

Stabilisierung eines Strontiumhydridkomplexes mit einem Einzähnigen Carbazolylliganden und Dessen Reaktivität

Lucas Winkler und Alexander Hinz*

Abstract: Der Strontiumhydridkomplex **2** [$(^{dtbp}Cbz)SrH(L)_2$ (L =Benzol, Toluol)] wurde isoliert und konnte durch einen sterisch anspruchsvollen Carbazolylliganden (^{dtbp}Cbz =1,8-bis(3,5-ditertiärbutylphenyl)-3,6-ditertiärbutylcarbazolyl) stabilisiert werden. Verbindung **2** wurde durch Reaktion des Amids ($^{dtbp}Cbz)SrN(SiMe_3)_2$ mit Phenylsilan dargestellt und durch 1H NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und schwingungsspektroskopische Methoden charakterisiert. Wir untersuchten die Reaktivität von **2** gegenüber Kohlenstoffmonoxid, Azobenzol sowie Trimethylsilylacetylen, wobei sich drei verschiedene Reaktivitätsarten zeigten: Addition, Reduktion und Deprotonierung. Die Reaktion von **2** mit Kohlenstoffmonoxid lieferte den Ethenolat-Komplex **4** durch Addition an die C–O Bindung, wohingegen bei der Umsetzung mit Azobenzol die Reduktion der N–N Doppelbindung sowie Eliminierung von Wasserstoff beobachtet wurde, welche zu einem heteroleptischen Strontiumkomplex mit einem radikalischen Azobenzencylliganden führte (**5**). Das terminale Alkin wird durch das Hydrid deprotoniert, wodurch der Acetylidkomplex **6** entstand.

Seit der ersten Darstellung von Magnesium- und Calcium-Hydridkomplexen hat das Interesse am Forschungsgebiet molekularer Erdalkalimetallhydride in den vergangenen Jahrzehnten zugenommen.^[1,2] Der Einsatz einer Vielzahl neuartiger Hydride in sowohl stöchiometrischen als auch katalytischen Umsetzungen zeigte, dass diese Verbindungs-klasse eine Alternative zu den Übergangsmetallbasierten Hydriden sein kann.^[3–7] Dabei wurde die überwiegende Zahl strukturell charakterisierter Hydride der Gruppe 2 mit Magnesium oder Calcium erhalten.^[8–10] Hydridkomplexe der schweren Erdalkalimetalle Strontium und Barium sind deutlich seltener, da ihre Stabilisierung schwieriger ist, denn dabei sind SCHLENK-ähnliche Gleichgewichte in Lösung ausgeprägter, welche zur Bildung homoleptischer Komplexe

[*] M. Sc. L. Winkler, Dr. A. Hinz
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Anorganische Chemie (AOC)
Engesserstr. 15, Geb. 30.45, Karlsruhe, Deutschland
E-mail: alexander.hinz@kit.edu

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

sowie Fällung der Metallhydride SrH_2 or BaH_2 führt. Erst im Jahr 2017 wurde der erste Strontiumhydridkomplex, ein Cluster, durch Harder dargestellt.^[11] Seitdem ist die Anzahl beschriebener Beispiele auf acht angewachsen und umfasst sowohl mehrkernige Clusterverbindungen als auch hydrid-verbrückte dimere Strukturen.^[11–18] Für die erfolgreiche Darstellung ist meist die Nutzung sperriger sowie mehrzähliger Liganden eine notwendige Voraussetzung, um die Reorganisierung der Liganden zu verhindern, wobei auch zusätzliche Neutralliganden helfen können. Daher sind β -Diketiminate (**A**), Cyclopentadienide (**B**), Tris(pyrazolyl)borate sowie Amidinate (**C**, Abbildung 1) typische Liganden zur Stabilisierung von Strontiumhydriden.

Die Verwendung von Hydridkomplexen der Gruppe 2 in der Synthese ist überwiegend für Calcium beschrieben,^[3,6] die mit verschiedenen Substraten Hydrometallierungs- und Reduktionsreaktionen eingehen können sowie als Katalysatoren für Hydrierungs- und Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt wurden.^[7,19–21] Hydride des Strontiums sind im Vergleich deutlich seltener und entsprechend ist ihre Reaktivität weniger gut untersucht.^[22] Harder zeigte, dass der β -Diketiminato-Strontiumhydridkomplex **A** mit Ethen rea-

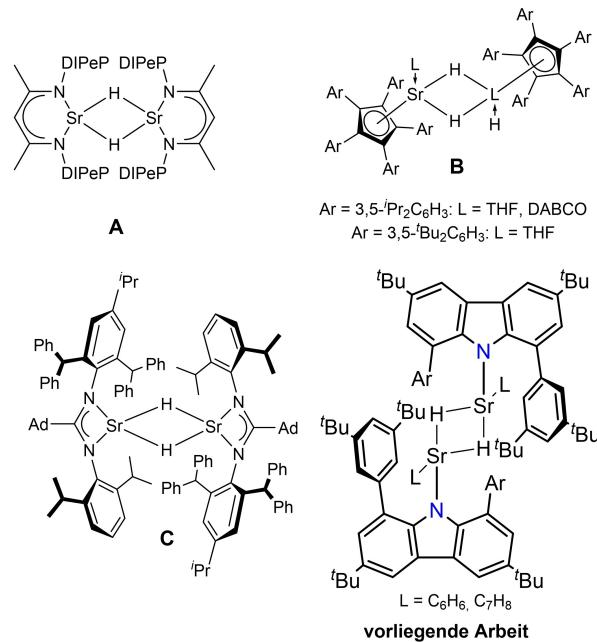
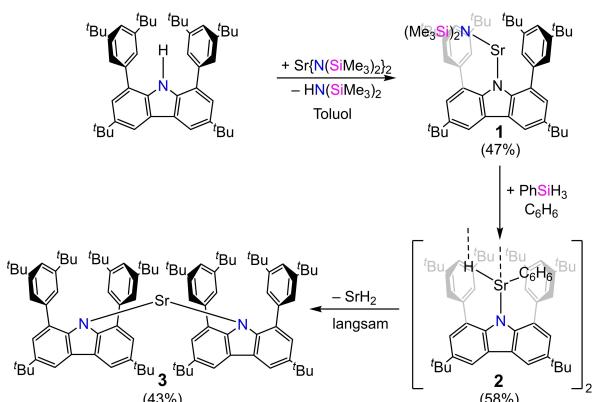


Abbildung 1. Literaturbekannte neutrale hydrid-verbrückte Strontiumkomplexe (Ad=1-adamantyl, DIPeP=2,6-(CH(C₂H₅)₂)₂C₆H₃, DABCO=Diazabicyclo[2.2.2]octan).

giert sowie nukleophile Substitutionsreaktionen an Aromaten eingeht.^[15] In einer vergleichenden Studie untersuchte Cheng die katalytische Aktivität des Cyclopentadienid-stabilisierten Strontiumhydrids **B** für die Hydrierung nicht-aktivierter Alkene, wobei die katalytische Aktivität von Calcium zu Barium zunimmt.^[23] Die Gruppe um Jones konnte zeigen, dass Amidinatliganden ebenfalls Strontiumhydride stabilisieren können (**C**)^[13] und berichteten erst kürzlich von einem extrem sperrigen BDI-Liganden, der ebenfalls dafür geeignet ist.^[24] Weiterhin verwendete Sarazin ein Bis(imino)carbazol, welches für facettenreiche Bariumchemie eingesetzt wurde, wobei bislang aber kein Bariumhydridkomplex erhalten werden konnte.^[25,26]

Während die eingesetzten Liganden der bisher literaturbekannten dimeren Strontiumhydridkomplexe zwei- oder mehrzählig sind, hat uns der Einsatz eines sterisch anspruchsvollen sowie monodentaten 1,8-bis(3,5-ditertbutylphenyl)-3,6-ditertbutyl-Carbazols als stabilisierender Ligand (^{dtb}CBz) interessiert. Unsere vorangegangenen Arbeiten umfassen die Stabilisierung niedrig-koordinierter p-Block-Elementverbindungen,^[27,28] eines Bariumsilanidkomplexes sowie von Calcium- und Ytterbiumhydriden.^[29,30] Im Rahmen dieses Beitrags beschreiben wir die Darstellung eines Carbazolylstrontiumhydridkomplexes sowie dessen Reaktivität gegenüber ausgewählten Substraten.

Die Synthese des Strontiumhydridkomplexes wurde durch eine Bindungsmetathese zwischen einer Amido-Vorstufe und Phenylsilan angestrebt (Schema 1). Folglich wurde mit dem Protioliganden ^{dtb}CBz-H und dem Bis(trimethylsilyl)amid $\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ eine Transaminierung in Toluol durchgeführt, welche den Carbazolyl-Amidokomplex (^{dtb}CBz) $\text{SrN}(\text{SiMe}_3)_2$ **1** nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur lieferte. Durch Einengen von *n*-Hexan- oder Benzol-Lösungen von **1** konnte die Verbindung in kristalliner Form für Strukturbestimmungen erhalten werden (Abbildung S5). Die Molekülstruktur zeigt dabei abhängig vom verwendeten Lösungsmittel ein monomeres (Benzol, **1a**) oder ein dimeres (*n*-Hexan, **1b**) Carbazolylstrontiumamid. Selbst das schwache Donor-Lösungsmittel wie Benzol kann die dimere Struktur von **1** aufbrechen. Dies wurde auch für den entsprechenden Amidkomplex des Bariums beobach-



Schema 1. Synthese und Zersetzungsreaktion des Carbazolylstrontiumhydrids **2**, isolierte Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

tet,^[29] wohingegen die analogen Calciumverbindungen im Festkörper stets monomer vorliegen.^[31] Im Monomer **1a** befindet sich das Strontiumion nahe der Carbazolebene und weist kurze Kontakte zu beiden flankierenden Arenen auf (3.07–3.16 Å). Das Metallatom zeigt mit 12.8° aus der zentralen Pyrrolebene des Carbazols heraus. Zusätzlich ist die Sr–N2 Bindung mit 2.4724(17) Å kürzer als die Sr–N1 Bindung mit 2.402(2) Å. Im dimeren Carbazolylstrontiumamid **1b** sind die Sr–N_{amid} Bindungen verlängert (2.560(7), 2.621(9) Å) und das Strontiumatom tritt um 2.17 Å aus der Carbazolebene heraus. Die ¹H- und ¹³C{¹H} NMR-Spektren von **1** in C_6D_6 zeigen ausschließlich einen Signalsatz, was auf eine symmetrische Koordination auf der NMR-Zeitskala hindeutet.

Für die Darstellung des Hydridkomplexes wurde die Amidvorstufe **1** in Benzol oder Toluol gelöst und mit einem Überschuss Phenylsilan (PhSiH_3) bei Raumtemperatur versetzt ohne die Reaktionsmischung zu rühren. Daraufhin wurden innerhalb einer Nacht die dimeren Hydridkomplexe [^{dtb}CBz] $\text{SrH}_2\text{C}_6\text{H}_6$ ₂ (**2a**) und [^{dtb}CBz] $\text{SrH}_2\text{C}_7\text{H}_8$ ₂ (**2b**) als Solvate des gewählten Lösungsmittels in Form von gelben Kristallen erhalten. Die Strukturen im Festkörper wurden durch Röntgendiffraktometrie bestimmt. Beide Solvate **2a** und **2b** kristallisieren als hydrid-verbrückte Dimere (Abbildung 2, Abbildung S11).

Der durchschnittliche Sr–H-Abstand von 2.32 Å in **2a** und 2.35 Å in **2b** liegt im Bereich vergleichbarer neutraler

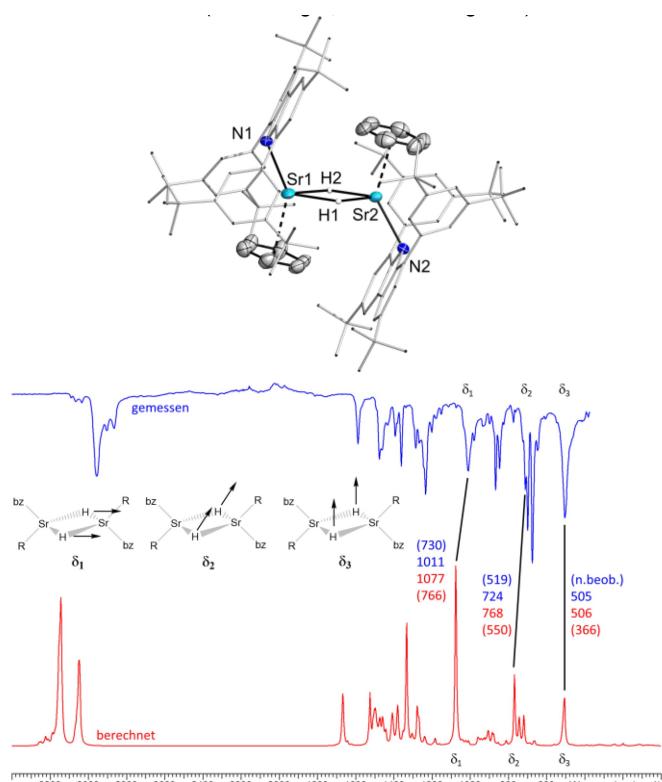


Abbildung 2. Oben: Molekülstruktur von **2a** im Festkörper. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 150 K. Unten: Ausgewählte Schwingungsmoden der Sr_2H_2 -Einheit (experimentelle Daten in blau, gerechnete Daten in rot, Werte des Deuterids in Klammern).

dimerer Strontiumhydridkomplexe (2.26(5)-2.43-(3) Å).^[13,15,16] Beide Strontiumatome werden zusätzlich von dem entsprechenden Aromaten koordiniert. Die Sr–N-Bindungslängen (2.513(2) und 2.4431(19) Å für **2a**) sind etwas kürzer als in literaturbekannten Strontiumhydridkomplexen, welche auch von monoanionischen N-Donor-Liganden wie Amidinaten oder β -Diketiminaten stabilisiert werden.^[13,15] In beiden Komplexen zeigt das Strontiumatom Kontakte zu den Kohlenstoffatomen des Carbazols oder zu den *ipso*-Kohlenstoffen eines flankierenden Arens. Die Löslichkeit des Strontiumhydrids **2** ist schlecht in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln. Dennoch konnte die NMR-Charakterisierung in einer gesättigten C_6D_6 -Lösung erfolgen. Das 1H NMR-Spektrum zeigt einen Signalsatz und die Resonanz des Hydrids wurde bei 3.42 ppm gefunden (Abbildung S6). Diese chemische Verschiebung ist deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zu den literaturbekannten neutralen dimeren Strontiumhydriden ($\delta = 4.91$ –6.64 ppm),^[13,15,16] stimmt aber gut mit dem gerechneten Wert von 2.40 ppm überein (Gaussian16/PBE0-GD3BJ/Def2-SVP).^[32] Die Abschirmung der Hydridresonanz ist vermutlich durch Wechselwirkungen mit benachbarten π -Systemen begründet. Für das Modell der Rechnung wurden verschiedene Teile des Moleküls entfernt, um den Ursprung der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung zu ermitteln. Überraschenderweise ist der Einfluss der flankierenden Arylgruppen deutlich kleiner als der des koordinierten Benzolmoleküls ($\Delta\delta$ 0.73 vs. 1.89 ppm). Zusätzlich zu der NMRspektroskopischen Charakterisierung wurde Verbindung **2** mittels Schwingungsspektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum von $[(^{\text{dtb}p}\text{Cbz})\text{SrH-C}_6\text{H}_6]_2$ (**2a**) zeigt drei charakteristische Schwingungen (Abbildung 3). Auf der Grundlage von DFT-Rechnungen wurden die drei Schwingungsmoden δ_1 (1011 cm⁻¹), δ_2 (724 cm⁻¹) und δ_3 (505 cm⁻¹) identifiziert und der Sr₂H₂-Einheit des Moleküls zugeordnet. Mit Hilfe des DFT-Modells wurden zwei weitere Schwingungsmoden ermittelt, an denen die Sr₂H₂-Einheit beteiligt ist (SI 4.1). Jedoch wurden diese experimentell nicht beobachtet und auch für die Ramanspektren war keine eindeutige Zuordnung möglich.

Der Hydridkomplex ist über mehrere Wochen bei Raumtemperatur in kristalliner Form stabil, wohingegen in Lösungen mit aromatischen Lösungsmitteln innerhalb weniger Tage eine Zersetzung beobachtet wird (Abbildung S7). In aliphatischen Lösungsmitteln ist die Zersetzungsgeschwindigkeit aufgrund der deutlich schlechteren Löslichkeit vermindert. Aus einer Lösung von **2** in *n*-Hexan konnte nach einer Woche der homoleptische Bis(carbazolyl)komplex ($^{\text{dtb}p}\text{Cbz})_2\text{Sr}$ (**3**) isoliert werden. Das Produkt konnte eindeutig identifiziert werden, nachdem Einkristalle von Verbindung **3** aus einer *n*-Hexan-Lösung erhalten wurden. Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur.

Durch den hohen sterischen Druck der beiden Carbazolylsubstituenten sind die Sr–N-Bindungslängen (Sr1–N1 2.558(3) Å und Sr1–N2 2.499(3) Å) im Vergleich zum Hydrid **2** verlängert. Zur Absättigung der Koordinationssphäre des Metallatoms zeigt dieses mehrere Kontakte zu verschiedenen Kohlenstoffatomen des Carbazolgerüstes, der Arene sowie der *tert*-Butylgruppen (2.89–3.31 Å). Ein weiteres

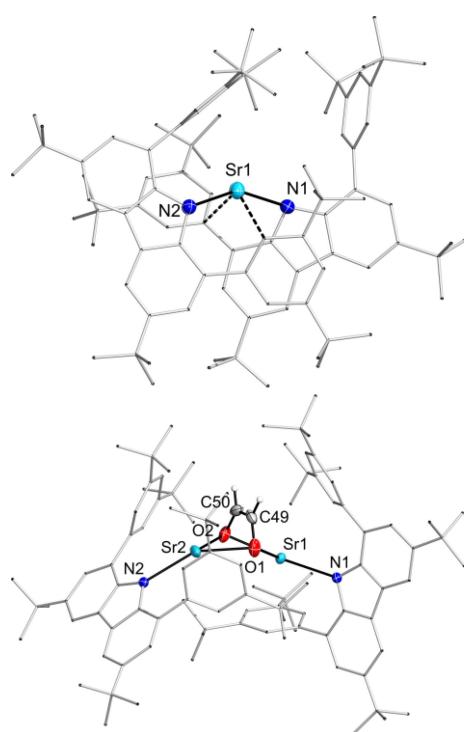
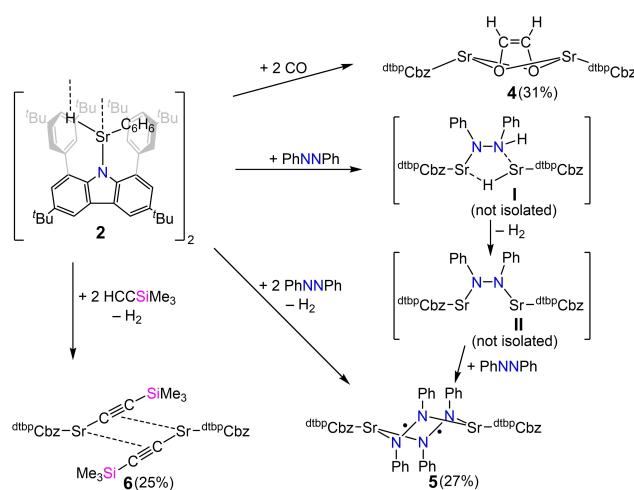


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **3** und **4** im Festkörper. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 200 K (**3**)/150 K (**4**).

Resultat der Nähe beider Carbazolylsubstituenten ist ein Verdrehen beider Carbazolebenen gegeneinander um einen Winkel von 63.0°. Der N1–Sr–N2-Winkel ist mit 153.03(8)° erheblich größer im Vergleich zu dem Amid **1** in seiner monomeren Form.

Um weiteres Verständnis für die Chemie dieses molekularen Strontiumhydrids zu gewinnen, haben wir die Reaktivität von Verbindung **2** mit ausgewählten ungesättigten Substraten wie Kohlenstoffmonoxid, Azobenzol und Trimethylsilylacetylen untersucht (Schema 2).

In einer ersten NMR-Reaktion wurde eine Suspension des Hydrids **2** in C_6D_6 mit Kohlenstoffmonoxid begast, woraufhin nach Schütteln der Reaktionsmischung eine ausgeprägte Farbänderung zu orange beobachtet wurde. Das NMR-Experiment bestätigte den Umsatz des Hydrids und zeigte ein Hauptprodukt. Die Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid führte zur Bildung eines dimeren carbazolyl-substituierten Strontium-*cis*-ethendiolatkomplexes **4** (Abbildung 5). Langsames Einengen einer Toluollösung führte zur Bildung von Einkristallen, die für die Strukturbestimmung im Festkörper geeignet waren. Die beiden Strontiumatome besitzen eine nahezu identische Koordinationsumgebung. Das Strontiumion zeigt leicht aus der Ebene des zentralen Pyrrolrings heraus (Sr1 17.19° und Sr2 16.49°). Weiterhin gibt es sekundäre Sr–Aren-Kontakte (sechs für Sr1 und drei für Sr2) von 3.073(2) bis 3.416(3) Å. Der verbrückende *cis*-Ethendiolatligand bindet symmetrisch zu den Metallzentren, was ein vergleichbares Bindungsmotiv zu $[(\text{Tp}^{\text{Ad},\text{Pr}})\text{Ba}(\text{cis}-\text{OCH}=\text{CHO})\text{Ba}(\text{Tp}^{\text{Ad},\text{Pr}})]$ ist.^[23] Die Koordinationsmodi des Ethendiolats sowie des Carbazols zu den Strontiumionen



Schema 2. Reaktivität des Carbazolylstrontiumhydrids **2** (isolierte Ausbeuten in Klammern angegeben).

bewirken ein Verdrehen beider Carbazolylgruppen mit einem Torsionswinkel von 97.3° . Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Analytik von Verbindung **4** zeigt die Resonanzen der Ethendiolat-Einheit bei 3.05 und 77.17 ppm. Nachdem eine Lösung von **4** in C_6D_6 einige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde, war die Bildung eines Niederschlags beobachtbar, der auf eine Zersetzung hindeutet. Die NMR-Spektren zeigen, dass sich der *cis*-Ethendiolat-Komplex langsam in die homoleptische Verbindung **3** umwandelt. Die Bildung eines Ethendiolats ist das übliche Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Erdalkalimetallhydriden mit Kohlenstoffmonoxid und Verbindung **2** bildet hier keine Ausnahme.^[33]

Die Reaktivität von molekularen Hydriden mit Azobenzol ist für verschiedene Element-Wasserstoff-Bindungen beschrieben. Das übliche Reaktionsmotiv ist die Hydrometallierung der N–N-Doppelbindung.^[34–36] Allerdings zeigte sich, dass das Strontiumhydrid **2** als Reduktionsmittel und nicht nur als Hydridquelle, wie für C–C-Doppelbindungen üblich, reagiert.^[6,15] Eine äquimolare Reaktion zwischen der SrH-Funktionalität von **2** mit Azobenzol führte zur Bildung eines monoanionischen Azobenzencylliganden. Nach Aufarbeiten der Reaktionsmischung konnten dunkelgrüne Kristalle des carbazolyl-substituierten Strontiumazobenzencylkomplexes **5** erhalten werden. (Abbildung 4). Verbindung **5** kristallisiert als verbrücktes Dimer in der monoklinen Raumgruppe *Cc*. Die durchschnittliche N–N-Bindungslänge ist mit 1.36 Å vergleichbar zu einem literaturbekannten Magnesiumazobenzencylkomplex und liegt im Bereich zwischen einer N–N-Einfachbindung (1.45 Å) und N–N-Doppelbindung (1.25 Å).^[37] Die Strontiumionen werden von beiden Azobenzencylgruppen η^4 -koordiniert und zeigen zwei kurze sowie zwei lange Kontakte zu einem Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atom. Zusätzlich sind die Sr–N_{Carb}-Bindungen gegenüber dem Hydrid **2** verlängert. In situ NMR-Experimente stützen die Bildung von **5** über die Intermediaten **I** und **II**, welche vermutlich einem monoanionischen Diphenylhydrazido- (**I**) und einem dianionischen Diphenyl-

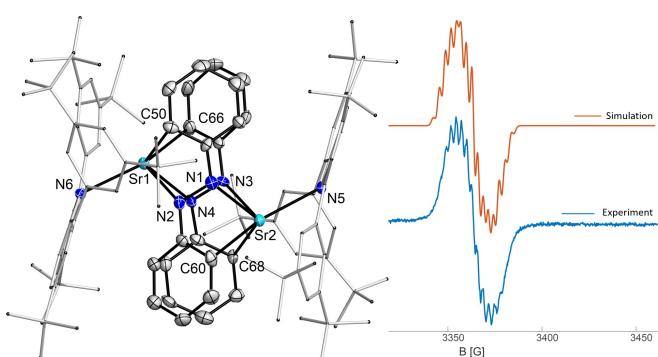


Abbildung 4. Links: Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 100 K. Rechts: CW-X-Band-EPR-Spektrum von **5** in Toluol bei Raumtemperatur (Simulationsparameter: g 2.0023, $A(N1)$ 15.0, $A(N2)$ 14.9, $A(4\text{ o-H})$ 10.0, $A(2\text{ p-H})$ 7.0 MHz).

hydrazidoliganden zuzuordnen sind (**II**, siehe Hintergrundinformationen Kapitel 2.5). Überraschenderweise sind für eine Lösung von Verbindung **5** sowohl in NMR- als auch EPR-Spektren Signale beobachtbar. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren von Verbindung **5** zeigen typische Signale für eine diamagnetische Verbindung.^[38] Neben der NMR-Spektroskopie wurde der Azobenzencylkomplex **5** auch mittels EPR-Spektroskopie untersucht. Das EPR-Spektrum von **5** bei Raumtemperatur in Toluol zeigt ein Signal mit einem g -Wert von 2.0023. Die Hyperfeinaufspaltung ergibt sich aus der Kopplung mit zwei unterschiedlichen Stickstoffatomen sowie vier *ortho*- und zwei *para*-CH Protonen der Phenylgruppen. Die gleichzeitige Detektion von Resonanzen durch NMR- und EPR-Spektroskopie kann darin begründet sein, dass Verbindung **5** in Lösung zum Großteil als diamagnetisches Dimer vorliegt. Der für das EPR notwendige Paramagnetismus wird dann durch einen kleinen Anteil des Dimers im Triplettzustand oder des Monomers verursacht. Die dargestellte Simulation wurde mit dem Modell eines monomeren Dublett-Spinsystems erhalten. Das UV/Vis-Spektrum zeigt breite Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 572 und 731 nm. Jedoch ist hierbei eine Unterscheidung der in Frage kommenden Komplexe schwierig, denn das Dimer im Singulett-Zustand (**5**) zeigt intensive Übergänge bei 762 und 738 nm (Gaussian16/PBE0-GD3BJ/Def2-SVP),^[32] wohingegen sowohl das Monomer als auch das Dimer im Triplett-Zustand starke Absorptions bei 561 nm oder 551 nm und 571 nm aufweisen.

Schließlich wurde die Reaktivität des Strontiumhydrids **2** gegenüber einem terminalen Alkin getestet. Die Reaktion läuft mit Trimethylsilylacetylen ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$) schnell ab, die terminale Position wird bei Raumtemperatur in Toluol deprotoniert und als Produkt wurde $[(\text{dtbpCbz})\text{Sr}(\text{CCSiMe}_3)]_2$ (**6**), ein dimerer Acetylidkomplex, erhalten (Abbildung 5). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Lösung in Toluol erhalten. Die Bindungslänge innerhalb des Acetylidfragments (C1–C2) ist mit 1.202(5) Å vergleichbar zu literaturbekannten molekularen Calciumacetyliden.^[39,40] Der viergliedrige Sr_2C_2 -Kern ist

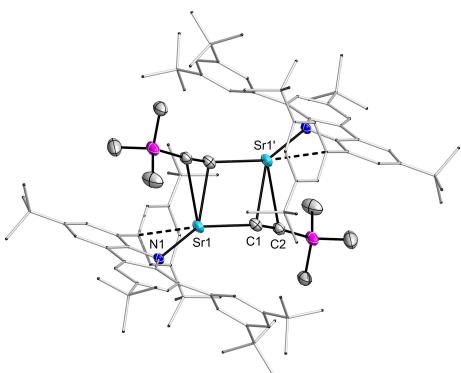


Abbildung 5. Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 100 K.

im Wesentlichen planar. Das Metallatom zeigt mit 30.8° aus der zentralen Pyrrolebene heraus und zeigt dabei zusätzliche Kontakte zu einem Aren sowie dem C_β-Atom des Acetylids (Sr1–C2 3.026 Å).

Die Resonanzen der Acetylid-Einheit im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum erscheinen für C_α charakteristisch im Tieffeld bei 174.23 ppm und für C_β bei 130.50 ppm, womit die chemischen Verschiebungen ebenfalls vergleichbar zu schon berichteten Calciumacetyliden sind.^[40,41]

Wir zeigten die Synthese eines molekularen, dimeren Strontiumhydridkomplexes, welcher durch einen einzähnigen Carbazolyliganden stabilisiert wird. Das Hydrid zeigt eine chemische Verschiebung von 3.42 ppm im ¹H NMR-Spektrum sowie charakteristische Schwingungsmoden des Sr₂H₂-Motivs. Die Reaktivität mit Kohlenstoffmonoxid (CO), Azobenzol sowie einem substituierten Acetylen wurde untersucht, wobei mit einer Addition, Reduktion und Deprotonierung drei verschiedene Reaktionstypen gefunden wurden. Die Reaktion mit CO führte zum erwartbaren Ethendiolat, während die Umsetzung mit Azobenzol nach Reduktion einen monoanionischen Azobenzenylliganden lieferte und das Alkin durch Deprotonierung in einen Acetylidkomplex umgewandelt wurde. Die Grenzen der Stabilisierung sind hier fast erreicht, da der Hydridkomplex **2** zwar isolierbar ist, sich aber sowohl der Hydridkomplex als auch das Ethendiolat-Derivat in Lösung langsam zersetzen.

Hintergrundinformationen

Die Autoren haben zusätzliche Quellen in den Hintergrundinformationen zitiert (Ref. [42–49]).

Die Hinterlegungsnummern 2145433 (**1a**), 2145434 (**1b**), 2145440 (**2a**), 2145439 (**2b**), 2145441 (**3**), 2385469 (**4**), 2385470 (**5**), 2385471 (**6**), 2403487 (**II**) enthalten die kristallographischen Daten dieser Publikation. Diese Daten werden kostenlos durch das Cambridge Crystallographic Data Centre und das Fachinformationszentrum Karlsruhe bereitgestellt.

Danksagung

Wir danken Prof. Frank Breher und Prof. Peter Roesky für ihre kontinuierliche Unterstützung. Wir bedanken uns für finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs “4f for Future” sowie dem Emmy Noether Programm (HI 2063/1-1). Diese Arbeit wurde teilweise an der Karlsruher Nano Micro Facility (KNMF), einer Helmholtz-Forschungsinfrastruktur am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt und wir danken Prof. Dieter Fenske für seine Hilfe. Weiterhin danken wir auch Dr. Xiaofei Sun für das Bereitstellen einiger Strontiumverbindungen. Wir danken uns für die Unterstützung des Landes Baden-Württemberg durch bwHPC und DFG mit der Fördernummer INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 cluster). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Strontium · Hydrid · Reduktion · Struktur · Sterisch anspruchsvoller Ligand

- [1] D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 2, 376–377.
- [2] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558.
- [3] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928–8938.
- [4] S. Harder, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11165–11177.
- [5] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [6] A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Organometallics* **2019**, *38*, 351–360.
- [7] H. Bauer, M. Alonso, C. Färber, H. Elsen, J. Pahl, A. Causero, G. Ballmann, F. De Proft, S. Harder, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 40–47.
- [8] M. J. Evans, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 5054–5082.
- [9] D. Mukherjee, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1458–1473.
- [10] D. Mukherjee, D. Schuhknecht, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9590–9602.
- [11] B. Maitland, M. Wiesinger, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, H. Elsen, C. Färber, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11880–11884.
- [12] J. Martin, J. Eyselein, J. Langer, H. Elsen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9178–9181.
- [13] C. N. De Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. Alvarez Lamsfus, G. B. Deacon, L. Maron, C. Jones, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 786–789.

- [14] D. Mukherjee, T. Höllerhage, V. Leich, T. P. Spaniol, U. Englert, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3403–3411.
- [15] B. Rösch, T. X. Gentner, H. Elsen, C. A. Fischer, J. Langer, M. Wiesinger, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5396–5401.
- [16] X. Shi, G. Qin, Y. Wang, L. Zhao, Z. Liu, J. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4356–4360.
- [17] T. Höllerhage, A. Carpentier, T. P. Spaniol, L. Maron, U. Englert, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6316–6319.
- [18] T. Höllerhage, T. P. Spaniol, A. Carpentier, L. Maron, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3309–3316.
- [19] H. Bauer, M. Alonso, C. Fischer, B. Rösch, H. Elsen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15177–15182.
- [20] J. Spielmann, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1480–1486.
- [21] H. Elsen, C. Fischer, C. Knüpfer, A. Escalona, S. Harder, *Chem. A Eur. J.* **2019**, *25*, 16141–16147.
- [22] M. M. D. Roy, A. A. Omaña, A. S. S. Wilson, M. S. Hill, S. Aldridge, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 12784–12965.
- [23] X. Shi, C. Hou, C. Zhou, Y. Song, J. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16650–16653.
- [24] D. B. Kennedy, M. J. Evans, D. D. L. Jones, J. M. Parr, M. S. Hill, C. Jones, *Chem. Commun.* **2024**, DOI 10.1039/d4cc04286g.
- [25] P. M. Chapple, S. Kahlal, J. Cartron, T. Roisnel, V. Dorcet, M. Cordier, J. Y. Saillard, J. F. Carpentier, Y. Sarazin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 9120–9126.
- [26] P. M. Chapple, Y. Sarazin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3321–3346.
- [27] A. Hinz, *Chem. A Eur. J.* **2019**, *25*, 3267–3271.
- [28] A. Hinz, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19227–19231.
- [29] X. Sun, A. Hinz, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 10249–10255.
- [30] A. Hinz, L. Winkler, X. Sun, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 11291–11294.
- [31] A. N. Selikhov, M. A. Bogachev, Y. V. Nelyubina, G. Y. Zhigulin, S. Y. Ketkov, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, DOI 10.1039/d4qi01028k.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01* **2016**.
- [33] J. M. Parr, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219203.
- [34] N. M. Hein, F. S. Pick, M. D. Fryzuk, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14513–14523.
- [35] D. Dhara, D. Scheschke, V. Chandrasekhar, C. B. Yildiz, A. Jana, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 809–812.
- [36] E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2011**, *30*, 5433–5441.
- [37] W. Ren, D. Gu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11962–11970.
- [38] M. Audit, D. Davoust, N. Goasdoué, N. Platzer, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 33–40.
- [39] D. Schuhknecht, T. P. Spaniol, Y. Yang, L. Maron, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9406–9415.
- [40] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. L. Lomas, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, K. Suntharalingam, *Organometallics* **2008**, *27*, 6300–6306.
- [41] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971–4976.
- [42] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3267–3271.
- [43] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96–101.
- [44] 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.
- [45] L. van Gerven, J. Talpe, A. van Itterbeek, *Physica* **1967**, *33*, 207.
- [46] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [47] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [48] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [49] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

Manuskript erhalten: 26. September 2024

Akzeptierte Fassung online: 29. November 2024

Endgültige Fassung online: 10. Dezember 2024