W. Kwok, F. Gilch, D. R. Willcox, A. J. Hendy, K. Nicholson, A. D. Bage, T. Langer, T. A. Hunt, S. P. Thomas, *Beilstein J. Org. Chem.* 2022, 18, 1332–1337.
- [191] S. Pradhan, R. V. Sankar, C. Gunanathan, J. Org. Chem. 2022, 87, 12386– 12396.
- [192] B. Sieland, A. Hoppe, A. J. Stepen, J. Paradies, Adv. Synth. Catal. 2022, 364, 3143–3148.
- [193] X. He, B. Yan, C. Ni, Y. Zhao, Z. Yang, X. Ma, Asian J. Org. Chem. 2021, 10, 196–201.
- [194] B. Yan, X. He, C. Ni, Z. Yang, X. Ma, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 851–854.
- G. Sai Kumar, J. Bhattacharjee, K. Kumari, S. Moorthy, A. Bandyopadhyay,
 S. Kumar Singh, T. K. Panda, *Polyhedron* 2022, *219*, 115784.

- [196] S. H. Doan, B. K. Mai, T. V. Nguyen, Org. Lett. 2023, 25, 8981–8986.
- [197] A. D. Ibrahim, S. W. Entsminger, A. R. Fout, ACS Catal. 2017, 7, 3730-3734.
- [198] M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, Inorg. Chem. 2017, 56, 13709-13714.
- [199] T. T. Nguyen, J.-H. Kim, S. Kim, C. Oh, M. Flores, T. L. Groy, M.-H. Baik,
 R. J. Trovitch, *Chem. Commun.* 2020, *56*, 3959–3962.
- [200] A. R. Bazkiaei, M. Wiseman, M. Findlater, RSC Adv. 2021, 11, 15284–15289.
- [201] T. Komuro, K. Hayasaka, K. Takahashi, N. Ishiwata, K. Yamauchi, H. Tobita, H. Hashimoto, *Dalton Trans.* 2024, *53*, 4041–4047.
- [202] I. Banerjee, S. Anga, K. Bano, T. K. Panda, J. Organomet. Chem. 2019, 902, 120958.
- [203] J. Bhattacharjee, A. Harinath, K. Bano, T. K. Panda, ACS Omega 2020, 5, 1595–1606.
- [204] R. Narvariya, S. Das, S. Mandal, A. Jain, T. K. Panda, Eur. J. Inorg. Chem. 2023, 26, e202300247.
- [205] P. Ghosh, A. Jacobi von Wangelin, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 16035– 16043.
- [206] R. Thenarukandiyil, V. Satheesh, L. J. W. Shimon, G. de Ruiter, *Chem. Asian J.* 2021, *16*, 999–1006.
- [207] M. R. Elsby, C. Oh, M. Son, S. Y. H. Kim, M.-H. Baik, R. T. Baker, *Chem. Sci.* 2022, 13, 12550–12559.
- [208] H. Ben-Daat, C. L. Rock, M. Flores, T. L. Groy, A. C. Bowman, R. J. Trovitch, *Chem. Commun.* 2017, 53, 7333–7336.
- [209] X. Feng, P. Ji, Z. Li, T. Drake, P. Oliveres, E. Y. Chen, Y. Song, C. Wang, W. Lin, ACS Catal. 2019, 9, 3327–3337.

- [210] C. Ghosh, S. Kim, M. R. Mena, J.-H. Kim, R. Pal, C. L. Rock, T. L. Groy, M.-H. Baik, R. J. Trovitch, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 15327–15337.
- [211] K. A. Gudun, A. Slamova, D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Chem. Eur. J.* 2020, 26, 4963–4968.
- [212] J. Pecak, W. Eder, B. Stoeger, S. Realista, P. N. Martinho, M. J. Calhorda, W. Linert, K. Kirchner, Organometallics 2020, 39, 2594–2601.
- [213] C. Li, S. Song, Y. Li, C. Xu, Q. Luo, Y. Guo, X. Wang, Nat. Commun. 2021, 12, 3813.
- [214] G. Nakamura, Y. Nakajima, K. Matsumoto, V. Srinivas, S. Shimada, Catal. Sci. Technol. 2017, 7, 3196–3199.
- [215] S. Ataie, R. T. Baker, Inorg. Chem. 2022, 61, 19998–20007.
- [216] M. Afandiyeva, X. Wu, W. W. Brennessel, A. A. Kadam, C. R. Kennedy, *Chem. Commun.* 2023, 59, 13450–13453.
- [217] S. Das, J. Bhattacharjee, T. K. Panda, New J. Chem. 2019, 43, 16812–16818.
- [218] X. Wang, X. Xu, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 1128–1133.
- [219] S. Ataie, R. T. Baker, ChemCatChem 2023, 15, e202300649.
- [220] G. S. Kumar, R. Kumar, A. Sau, V. Chandrasekhar, T. K. Panda, J. Org. Chem. 2023, 88, 12613–12622.
- [221] R. K. Sahoo, S. Rajput, S. Dutta, K. Sahu, S. Nembenna, Organometallics 2023, 42, 2293–2303.
- [222] Y. Ma, A. A. Hussein, Phys. Chem. Chem. Phys. 2023, 25, 3110-3120.
- [223] X. Zhang, Z. Wang, K. Xu, Y. Feng, W. Zhao, X. Xu, Y. Yan, W. Yi, Green Chem. 2016, 18, 2313–2316.
- [224] F. Zaragoza Dörwald, Side Reactions in Organic Synthesis, Bd. 1, S. 333–353, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [225] J. Shi, S. Niwayama, *Heterocycles* **2019**, *98*, 3–18.
- [226] S. Niwayama, J. Org. Chem. 2000, 65, 5834–5836.
- [227] G. Dyker, Eur. J. Org. Chem. 2021, 2021, 6773-6776.
- [228] M.-X. Wang, Top. Catal. 2005, 35, 117–130.
- [229] M.-X. Wang, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 602–611.
- [230] Y. Ao, Q. Wang, D. Wang, Chinese J. Org. Chem. 2016, 36, 2333–2343.
- [231] L. Martinkova, P. Olsovsky, I. Prepechalova, V. Kren, *Biotechnol. Lett.* 1995, 17, 1219.
- [232] G. DeSantis, Z. Zhu, W. A. Greenberg, K. Wong, J. Chaplin, S. R. Hanson,
 B. Farwell, L. W. Nicholson, C. L. Rand, D. P. Weiner, D. E. Robertson, M. J.
 Burk, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9024–9025.
- [233] M. K. S. Vink, R. Wijtmans, C. Reisinger, R. J. F. van den Berg, C. A. Schortinghuis, H. Schwab, H. E. Schoemaker, F. P. J. T. Rutjes, *Biotechnol. J.* 2006, 1, 569–573.
- [234] Y. Duan, P. Yao, J. Ren, C. Han, Q. Li, J. Yuan, J. Feng, Q. Wu, D. Zhu, Sci. China Chem. 2014, 57, 1164–1171.
- [235] Z. Cheng, W. Cui, Z. Liu, L. Zhou, M. Wang, M. Kobayashi, Z. Zhou, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 1292–1296.
- [236] Z. Cheng, W. Cui, Y. Xia, L. Peplowski, M. Kobayashi, Z. Zhou, *ChemCat-Chem* 2018, 10, 449–458.
- [237] M. Chatterjee, M. Sato, H. Kawanami, T. Yokoyama, T. Suzuki, T. Ishizaka, Adv. Synth. Catal. 2010, 352, 2394–2398.
- [238] R. Kumar, R. K. Meher, J. Sharma, A. Sau, T. K. Panda, Org. Lett. 2023, 25, 7923–7927.

- [239] Y. Zheng, T. Yang, K. F. Chan, Z. Lin, Z. Huang, Nat. Chem. 2024, 16, 1845– 1854.
- [240] C. K. Blasius, B.-T. Ren, D. Bürgy, Y.-K. Liu, B. Li, I. Michalsky, H. Wadepohl, Q.-H. Deng, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6719–6731.
- [241] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 1349–1356.
- [242] C. K. Blasius, Eisen- und Cobaltkomplexe f
 ür die regio- und stereoselektive Reduktionskatalyse, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universit
 ät Heidelberg, 2020.
- [243] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, Polyhedron 2015, 90, 47–57.
- [244] D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003–2005.
- [245] S. K. Sur, J. Magn. Reson. 1989, 82, 169–173.
- [246] C. Piguet, J. Chem. Educ. 1997, 74, 815-816.
- [247] Ausweislich einer Suche in der Cambridge Structural Database in der aktualisierten Version von Juni 2024. Berücksichtigt wurden fünffach koordinierte Eisendicarbonylkomplexe mit Pincerliganden der Form NNN, PNN und PNP.
- [248] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7252–7260.
- [249] B. Bichler, C. Holzhacker, B. Stöger, M. Puchberger, L. F. Veiros, K. Kirchner, Organometallics 2013, 32, 4114–4121.
- [250] P. O. Lagaditis, P. E. Sues, J. F. Sonnenberg, K. Y. Wan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1367–1380.
- [251] A. V. Polezhaev, C.-H. Chen, A. S. Kinne, A. C. Cabelof, R. L. Lord, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 9505–9514.

- [252] U. Jayarathne, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, ACS Catal. 2018, 8, 1338–1345.
- [253] M. Glatz, N. Gorgas, B. Stöger, E. Pittenauer, L. Ferreira, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, K. Kirchner, Z. Anorg. Allg. Chem. 2021, 647, 1429–1435.
- [254] J. B. Curley, T. M. Townsend, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, B. Q. Mercado, Organometallics 2022, 41, 301–312.
- [255] S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 13794– 13807.
- [256] S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese,
 K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 13901–13912.
- [257] A. M. Tondreau, C. Milsmann, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 9888–9895.
- [258] Z. Thammavongsy, T. Seda, L. N. Zakharov, W. Kaminsky, J. D. Gilbertson, Inorg. Chem. 2012, 51, 9168–9170.
- [259] J. M. Darmon, Z. R. Turner, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, Organometallics 2012, 31, 2275–2285.
- [260] M. Delgado, S. K. Sommer, S. P. Swanson, R. F. Berger, T. Seda, L. N. Zakharov, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 7239–7248.
- [261] M. Delgado, J. M. Ziegler, T. Seda, L. N. Zakharov, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 555–557.
- [262] Y. M. Kwon, M. Delgado, L. N. Zakharov, T. Seda, J. D. Gilbertson, *Chem. Commun.* 2016, 52, 11016–11019.
- [263] K. T. Burns, W. R. Marks, P. M. Cheung, T. Seda, L. N. Zakharov, J. D. Gilbertson, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 9601–9610.
- [264] P. M. Cheung, K. T. Burns, Y. M. Kwon, M. Y. Deshaye, K. J. Aguayo, V. F. Oswald, T. Seda, L. N. Zakharov, T. Kowalczyk, J. D. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 17040–17050.

- [265] C. Duchemin, A. I. Liu, J. Kim, P. J. Chirik, Organometallics 2023, 42, 3109– 3119.
- [266] H. H. Cramer, C. Duchemin, C. B. Kovel, J. Kim, M. V. Pecoraro, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 9947–9956.
- [267] W. D. Morris, P. T. Wolczanski, J. Sutter, K. Meyer, T. R. Cundari, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 7467–7484.
- [268] N. I. Regenauer, S. Settele, E. Bill, H. Wadepohl, D.-A. Roşca, *Inorg. Chem.* 2020, 59, 2604–2612.
- [269] N. I. Regenauer, S. Jänner, H. Wadepohl, D.-A. Roşca, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 19320–19328.
- [270] J. S. Doll, N. I. Regenauer, V. P. Bothe, H. Wadepohl, D.-A. Roşca, *Inorg. Chem.* 2022, 61, 520–532.
- [271] Ausweislich einer Suche in der *Cambridge Structural Database* in der aktualisierten Version von Juni 2024.
- [272] C. V. Thompson, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, Organometallics 2017, 36, 1795–1802.
- [273] Ausweislich einer Suche in der Cambridge Structural Database in der aktualisierten Version von Juni 2024. Komplexe mit Carbonyl- und Nitrosylliganden, mehrkernige Komplexe und Cluster wurden nicht berücksichtigt.
- [274] A. R. Sadique, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 784– 786.
- [275] M. Glatz, B. Stoeger, B. Bichler, G. Bauer, L. F. Veiros, M. Pignitter, K. Kirchner, Eur. J. Inorg. Chem. 2020, 1101–1105.
- [276] P. Daw, A. Kumar, D. Oren, N. A. Espinosa-Jalapa, D. Srimani, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, R. Carmieli, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* 2020, *39*, 279–285.

- [277] C. Brown, Acta Crystallogr. 1966, 21, 146–152.
- [278] A. Mostad, C. Rømming, Acta Chem. Scand. 1971, 25, 3561–3568.
- [279] Q.-H. Deng, H. Wadepohl, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 10769– 10772.
- [280] Q.-H. Deng, H. Wadepohl, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2946– 2949.
- [281] Q.-H. Deng, T. Bleith, H. Wadepohl, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 5356–5359.
- [282] Q.-H. Deng, C. Rettenmeier, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 93–97.
- [283] T. Bleith, Q.-H. Deng, H. Wadepohl, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 7852–7856.
- [284] J. Qiu, D. Wu, P. G. Karmaker, G. Qi, P. Chen, H. Yin, F.-X. Chen, Org. Lett. 2017, 19, 4018–4021.
- [285] C. Yu, D. Zhou, X. Yan, F. Gao, L. Zhang, S. Zhang, X. Li, *Polymers* 2017, 9, 531.
- [286] Z.-H. Wu, A.-Q. Cheng, M. Yuan, Y.-X. Zhao, H.-L. Yang, L.-H. Wei, H.-Y. Wang, T. Wang, Z. Zhang, W.-L. Duan, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 27241–27246.
- [287] J.-J. Chen, J.-H. Fang, X.-Y. Du, J.-Y. Zhang, J.-Q. Bian, F.-L. Wang, C. Luan, W.-L. Liu, J.-R. Liu, X.-Y. Dong, Z.-L. Li, Q.-S. Gu, Z. Dong, X.-Y. Liu, *Nature* 2023, 618, 294–300.
- [288] Y. Tian, X.-T. Li, J.-R. Liu, J. Cheng, A. Gao, N.-Y. Yang, Z. Li, K.-X. Guo, W. Zhang, H.-T. Wen, Z.-L. Li, Q.-S. Gu, X. Hong, X.-Y. Liu, *Nat. Chem.* 2024, 16, 466–475.

- [289] V. Vasilenko, C. K. Blasius, H. Wadepohl, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 8393–8397.
- [290] V. Vasilenko, C. K. Blasius, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 9244– 9254.
- [291] V. Vasilenko, C. K. Blasius, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.* 2020, 56, 1203–1206.
- [292] T. Bleith, H. Wadepohl, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 2456–2459.
- [293] T. Bleith, L. H. Gade, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 4972–4983.
- [294] C. K. Blasius, V. Vasilenko, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 10231– 10235.
- [295] C. K. Blasius, N. F. Heinrich, V. Vasilenko, L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 15974–15977.
- [296] W. L. F. Armarego, *Physical Techniques, Chemical Techniques, Organic Chemicals*, 9. Auflage, Elsevier, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Heidelberg, 2022.
- [297] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* 2010, 29, 2176– 2179.
- [298] S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. 2006, 178, 42-55.
- [299] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339–341.
- [300] G. A. Bain, J. F. Berry, J. Chem. Educ. 2008, 85, 532–536.

- [301] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford (CT), **2019**.
- [302] F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. 2022, 12, e1606.
- [303] O. Baudisch, W. H. Hartung, W. O. Milligan in *Inorganic Syntheses*, (Hrsg.: H. S. Booth), McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, **1939**, S. 184–185.
- [304] D. Zhu, F. F. B. J. Janssen, P. H. M. Budzelaar, Organometallics 2010, 29, 1897–1908.
- [305] P. Alborés, L. M. Carrella, W. Clegg, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3317–3321.
- [306] L. Qi, R. Li, X. Yao, Q. Zhen, P. Ye, Y. Shao, J. Chen, J. Org. Chem. 2020, 85, 1097–1108.
- [307] S. Bernhardt, Z.-L. Shen, P. Knochel, Chem. Eur. J. 2013, 19, 828–833.
- [308] Y.-F. Ao, L.-B. Zhang, Q.-Q. Wang, D.-X. Wang, M.-X. Wang, Adv. Synth. Catal. 2018, 360, 4594–4603.

- [309] J. Weweler, S. L. Younas, J. Streuff, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 17700– 17703.
- [310] D. Wei, Y. Li, F. Liang, Adv. Synth. Catal. 2016, 358, 3887–3896.
- [311] J. P. Peterson, M. R. Geraskina, R. Zhang, A. H. Winter, J. Org. Chem. 2017, 82, 6497–6501.
- [312] F. Zhang, C. Guo, M. Gong, H. Xie, Y. Luo, New J. Chem. 2022, 46, 779-791.
- [313] J. Lee, J. Fan, A.-P. Koh, W.-J. Joslyn Cheang, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022, e202200129.
- [314] X.-F. Shao, C.-L. Zhan, C. Wang, D.-Q. Zhang, W. Xu, C.-M. Liu, D.-B. Zhu, *Chin. J. Chem.* 2004, 22, 1330–1335.
- [315] T. Kunde, E. Nieland, H. V. Schröder, C. A. Schalley, B. M. Schmidt, *Chem. Commun.* 2020, *56*, 4761–4764.

Abkürzungsverzeichnis

AILFT	Ab initio ligand field theory	
Äq.	Äquivalente	
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	
Bz	Benzoyl	
CAS-SCF	Complete active space self consistent field	
Cat	siehe HBCat	
CyJohnPhos	2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl	
DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid	
dba	Dibenzylidenaceton	
DCM	Dichlormethan	
DFT	Dichtefunktionaltheorie	
EA	Elementaranalyse	
ee	Enantiomerenüberschuss	
EI	Elektronenstoßionisation (in der Massenspektrometrie)	
EPR	EPR-Spektroskopie, Elektronenspinresonanzspektroskopie	

Abkürzungsverzeichnis

eq.	equivalents, Äquivalente	
ESI	Elektrosprayionisation (in der Massenspektrometrie)	
HBCat	Catecholboran, 1,3,2-Benzodioxaborol	
HBPin	Pinakolboran, 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie	
IR	Infrarotspektroskopie	
Kat.	Katalysator	
LDA	Lithiumdiisopropylamid	
LIFDI	Flüssiginjektions-Feld-Desorption/Ionisation (in der Massenspektrometrie)	
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl	
MS	Massenspektrometrie	
NMR	NMR-Spektroskopie, Kernspinresonanzspektroskopie	
NEVPT	<i>n</i> -Electron valence state perturbation theory	
Ns	Neosyl, Trimethylsilylmethyl	
PDI	Diiminopyridin	
Pin	siehe HBPin	
ру	Pyridin	

quant.	quantitativ	
RT, rt	Raumtemperatur, room temperature	
sc.	überkritisch	
SQUID	Supraleitendes Quanteninterferenzgerät	
Tf	Triflyl, Trifluormethansulfonyl	
THF, thf	Tetrahydrofuran	
tmeda	<i>N,N,N',N'-</i> Tetramethylethylendiamin	
TMS	Trimethylsilyl	
unlösl.	unlöslich	
UV/Vis	UV/Vis-Spektroskopie (im ultravioletten und sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums)	
UV/Vis/NIR	UV/Vis/NIR-Spektroskopie (im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums)	

Molekülstruktur des Protioliganden H,Me2 boxmiH (1d)



Abbildung A.1: Molekülstruktur des achiralen Protioliganden ^{H,Me₂}boxmiH (1d) im Festkörper. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle ist gezeigt. Wasserstoffatome (außer N-H) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

UV/Vis-Spektren



Abbildung A.2: UV/Vis-Spektren der Eisen(I)komplexe (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14a), (rac)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14b) und [Fe(^{H,Me₂}boxmi)]₂ (14c). Gemessen bei einer Konzentration von 640 µM in Tetrahydrofuran. Durchgezogene und gepunktete Linie: 1 mm Küvettendicke; gestrichelte Linie: 10 mm Küvettendicke. Gepunktete Linie: Konzentration 1280 µM, die Probe zeigt Anzeichen der Zersetzung durch Reaktion mit Verunreinigungen des Lösungsmittels. Die Bandendaten sind in Kapitel 8.3.4 angegeben.



Abbildung A.3: UV/Vis-Spektren der Eisen(I)komplexe (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14a), (*rac*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14b) und [Fe(^{H,Me₂}boxmi)]₂ (14c) bei einer Konzentration von 80 μM nach der unmittelbaren Reaktion mit Verunreinigungen des Lösungsmittels. Gemessen mit einer Küvettendicke von 10 mm. Banden des zersetzten (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14a) (295 K): λ [nm] (ε [M^{-1} cm⁻¹]) = 246 (70388), 315 (19059), 325 (19421), 363 (10804), 450 (23032), 476 (20604). Zersetztes (*rac*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ (14b): 246 (59214), 316 (sh), 325 (18293), 362 (12222), 450 (19204), 475 (16482). Zersetztes [Fe(^{H,Me₂}boxmi)]₂ (14c): 241 (56937), 314 (sh), 324 (18762), 360 (sh), 400 (11480), 449 (17803), 477 (sh).

NMR-Spektren



Abbildung A.4: ¹H-NMR-Spektren von (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14a) (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF- d_8 und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.5: ¹H-NMR-Spektren von (*rac*)-[Fe($^{H,i^{Pr}}$ boxmi)]₂ (14b) (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF- d_8 und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.6: ¹H-NMR-Spektren von $[Fe(^{H,Me_2}boxmi)]_2$ (14c) (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF- d_8 und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.7: ¹H-NMR-Spektren von (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(py)] **(16)** (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF- d_8 und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.8: ¹H-NMR-Spektren von (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)(CO)₂] **(18)** (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF-*d*₈ und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.9: ¹H-NMR-Spektren von (\pm)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)] **(19)** (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF-*d*₈ und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.10: ¹H-NMR-Spektren von (\pm) -(*S*,*S*)-[(Fe(^{H,*i*Pr}boxmi))₂(μ -(NPh)₂)] **(20)**, gemessen bei 399.89 MHz in THF-*d*₈ und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten. Die zugehörigen Curie-Plots sind auf der folgenden Seite abgebildet.



	Regression: $y = mx + c$				
#	<i>m</i> [ppm K]	<i>c</i> [ppm]	R^2		
а	21772	-3.7	0.9996		
b	6020	-0.6	0.9992		
c	95	14.7	0.0912		
d	1747	6.1	0.9993		
e	2929	1.1	0.9907		
f	488	8.1	0.9788		
g	-189	9.4	0.5016		
h	453	4.6	0.9057		
i	681	-3.0	0.9639		
j	-7284	20.4	0.9971		
k	-13660	30.8	0.9972		
1	-15127	29.7	0.9956		
m	-15798	28.9	0.9996		
n	-18556	40.4	0.9984		
0	-14104	-3.4	0.9957		
р	-15306	0.1	0.9869		
q	-18887	11.0	0.9930		
r	-54365	92.0	0.9987		
s	-56425	52.9	0.9996		

Abbildung A.11: Curie-Plots der chemischen Verschiebungen aus den ¹H-NMR-Spektren von (\pm) -(S,S)- $[(Fe(^{H,i^{Pr}}boxmi))_2(\mu$ - $(NPh)_2)]$ (20) (siehe Abbildung A.10) in verschiedenen Vergrößerungen der y-Achse und lineare Regression.



Abbildung A.12: ¹H-NMR-Spektren von [(Fe(^{H,Me₂}boxmi))₂(μ -S)] **(21)** (oben), gemessen bei 399.89 MHz in THF- d_8 und (außer für das mit "22 °C" bezeichnete Spektrum) in 10 °C-Schritten; Curie-Plot der chemischen Verschiebungen und lineare Regression (unten).



Abbildung A.13: ¹H-NMR-Spektren der stöchiometrischen Reaktion der Präkatalysatoren (\pm)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] **(13a)** und (*S*,*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)]₂ **(14a)** mit Benzonitril **(22a)** (600.18 MHz, 295 K). (a) **13a** in C₆D₆; (b) **13a** und 3.0 eq. **22a** in C₆D₆ nach 18 h; (c) **14a** in THF-*d*₈; (d) **14a** und 3.0 eq. **22a** in THF-*d*₈ nach 1 h.

Anhang



Abbildung A.14: *In situ*-NMR-Spektren des Eisen(II)komplexes (*S*)-[Fe(H,iPr boxmi)Ns] **(13a)** nach unvollständiger Reaktion mit 1.3 eq. Pinakolboran zu molekularem Wasserstoff und PinBNs. Gemessen in C₆D₆ bei 295 K und 600.18 MHz (¹H), 192.56 MHz (¹¹B) bzw. 600.18/119.24 MHz (¹H²⁹Si HMBC).

EPR-Spektren



Abbildung A.15: X-band-EPR-Spektren und simulierte Daten der Eisen(I)carbonylkomplexe (S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)₂] **(18)** (links) und (±)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)(CO)] **(19)** (rechts) in THF- d_8 bei 295 K. Parameter: Links: Gemessen bei 9.44385 GHz; Simulation: g = 2.0361, Linienbreite 1.5597, A(Fe) = 103.2 MHz, A(N) = 0.6, -0.5, -0.1 MHz. Rechts: Gemessen bei 9.44431 GHz; Simulation: g = 2.0364, Linienbreite 1.6007, A(Fe) = 4.9 MHz, A(N_{Ox}) = 0.8 MHz, A(N_{Im}) = 1.1 MHz.

IR-Spektrum



Abbildung A.16: ATR-IR-Spektrum von (S,S)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14a) als Feststoff.

Miscellaneous Syntheses

(±)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)Br] (33)



50.0 mg (*S*)-^{H,*i*Pr}boxmiH (137 µmol, 0.5 eq.), 50.0 mg (*R*)-^{H,*i*Pr}boxmiH (137 µmol, 0.5 eq.) and 29.3 mg lithium diisopropylamide (274 µmol, 1.0 eq.) were dissolved in 4 mL tetrahydrofuran and stirred for 6 h. The solution was added to 98.5 mg [FeBr₂(thf)₂] (274 µmol, 1.0 eq.) and stirred overnight. The solvent was removed *in vacuo*, the residue dissolved in 4 mL toluene and filtered over a pad of Celite. The raw

product was recrystallized from a 3:1 mixture of toluene and tetrahydrofuran layered with hexane. The resulting precipitate was dried azeotropically with pentane and the product was isolated as a brown solid in 95 % yield.

¹**H NMR** (600.20 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 26.5 (s), 20.3 (s), 20.2 (s), 8.3 (s), 3.0 (s), -5.7 (s), -11.8 (s), -19.0 (s), -31.6 (s). **MS** (LIFDI⁺): 499.09 (calcd. 499.06 for $C_{22}H_{26}BrFeN_3O_2^+$, M⁺).

3,3'-(1,4-phenylene)di(pentanedinitrile) (36)

Following a modified literature procedure^[234], 2.00 g 1,4diformylbenzene (14.9 mmol, 1.0 eq.) and 10.2 g cyanoacetic acid (119 mmol, 8.0 eq.) were dissolved in 24 mL *N*-methylmorpholine under ambient atmosphere. 510 μ L 4-methylpiperidine (488 mg, 4.92 mmol, 0.33 eq.) were added and the solution was stirred under reflux at 115 °C overnight. The reaction was performed in an open apparatus to accomodate the observed formation of carbon dioxide gas. The reaction mixture was



then quenched by addition of 2 M hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water and concentrated aqueous potassium carbonate and dried with sodium sulphate. Purification by flash column chromatography (silica, ethyl acetate) gave the product as an off-white solid in 67 % yield. Spectroscopic data are in accordance with the literature.^[314]

¹**H NMR** (600.18 MHz, CDCl₃, 295 K): δ [ppm] = 7.36 (s, 4 H), 3.44 (quin, \mathcal{J} = 6.9 Hz, 1 H), 2.86 (d, \mathcal{J} = 6.9 Hz, 8 H).
Anhang

3,3',3''-(benzene-1,3,5-triyl)tri(pentanedinitrile) (37)



The substrate 1,3,5-triformylbenzene was synthesized according to the literature.^[315] Under ambient atmosphere, 1.27 g 1,3,5-triformylbenzene (7.81 mmol, 1.0 eq.) and 7.92 g cyanoacetic acid (93.7 mmol, 12.0 eq.) were dissolved in 24 mL *N*- methylmorpholine under ambient atmosphere. 305μ L 4-methylpiperidine were added and the solution was stirred in an open apparatus under reflux

at 115 °C overnight. Beside the formation of carbon dioxide gas, a colour change to orange was observed. The solvent was removed *in vacuo* and the resulting solid was washed with 2 M hydrochloric acid, water, concentrated aqueous sodium carbonate and ethyl acetate and was dried by azeotropical evaporation of benzene. The product was isolated as an off-white solid in 63 % yield.

¹H NMR (600.18 MHz, DMSO-*d*₆, 295 K): δ [ppm] = 7.41 (s, 3 H, H-1), 3.48 (quint, \mathcal{J} = 7.2 Hz, 3 H, H-3), 2.99 (d, \mathcal{J} = 7.3 Hz, 12 H, H-4). ¹³C NMR (150.93 MHz, DMSO-*d*₆, 295 K):.δ [ppm] = 140.5 (s, C-2), 125.9 (s, C-1), 118.4 (s, C-5), 37.8 (s, C-3), 22.7 (s, C-4). MS (EI⁺): 354.1585 (calcd. 354.1587 for C₂₁H₁₈N₆⁺, M⁺).

Compound	1d	4a
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	C22H26AlCl2N3O2
Formula weight [g mol ⁻¹]	337.41	462.34
Temperature [K]	79(50)	119.9(2)
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P\overline{1}$	C2/c
a [Å]	9.5656(2)	17.7764(2)
<i>b</i> [Å]	13.9206(4)	11.50330(10)
c [Å]	15.4819(5)	10.98440(10)
α [°]	68.302(3)	90
β [°]	72.554(2)	98.3660(10)
γ [°]	81.731(2)	90
Volume [Å ³]	1826.11(10)	2222.27(4)
Z	4	4
$ ho_{ m calc} [m g cm^{-3}]$	1.227	1.382
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	0.644	0.356
F(000)	720.0	968.0
Crystal size [mm ³]	0.19×0.12×0.1	0.34×0.31×0.17
Radiation, λ [Å]	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Mo K_{α} , 0.71073
2Θ range for data collection [°]	6.378 to 141.946	5.426 to 68.386
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	±11, -1716, ±18	$\pm 27, \pm 18, \pm 17$
Reflections collected	52482	54476
Independent reflections [R _{int} , R _{sigma}]	6969 [0.0514, 0.0230]	4506 [0.0448, 0.0208]
Data/restraints/parameters	6969/0/467	4506/0/139
Goodness-of-fit on F^2	1.026	1.057
Final <i>R</i> indexes $[I \ge 2\sigma(I)] R_1$, w R_2	0.0376, 0.0964	0.0320, 0.0833
Final R indexes [all data] R_1 , w R_2	0.0401, 0.0989	0.0370, 0.0861
Largest diff. peak/hole [e Å ^{-3}]	0.21/-0.23	0.48/-0.39

Table C.1: Details of the molecular structure determination of H,Me_2 boxmiH (1d) and (±)-[Al(H,iPr boxmi)Cl₂] (4a)

Compound	5a	7	6a
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ GaN ₃ O ₂	C ₂₂ H ₂₆ Gal ₂ N ₃ O ₂	C22H26Cl2InN3O2
Formula weight [g mol ⁻¹]	505.08	687.98	550.18
Temperature [K]	119.9(3)	119.9(3)	119.9(3)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C2	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	24.9693(4)	11.82810(10)	9.42500(10)
<i>b</i> [Å]	12.1008(2)	11.76370(10)	12.54980(10)
c [Å]	11.1525(2)	17.62730(10)	19.3515(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.5260(10)	108.4820(10)	99.9210(10)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	3366.44(10)	2326.20(3)	2254.70(4)
Ζ	6	4	4
$ ho_{ m calc} [m g cm^{-3}]$	1.495	1.964	1.621
$\mu ~[\mathrm{mm}^{-1}]$	1.488	3.861	10.751
F(000)	1560.0	1328.0	1112.0
Crystal size [mm ³]	$0.15 \times 0.11 \times 0.05$	$0.21 \times 0.17 \times 0.12$	$0.1 \times 0.07 \times 0.05$
Radiation, λ [Å]	Mo K_{α} , 0.71073	Mo K_{α} , 0.71073	Cu <i>K</i> _α , 1.54184
2Θ range for data collection [°]	5.008 to 68.312	4.874 to 68.4	8.436 to 141.542
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$\pm 39, \pm 18, \pm 17$	$\pm 18, \pm 18, \pm 27$	±11, ±15, -2321
Reflections collected	52691	145528	50507
Indep. reflections [R _{int} , R _{sigma}]	13254 [0.0576, 0.0539]	9480 [0.0415, 0.0153]	4322 [0.0596, 0.0216]
Data/restraints/parameters	13254/1/413	9480/13/282	4322/0/275
Goodness-of-fit on F^2	1.041	1.088	1.033
Final <i>R</i> ind. $[I \ge 2\sigma(I)] R_1$, w R_2	0.0360, 0.0665	0.0218, 0.0538	0.0258, 0.0663
Final R ind. [all data] R_1 , w R_2	0.0463, 0.0715	0.0246, 0.0549	0.0273, 0.0675
Largest diff. peak/hole [e Å $^{-3}$]	0.38 / -0.41	0.90/-0.71	0.40/-0.68
Flack parameter	-0.014(4)		

Table C.2: Details of the molecular structure determination of (*S*)-[Ga(^{H,*i*Pr}boxmi)Cl₂] (5a), (±)-[Ga(^{H,*i*Pr}boxmi)l₂] (7) and (±)-[In(^{H,*i*Pr}boxmi)Cl₂] (6a).

Compound	8	6b	9a
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ I ₂ InN ₃ O ₂	C32H30Cl2InN3O3	C ₂₆ H ₂₆ F ₆ N ₃ O ₆ Tl
Formula weight [g mol ⁻¹]	733.08	690.31	794.87
Temperature [K]	119.9(2)	119.9(3)	119.94(18)
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	$P\overline{1}$	$P2_1/n$	$P\overline{1}$
a [Å]	9.42910(10)	9.29880(10)	15.7822(2)
<i>b</i> [Å]	11.80090(10)	15.6363(2)	17.2811(4)
c [Å]	12.63320(10)	20.0967(3)	21.6673(4)
α [°]	97.6750(10)	90	111.983(2)
β [°]	106.0420(10)	95.4700(10)	90.1430(10)
γ [°]	112.0450(10)	90	90.3950(10)
Volume [Å ³]	1206.97(2)	2908.73(7)	5479.55(19)
Ζ	2	4	6
$ ho_{ m calc} \ [m g cm^{-3}]$	2.017	1.576	1.445
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	3.560	1.035	4.487
F(000)	700.0	1400.0	2316.0
Crystal size [mm ³]	0.3×0.13×0.05	0.15×0.12×0.08	0.19×0.15×0.12
Radiation, λ [Å]	Mo K_{α} , 0.71073	Mo <i>K</i> _α , 0.71073	Mo <i>K</i> _α , 0.71073
2Θ range for data collection [°]	4.808 to 57.912	4.834 to 65.15	5.084 to 65.154
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$\pm 12, \pm 15, \pm 17$	$\pm 14, \pm 23, \pm 30$	$\pm 23, \pm 26, \pm 32$
Reflections collected	71712	97284	185423
Indep. reflections [R _{int} , R _{sigma}]	6131 [0.0499, 0.0175]	10599 [0.0774, 0.0409]	39884 [0.0691, 0.0556]
Data/restraints/parameters	6131/0/275	10599/0/370	39884/220/1176
Goodness-of-fit on F^2	1.068	1.049	1.028
Final <i>R</i> ind. $[I \ge 2\sigma(I)] R_1$, w R_2	0.0192, 0.0477	0.0373, 0.0793	0.0436, 0.0921
Final R ind. [all data] R_1 , w R_2	0.0202, 0.0482	0.0573, 0.0869	0.0728, 0.1020
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.73/-0.61	0.70/-0.93	1.03/-1.33

Table C.3: Details of the molecular structure determination of (\pm) - $[In(^{H,iPr}boxmi)I_2]$ (8), (\pm) - $[In(^{H,Ph}boxmi)CI_2(thf)]$ (6b) and (\pm) - $[TI(^{H,iPr}boxmi)(O_2CCF_3)_2]$ (9a).

Compound	9d	10a	10d
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₂ F ₆ N ₃ O ₆ Tl	C ₂₂ H ₂₆ N ₃ O ₂ Tl	C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₂ Tl
Formula weight [g mol ⁻¹]	766.81	568.83	540.77
Temperature [K]	120(1)	119.9(3)	119.9(2)
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P\overline{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a [Å]	9.4267(2)	10.94050(10)	7.55358(12)
<i>b</i> [Å]	15.7566(3)	12.59730(10)	25.4334(5)
c [Å]	19.2220(2)	14.83020(10)	9.54157(17)
α [°]	99.8100(10)	90	90
β [°]	100.5030(10)	92.0790(10)	95.3610(16)
γ [°]	104.664(2)	90	90
Volume [Å ³]	2644.52(8)	2042.56(3)	1825.05(6)
Z	4	4	4
$ ho_{ m calc} [m g cm^{-3}]$	1.926	1.850	1.968
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	6.194	7.930	8.869
F(000)	1480.0	1104.0	1040.0
Crystal size [mm ³]	$0.24 \times 0.11 \times 0.06$	$0.2 \times 0.14 \times 0.12$	0.21×0.06×0.05
Radiation, λ [Å]	Mo K_{α} , 0.71073	Mo K_{α} , 0.71073	Mo K_{α} , 0.71073
2 Θ range for data collection [°]	4.596 to 68.518	4.934 to 68.386	5.352 to 68.584
Index ranges h, k, l	$\pm 14, \pm 24, \pm 30$	$-1617, \pm 19, \pm 23$	$\pm 11, \pm 39, \pm 15$
Reflections collected	88516	92580	54465
Indep. reflections [R _{int} , R _{sigma}]	20792 [0.0466, 0.0403]	8210 [0.0354, 0.0155]	7269 [0.0872, 0.0557]
Data/restraints/parameters	20792/118/786	8210/0/257	7269/0/240
Goodness-of-fit on F^2	1.030	1.072	1.163
Final R ind. $[I \ge 2\sigma(I)] R_1, wR_2$	0.0284, 0.0568	0.0184, 0.0404	0.0453, 0.0658
Final R ind. [all data] R_1 , w R_2	0.0430, 0.0622	0.0211, 0.0412	0.0690, 0.0704
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	1.09/-1.56	0.64/-1.01	1.07/-1.70

Table C.4: Details of the molecular structure determination of $[TI(^{H,Me_2}boxmi)(O_2CCF_3)_2]$ **(9d)**, (±)- $[TI(^{H,iPr}boxmi)]$ **(10a)** and $[TI(^{H,Me_2}boxmi)]$ **(10d)**.

Compound	11a	11b	12a
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ CuN ₃ O ₂	C ₂₈ H ₂₂ CuN ₃ O ₂	C ₂₂ H ₂₆ AgN ₃ O ₂
Formula weight [g mol ⁻¹]	428.00	496.02	472.33
Temperature [K]	119.9(3)	119.9(3)	119.9(3)
Crystal system	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Space group	Pbca	$P\overline{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	11.43070(10)	8.5251(3)	8.7142(2)
<i>b</i> [Å]	16.80490(10)	10.9456(3)	21.6345(4)
c [Å]	21.2700(2)	13.0600(4)	10.7923(2)
α [°]	90	108.234(2)	90
β [°]	90	91.573(2)	99.813(2)
γ [°]	90	105.819(2)	90
Volume [Å ³]	4085.79(6)	1105.12(6)	2004.88(7)
Ζ	8	2	4
$ ho_{ m calc} [m g cm^{-3}]$	1.392	1.491	1.565
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	1.682	1.652	1.028
F(000)	1792.0	512.0	968.0
Crystal size [mm ³]	0.23×0.09×0.05	$0.12 \times 0.1 \times 0.04$	$0.11 \times 0.08 \times 0.07$
Radiation, λ [Å]	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Mo <i>K</i> _α , 0.71073
2Θ range for data collection [°]	8.314 to 140.96	7.182 to 141.276	5.104 to 68.326
Index ranges h, k, l	±13, -2018, ±25	$-109, \pm 13, \pm 15$	±13, -3334, ±17
Reflections collected	108370	23898	59682
Indep. reflections $[R_{int}, R_{sigma}]$	3892 [0.0739, 0.0188]	4212 [0.0502, 0.0265]	8026 [0.0510, 0.0321]
Data/restraints/parameters	3892/0/257	4212/0/307	8026/0/257
Goodness-of-fit on F^2	1.040	1.024	1.104
Final <i>R</i> ind. $[I \ge 2\sigma(I)] R_1, wR_2$	0.0339, 0.0915	0.0331, 0.0860	0.0380, 0.0746
Final R ind. [all data] R_1 , w R_2	0.0380, 0.0946	0.0359, 0.0883	0.0577, 0.0809
Largest diff. peak/hole [e Å $^{-3}$]	0.36/-0.44	0.37/-0.35	0.60/-0.79

Table C.5: Details of the molecular structure determination of (\pm) -[Cu(^{H,iPr}boxmi)] (11a), (\pm) -[Cu(^{H,Ph}boxmi)] (11b) and [Ag(^{H,iPr}boxmi)] (12a).

Compound	14b	14c
Empirical formula	$\overline{C_{44}H_{52}Fe_2N_6O_4}$	C ₂₀ H ₂₂ FeN ₃ O ₂
Formula weight $[g mol^{-1}]$	840.61	392.25
Temperature [K]	119.94(19)	120(1)
Crystal system	monoclinic	tetragonal
Space group	P2 ₁ /c	$I4_1/a$
a [Å]	15.5713(3)	23.82800(10)
<i>b</i> [Å]	12.8518(2)	23.82800(10)
c [Å]	19.7543(3)	15.29830(10)
α [°]	90	90
β [°]	95.937(2)	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	3932.01(12)	8685.97(9)
Z	4	16
$ ho_{ m calc} [m g cm^{-3}]$	1.420	1.200
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	6.332	5.699
F(000)	1768.0	3280.0
Crystal size [mm ³]	0.145×0.117×0.086	$0.2 \times 0.16 \times 0.08$
Radiation, λ [Å]	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Cu <i>K</i> _α , 1.54184
2Θ range for data collection [°]	8.22 to 164.066	7.42 to 141.888
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-1918, \pm 15, \pm 24$	-2928, -2827, ±18
Reflections collected	15323	105678
Independent reflections $[R_{int}, R_{sigma}]$	15323 [0.095, 0.0778]	4186 [0.0536, 0.0131]
Data/restraints/parameters	15323/0/514	4186/0/239
Goodness-of-fit on F^2	0.852	1.066
Final <i>R</i> indexes $[I \ge 2\sigma(I)] R_1$, w R_2	0.0468, 0.1073	0.0306, 0.0776
Final R indexes [all data] R_1 , w R_2	0.0848, 0.1206	0.0315, 0.0782
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.49/-0.45	0.24/-0.28
	Crystals of $14b$ were twinned	
	(twin law 1 0 0) with a	
	batch scale factor (BASF) of 0.2381(7).	

 Table C.6: Details of the molecular structure determination of (rac)-[Fe(^{H,iPr}boxmi)]₂ (14b)

 and [Fe(^{H,Me₂}boxmi)]₂ (14c).

Compound	16	17	18
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₁ FeN ₄ O ₂	C43H44FeN3O2	C ₂₄ H ₂₆ FeN ₃ O ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	499.41	690.66	476.33
Temperature [K]	120(1)	120(1)	120(1)
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic
Space group	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	$P2_1$	$P2_{1}1_{1}2_{1}$
a [Å]	8.77211(19)	9.8982(3)	10.57451(6)
<i>b</i> [Å]	15.0338(3)	11.5498(4)	11.67558(6)
<i>c</i> [Å]	18.0776(4)	15.9950(5)	17.96744(10)
α [°]	90	90	90
β[°]	90	98.824(3)	90
γ [°]	90	90	90
Volume [Å ³]	2384.03(9)	1806.94(9)	2218.32(2)
Ζ	4	2	4
$\rho_{\rm calc} [{ m g}{ m cm}^{-3}]$	1.391	1.269	1.426
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	5.327	0.458	0.716
F(000)	1052	996	
Crystal size [mm ³]	0.17×0.12×0.03	0.20×0.09×0.08	0.31×0.25×0.19
Radiation, λ [Å]	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Mo <i>K</i> _α , 0.71073	Mo K_{α} , 0.71073
Θ range for data collection [°]	3.8 to 71.3	2.2 to 34.1	2.2 to 34.2
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$\pm 10, \pm 18, \pm 22$	±15, -1718, ±25	±16, -1817, ±28
Reflections collected	54433	54181	88251
Indep. reflections [<i>R</i> _{int}]	4599 [0.073]	14227 [0.094]	8919 [0.0257]
Observed reflections $[I > 2\sigma(I)]$	4209	8761	
Completeness to Θ = 67.684 °[%]	100.0	99.9	99.7
Transmission factors: max, min	1.000, 0.759	1.000, 0.915	1.000, 0.456
Data/restraints/parameters	4599/0/311	14227/3/435	8919/0/293
Goodness-of-fit on F^2	1.038	1.038	1.110
Final R ind. $[F_o > 4\sigma(F_o)] R_F$, wR(F ²)	0.0295, 0.0676	0.0627, 0.1067	0.0213, 0.0587
Final <i>R</i> ind. [all data] $R(F)$, w $R(F^2)$	0.0352, 0.0703	0.1084, 0.1269	0.0218, 0.0589
Diff. density: rms, max, min [e ${\rm \AA}^{-3}]$	0.045, 0.311, -0.298	0.074, 0.547, -0.405	0.047, 0.373, -0.220
Absolute structure parameter	-0.014(2)	-0.010(9)	-0.0041(19)

Table C.7: Details of the molecular structure determination of (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(py)] **(16**), (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(PhCCPh)] **(17)** and (*S*)-[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(CO)₂] **(18**).

Compound	13a	13d	35
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₇ FeN ₃ O ₂ Si	C ₂₄ H ₃₃ FeN ₃ O ₂ Si	C ₇₈ H ₁₀₄ B ₂ Fe ₂ N ₈ O ₁₀
Formula weight [g mol ⁻¹]	507.52	479.47	1447.01
Temperature [K]	120(1)	120(1)	120(1)
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$
a [Å]	9.95520(10)	23.7503(8)	11.9360(3)
<i>b</i> [Å]	12.4303(2)	15.9191(4)	12.0958(2)
c [Å]	40.8642(6)	15.0940(6)	13.5204(3)
α [°]	89.2630(10)	90	72.126(2)
β [°]	87.6580(10)	90	89.284(2)
γ [°]	88.2670(10)	90	84.613(2)
Volume [Å ³]	1336.09(4)	5049.91(12)	1849.32(7)
Z	2	8	1
$ ho_{ m calc} ~[m gcm^{-3}]$	1.262	1.261	1.299
$\mu ~[\mathrm{mm}^{-1}]$	0.636	5.430	0.456
F(000)	540.0	2032.0	770.0
Crystal size [mm ³]	0.32×0.23×0.13	0.24×0.11×0.1	0.21×0.19×0.1
Radiation, λ [Å]	Mo <i>K</i> _α , 0.71073	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Mo <i>K</i> _α , 0.71073
2Θ range for data collection [°]	4.858 to 68.734	6.494 to 145.404	5.056 to 68.342
Index ranges h, k, l	±15, -1617, -2221	±12, ±15, -4942	±18, -1819, ±20
Reflections collected	61458	158140	58125
Indep. reflections [R _{int} , R _{sigma}]	10653 [0.0367, 0.0237]	19315 [0.0751, 0.0394]	14475 [0.0495, 0.0464]
Data/restraints/parameters	10653/0/305	19315/430/1223	14475/188/505
Goodness-of-fit on F^2	1.049	1.009	1.016
Final <i>R</i> ind. $[I \ge 2\sigma(I)] R_1, wR_2$	0.0340, 0.0871	0.0396, 0.0946	0.0594, 0.1518
Final R ind. [all data] R_1 , w R_2	0.0390, 0.0904	0.0502, 0.1008	0.0894, 0.1705
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.47/-0.45	0.32/-0.38	1.15/-0.77

Table C.8: Details of the molecular structure determination of (\pm) -[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)Ns] (13a), [Fe(^{H,Me₂}boxmi)Ns] (13d) and (rac)-[(Fe(^{H,*i*Pr}boxmi))₂(μ -(N(BPin)CHPh)₂)] (35).

Compound	19	20	21
Empirical formula	C ₅₃ H ₆₀ Fe ₂ N ₆ O ₆	$C_{56}H_{62}Fe_2N_8O_4$	C ₄₈ H ₆₀ Fe ₂ N ₆ O ₆ S
Formula weight [g mol ⁻¹]	988.77	1022.83	960.78
Temperature [K]	120(1)	120(1)	120(1)
Crystal system	triclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	$P\overline{1}$	Pnna	$P\overline{1}$
a [Å]	9.4077(2)	23.7503(8)	12.5931(2)
<i>b</i> [Å]	11.37204(14)	15.9191(4)	12.8082(2)
<i>c</i> [Å]	12.3920(2)	15.0940(6)	15.1403(2)
α [°]	108.8777(13)	90	95.8760(10)
β [°]	107.6653(18)	90	103.1500(10)
γ [°]	90.5320(14)	90	93.3800(10)
Volume [Å ³]	1186.77(4)	5706.8(3)	2356.98(6)
Ζ	1	4	2
$ ho_{ m calc} [m g cm^{-3}]$	1.383	1.190	1.354
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	5.365	4.463	5.786
F(000)	520.0	2152.0	1012.0
Crystal size [mm ³]	0.316×0.208×0.169	$0.15 \times 0.11 \times 0.05$	0.19×0.11×0.05
Radiation, λ [Å]	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Cu <i>K</i> _α , 1.54184	Cu <i>K</i> _α , 1.54184
2Θ range for data collection [°]	9.938 to 142.45	8.072 to 143.17	6.038 to 142.646
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-1011, \pm 13, \pm 15$	$\pm 29, \pm 13, \pm 19$	$\pm 15, \pm 15, \pm 18$
Reflections collected	56702	135186	57710
Indep. reflections $[R_{int}, R_{sigma}]$	4533 [0.0766, 0.0285]	5535 [0.1140, 0.0302]	8988 [0.0744, 0.0406]
Data/restraints/parameters	4533/87/327	5535/0/321	8988/194/622
Goodness-of-fit on F^2	1.068	1.059	1.041
Final <i>R</i> ind. $[I \ge 2\sigma(I)] R_1, wR_2$	0.0372, 0.1016	0.0468, 0.1184	0.0441, 0.1146
Final R ind. [all data] R_1 , w R_2	0.0381, 0.1026	0.0586, 0.1250	0.0523, 0.1215
Largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.67/-0.49	0.26/-0.53	0.70/-0.55

Table C.9: Details of the molecular structure determination of (\pm) -[Fe(^{H,*i*Pr}boxmi)(CO)] (19), $(\pm)(S,S)$ -[(Fe(^{H,*i*Pr}boxmi))₂(μ -(NPh)₂)] (20) and [(Fe(^{H,*i*Pr}boxmi))₂(μ -S)] (21).

Danksagung

Viele Personen haben zum Gelingen des Großprojektes "Promotion" beigetragen und mich in diesen Jahren unterstützt. Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.

In erster Linie möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Lutz H. Gade bedanken, der mir ermöglicht hat, diese Untersuchungen in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Für die zahlreichen Tipps und Ratschläge, für die er stets ansprechbar war, die hervorragende experimentelle Ausstattung, sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die gewährte Freiheit bin ich zu großer Dankbarkeit verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Markus Enders danke ich für konstruktive Anmerkungen und einen neuen Blickwinkel in den Seminaren des Arbeitskreises. Ihm und Frau Beate Termin gilt mein Dank für umfassende Unterstützung in allen Bereichen, die entfernt mit der NMR-Spektroskopie in Zusammenhang stehen.

Den Kristallographen Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl und Herrn Prof. Dr. Joachim "Manni" Ballmann, sowie Frau Heidrun Haungs danke ich für das Messen der Kristalle und das Lösen der Molekülstrukturen. Gerade in den ersten Jahren der homochiralen Komplexe erforderten die zahlreichen fruchtlosen Anläufe viel Geduld und Ausdauer bei der Kristallpräparation.

Herrn Prof. Dr. Dragoş Roşca danke ich ebenso wie Herrn Prof. Dr. Joachim Ballmann für zahlreiche fachliche Gespräche und hilfreiche Anmerkungen zu meiner Forschung.

Bei Frau Dana Gutruf und bei Herrn Alexander Kochan möchte ich mich für die Versorgung mit Verbrauchsmaterialien sowie für die Beratung bei verschiedensten Analytikmethoden bedanken.

Danksagung

In allen bürokratischen Angelegenheiten haben mich Frau Marion Apermann, Frau Claudia Aßfalg, Frau Silke Dussel und Frau Brigitte Horvat stets hilfsbereit unterstützt. Vielen Dank!

Für die Messung zahlreicher Proben danke ich den Mitarbeitenden in den Abteilungen für Mikroanalyse und für Massenspektrometrie an den chemischen Instituten.

Meinen Korrekturlesern Leon, Cade und Viky danke ich dafür, dass sie auf der Zielgeraden meiner Promotion ihre Zeit der Suche nach Fehlern und Ungenauigkeiten in dieser Arbeit geopfert haben.

Meinen Labornachbarn Tobi und Leon bin ich für die lockere Atmosphäre, Diskussionen über das Wetter und den Fortschritt der Bauarbeiten vor unserem Fenster, sowie für tiefgehende wechselseitige Strategiebesprechungen, für die lediglich eine Drehung um 90 ° nötig war, sehr dankbar. Ohne die Diskussionen mit Tobi hätte ich die eine Hälfte meines organisch-synthetischen Wissens nie gelernt, und die andere seit Abschluss des Studiums wieder vergessen. Leon war in zahlreichen kniffligen Layoutfragen enorm hilfreich für die Entscheidungsfindung. Violett und Gelb passen allerdings wirklich nicht zusammen.

Bei meinen Forschungspraktikantinnen und -praktikanten Paul, Ioana, Robert, Mats, Matthias, Jonas und Iris bedanke ich mich für die fleißige Mitarbeit im Labor und die Geduld, wenn die geplanten Projekte nicht immer die erhofften Ergebnisse lieferten.

Tim hat mit seinem äußerst umfassenden Wissen zu allem Theoretischen meine Untersuchungen mit Dichtefunktionaltheorie auf sichere Gleise gesetzt und die Charakterisierung verschiedener Komplexe durch *ab initio* Methoden überhaupt erst möglich gemacht. Ich danke dir und bin gespannt, wie die Geschichte von Cuvette weitergeht.

Felix, der als Einziger aus der Gruppe unserer Studienfreunde den Weg in diesen Arbeitskreis gefunden hat, danke ich für aufmunternde Gespräche in den frustrierenden Phasen meiner Promotion, aber auch für abwechslungsreiche Unterhaltungen über alles, was das Leben sonst so bereithält.

Clemens, mein Vorgänger in der Arbeit mit dem boxmi-Liganden und Betreuer zweier Forschungspraktika und einer Masterarbeit, hat sowohl mein Auge für typografische Details (beginnend mit einem Korrekturkommentar über Schusterjungen und Hurenkinder im Jahr 2016) als auch mein Arbeiten in der Katalyse und der Schutzgaschemie entscheidend geprägt. Dafür bin ich Dir zu großem Dank verpflichtet.

Dem Doktorandum bin ich dankbar für regelmäßige Besuche mit Keksen und Unterhaltung. Die Gefahr einer Vereinsamung beim Schreiben habt Ihr erfolgreich gebannt.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Gade, sowie der Subgroups Enders, Ballmann und Roşca danke ich für die tolle, freundschaftliche Atmosphäre. Es war faszinierend zu beobachten, wie sich der Arbeitskreis im Wechsel der Doktorandengenerationen veränderte, von mit Herzblut geführten Diskussionen über Sockenmuster, Eichelbrot und Emukriege zu fest etablierten Spielerunden in der Mittagspause mit Bibi & Tina und mit Durak. Ihr habt dafür gesorgt, dass ich immer gerne zum Institut gekommen bin, auch wenn die Chemie mal länger nicht das getan hat, was ich wollte.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, die mich immer ohne Frage und Zweifel unterstützt hat. Ohne Euch wäre ich nie so weit gekommen.

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung für die Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

- 1. Bei der eingereichten Disseration zu dem Thema "Ein T-förmiger Eisenkomplex und seine Rolle in der Hydroborierung von Nitrilen" handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
- Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
- 3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
- 4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
- Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den

(David Bürgy)



Diese Monographie beinhaltet die Ergebnisse der Promotionsarbeiten von Herrn David Bürgy in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Lutz H. Gade am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.