

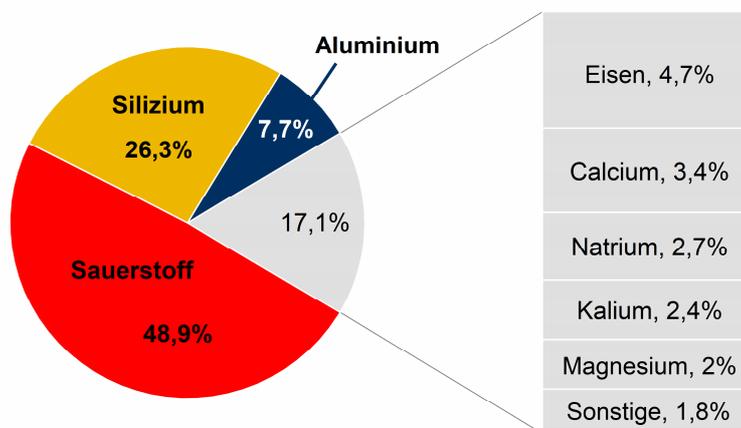
---

# 1 Einleitung

Chemie ist die Naturwissenschaft, die sich mit der Umwandlung von Stoffen beschäftigt. Abgesehen von der Nuklearchemie ist dies immer auf eine Reorganisation der Elektronen zurückzuführen, welche die Atomkerne in metallischen, ionischen oder molekularen Verbindungen umgeben.<sup>[2]</sup> Mithilfe der Elektronegativität klassifizieren ChemikerInnen die formale Oxidationsstufe, auch Oxidationszahl (OZ) genannt, eines Atoms in einer Verbindung. Führen Umwandlungen – chemische Reaktionen – zu einer starken Reorganisation von Elektronen und somit einem Wechsel formaler Oxidationsstufen, so werden jene als Oxidationen (OZ steigt) oder Reduktionen (OZ sinkt) bezeichnet. Oxidation und Reduktion stellen symbiotisch die Grundpfeiler der Redoxchemie dar und repräsentieren zwei der wichtigsten Reaktionstypen der Chemie. Viele natürlich ablaufende Reaktionen in biologischen Systemen sind Redoxreaktionen. Als bekanntes Beispiel ist die Reduktion von atmosphärischem Disauerstoff im Rahmen der Atmungskette zu nennen, was substantziell die Existenz von Leben auf der Erde ermöglicht.<sup>[3]</sup> Fast alle Reaktionen in der chemischen Industrie werden als Redoxreaktionen deklariert, so beispielsweise auch die Schwefelsäureherstellung im Kontaktverfahren als mengenmäßig größter chemischer Prozess (2001–2007: 165 Millionen Tonnen jährlich).<sup>[4]</sup>

Die Allgegenwärtigkeit von Redoxreaktionen verlangt nach einem tiefen Verständnis der Redoxchemie aller Elemente und deren Verbindungen. Die umfassend zugänglichen Oxidationsstufen der d-Block-Elemente verleihen den korrespondierenden Verbindungen beispielsweise ergiebige Anwendungen in der homogenen Katalyse<sup>[5]</sup> oder allgemein in der chemischen Synthese.<sup>[6]</sup> Auch manche p-Block-Elemente der zweiten Periode weisen eine breite Redoxchemie auf. Im Falle des Kohlenstoffs führt dies sogar zu einer derart großen Anzahl möglicher Verbindungen, dass sich die Organische Chemie zu einem eigenständigen Teilbereich der Chemie entwickelte. Für Hauptgruppenelemente im Allgemeinen ist die Anzahl stabiler Oxidationsstufen jedoch deutlich geringer als für Elemente des d-Blocks.<sup>[2]</sup> Die beiden häufigsten Elemente der Erdkruste – nach Sauerstoff (49%) – sind Silizium (26%) und Aluminium (8%, siehe Abbildung 1).<sup>[2]</sup> Jährlich werden ca. 375 Millionen Tonnen Bauxit gefördert,<sup>[7]</sup> woraus 69 Millionen Tonnen Primäraluminium hergestellt werden.<sup>[8]</sup> Es wird in der Automobil-, Elektronik- oder Bauindustrie vermehrt eingesetzt. Weiterhin sind Recyclingmethoden bereits etabliert und immer noch Bestandteil aktueller Forschung.<sup>[9,10]</sup> Dies führt weiterhin zu einem niedrigen Preis von 2–3 € pro Kilogramm Aluminium,<sup>[11]</sup> was im Vergleich zu Edelmetallen des d-Blocks günstig ist (vgl. Goldpreis April 2024 etwa 75 000 € pro Kilogramm).<sup>[12]</sup> Aluminium ist ein unedles

Leichtmetall und die Chemie dieses Elements wird von der OZ +III dominiert. Silizium wird ebenfalls in großen Mengen gefördert (8 Millionen Tonnen jährlich)<sup>[13]</sup> und findet vor allem Anwendung in der Elektronik- und Halbleiterindustrie. Die Redoxchemie des Siliziums ist bereits stark eingeschränkt im Vergleich zum leichteren Homolog Kohlenstoff.<sup>[2]</sup> Das Ermöglichen von Redoxreaktionen in Verbindungen dieser typischerweise redox-inaktiven Elemente ist von großem Interesse, da mögliche Anwendungen von oben genannter Häufigkeit, niedrigen Preisen und meist auch geringer Toxizität der Verbindungen profitieren.<sup>[14,15]</sup>



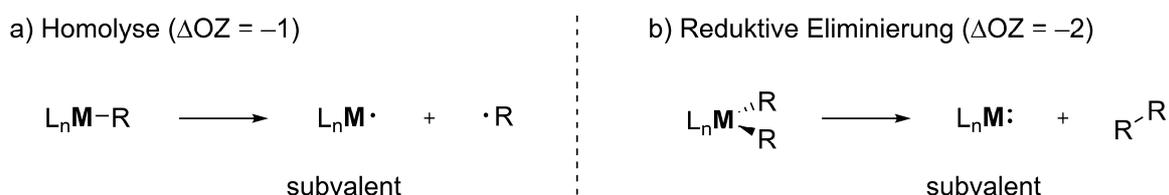
**Abbildung 1.** Kreisdiagrammdarstellung der acht häufigsten Elemente in der Erdkruste mit jeweiligem prozentuellem Anteil.<sup>[2]</sup>

Diese Arbeit adressiert die grundlegende Erforschung neuartiger redox-vermittelter Reaktivität in molekularen Koordinationsverbindungen des Aluminiums sowie des Siliziums und seiner schweren Homologen. Hierfür wurden Konzepte wie die Verwendung redoxaktiver Liganden und die Lichtinduktion redoxchemischer Prozesse angewendet, die in der Hauptgruppenchemie noch am Beginn ihrer Entwicklung stehen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Schätzungsweise durchlaufen 80–90% aller Erzeugnisse der chemischen Industrie mindestens einen katalytischen Prozess.<sup>[16]</sup> Hierdurch machen industrielle katalytische Prozesse und deren Erzeugnisse etwa 30–35% des globalen Bruttoinlandprodukts aus,<sup>[17]</sup> was im Jahre 2020 ca. 30 Billionen US-Dollar entsprach.<sup>[18]</sup> Da katalytische Prozesse die Versorgung der Menschheit mit Nahrungsmitteln, Medikamenten, Baumaterialien und Luxusgütern sicherstellen, zählen sie zu den Schlüsseltechnologien der modernen Welt.<sup>[18–20]</sup>

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich vor allem auf zwei Typen von Redoxreaktionen, die zentrale Bedeutung für die chemische Katalyse haben. Der erste, der hierin adressierten Reaktionstypen, ist die homolytische M–C-Bindungsspaltung zur Generierung von Radikalen (siehe Schema 1a). Die Homolyse wird meist für Verbindungen der d-Metalle wie Kupfer, Kobalt oder Nickel beobachtet und verläuft oft lichtinduziert.<sup>[21–24]</sup> Der zweite Reaktionstyp ist die reduktive Eliminierung aus einem Metall-Komplex unter C–C-Bindungsknüpfung (siehe Schema 1b). Diese Reaktion wird meist für Verbindungen edler Metalle wie Palladium oder Platin beobachtet und ist essenzieller Bestandteil der sogenannten Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[16,25–27]</sup> Kreuzkupplungen zählen zu den wichtigsten Reaktionen der modernen Chemie und führten 2010 zum Chemie-Nobelpreis für *Heck*, *Suzuki* und *Negishi*.<sup>[28,29]</sup> Beide Reaktionstypen führen zu einer Erniedrigung der OZ des Metallatoms während des M–C-Bindungsbruchs (siehe Schema 1). Für Verbindungen des Aluminiums und des Siliziums sind sie selten, da Verbindungen niedriger Oxidationsstufen dieser Elemente weniger stabil sind.<sup>[30]</sup> In Anbetracht der Relevanz katalytischer Prozesse ist die Substitution von d-Block-Metallen durch häufig vorkommende Elemente aus dem p-Block jedoch erstrebenswert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Reaktionstypen für Aluminium und Silizium mit einem photochemischen Ansatz erforscht, wofür im Folgenden die theoretischen Grundlagen erörtert werden.



**Schema 1.** Schematische Darstellung einer M–C-Bindungshomolyse (a) und einer reduktiven Eliminierung (b) mit Oxidationszahländerung ( $\Delta\text{OZ}$ ) zwischen „normaler“ und subvalenter Spezies.  $\text{L}_n$ : zusätzliche Liganden, R: nicht näher definierte organische Substituenten.

## 2.1 Subvalente Spezies der p-Block-Elemente

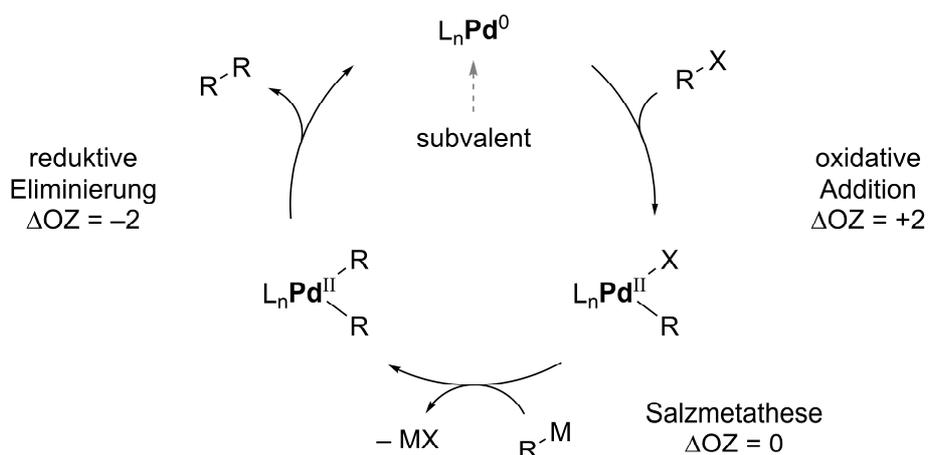
Die Valenz oder auch Wertigkeit eines Atoms ist definiert als die Anzahl an univalenten Bindungspartnern (bspw. Wasserstoff- oder Chloratome), die das entsprechende Element binden kann.<sup>[31]</sup> Die Oxidationsstufe entscheidet, wie viele Bindungen das Atom prinzipiell eingehen kann. Daher wird die Valenz oft als Synonym für eine elektrochemische Wertigkeit verwendet.<sup>[32]</sup> So ist das Siliziumatom in  $\text{SiCl}_4$  beispielsweise tetravalent. Diese Vorgehensweise ist praktikabel für Elemente, die komplexere Bindungseigenschaften aufzeigen, als sie in der gewöhnlichen Kohlenwasserstoffchemie beobachtet werden. Dies wird deutlich am Aluminiumatom in  $\text{AlMe}_3$ , welches trivalent ist, obwohl es durch seine C-verbrückte dimere Struktur im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand mit der Koordinationszahl vier sozusagen vierbindig vorliegt.<sup>[33]</sup> Die Valenz als elektrochemische Wertigkeit hat sich im Bereich der metallorganischen und Koordinationschemie weitgehend durchgesetzt.

Durch die physikalische Natur der Elemente lässt sich jedem eine „normale“ Valenz zuordnen, die auf der Stellung im Periodensystem der Elemente (PSE) und der am häufigsten gefundenen Oxidationsstufe gründet. Eine Verbindung, die eine niedrigere Wertigkeit als die „normale“ aufweist, wird als subvalent, eine höhere Wertigkeit (ohne Überschreitung der Edelgaskonfiguration) als hypervalent bezeichnet. Diese Definition der elektrochemischen Valenz lässt einen gewissen Spielraum und auch im p-Block befinden sich einige Elemente, für die eine „normale“ Valenz schwierig zu definieren ist. Dies ist vor allem für die Elemente in der Mitte der zweiten Periode (B, C, N) und für Elemente der Gruppe 15 der Fall. Weiterhin wird bei schweren Elementen aufgrund relativistischer Beiträge der Effekt des inerten Elektronenpaares beobachtet. Hierdurch werden OZs stabiler, die um zwei kleiner sind als die „normale“ Valenz.<sup>[34–36]</sup> Folglich ist es wichtig die „normale“ Valenz je nach Kontext zu definieren (für einen Vergleich von Redoxpotenzialen der OZs ausgewählter p- und d-Block-Elemente siehe Anhang Kapitel 7.2.2, Tabelle 22). Tabelle 1 zeigt die in dieser Arbeit als „normal“ definierte Valenz für die Hauptgruppen des PSE, welche – als elektrochemische Wertigkeit – synonym mit der OZ in römischen Zahlen mit Serifen dargestellt wird.

**Tabelle 1.** Die im Rahmen dieser Arbeit als “normal” definierte Valenz der acht Hauptgruppen.

| Gruppe           | 1  | 2   | 13   | 14  | 15   | 16  | 17 | 18 |
|------------------|----|-----|------|-----|------|-----|----|----|
| „normale“ Valenz | +I | +II | +III | +IV | +III | -II | -I | 0  |

Sowohl bei einer reduktiven Eliminierung als auch bei einer M–C-Bindungshomolyse von metallorganischen Verbindungen ist die Generierung einer subvalenten Spezies nötig. Schema 2 illustriert exemplarisch den allgemein gängigen Katalysezyklus einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion eines elektrophilen organischen Halogenids (R–X) und einer nukleophilen metallorganischen Spezies (R–M).<sup>[37–39]</sup> Die Verbindung  $L_nPd$  ist eine subvalente Spezies mit einer OZ von 0 am Palladium. Unter oxidativer Addition von R–X reagiert diese zur „normal“-valenten Spezies  $L_nPd(X)R$ . Eine anschließende redox-neutrale Salzmetathese liefert  $L_nPdR_2$ , welches spontan unter C–C-Bindungsknüpfung die subvalente Spezies regeneriert. Die hohe Stabilität der subvalenten Palladiumspezies ermöglicht, das bereitwillige Ablau- fen der reduktiven Eliminierung. Es ist die oxidative Addition, die eine energetische Hürde darstellt, welche aber meist klein genug ist, um sie mit thermischer Energie- zufuhr überwinden zu können. Dieses energetisch ausgewogene Wechselspiel zwi- schen unterschiedlichen Valenzen ist die größte Stärke der Übergangsmetalle in Hin- blick auf die homogene und heterogene Katalyse.<sup>[16]</sup> Der unten gezeigte Zyklus ver- deutlicht nur prototypisch einen gängig diskutierten Mechanismus, wobei viele Kreuz- kupplungen davon abweichen. Auch für andere homogen katalysierte Reaktionen, wie Hydrierungen, Hydrofunktionalisierungen oder Polymerisationen treten andere Mechanismen auf, wobei die Generierung von Subvalenz unter M–C-Bindungsspalt- ung häufig ein zentraler Reaktionsschritt ist.<sup>[5,16,40]</sup> Dieser ist für aluminium- oder si- liziumhaltige Verbindungen aufgrund der hochenergetischen Natur subvalenter Spe- zies schwieriger zu realisieren.<sup>[30,41]</sup> Im Folgenden wird die Chemie subvalenter Al- und Si-Verbindungen beleuchtet.

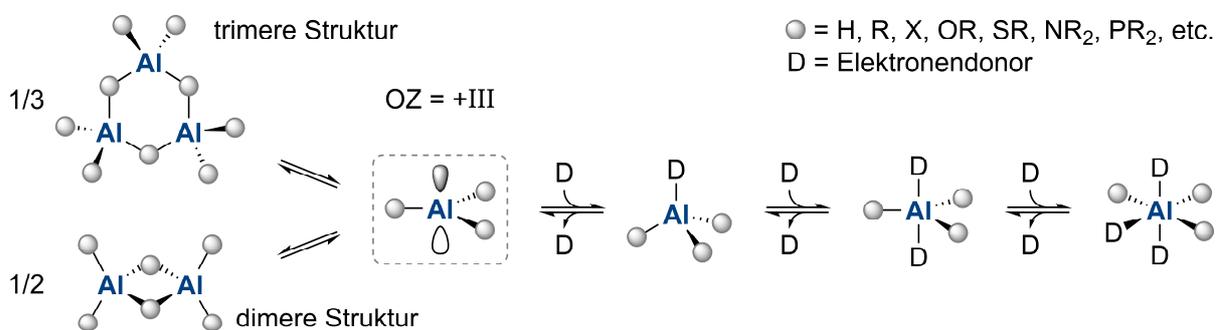


**Schema 2.** Schematische Darstellung des allgemein angenommenen Katalysezyklus einer Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit Angabe der Oxidationszahländerung ( $\Delta OZ$ ) während der einzelnen Reaktionsschritte  $L_n =$  Liganden.<sup>[16]</sup>

### 2.1.1 Subvalente Aluminiumverbindungen

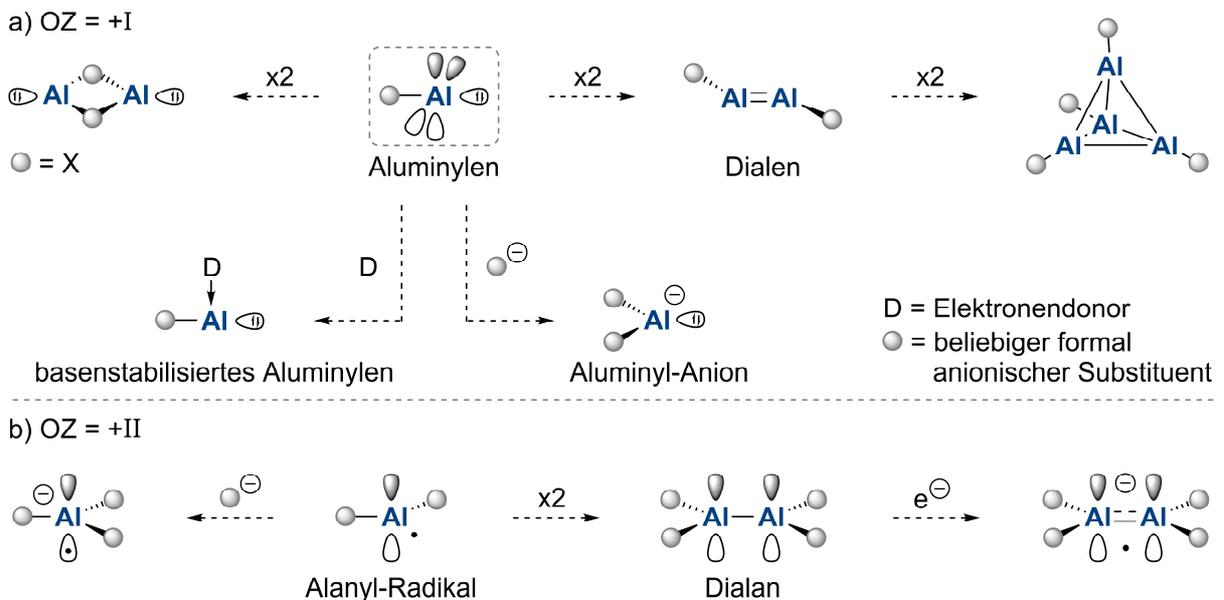
Aluminium ist das 13. Element des Periodensystems und das zweite Element der Triele (3. Hauptgruppe). Zur Erfüllung des Elektronenoktetts kann Aluminium bis zu drei Elektronen abgeben.  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen werden in wässriger Lösung bei einem Potenzial von  $-1,66\text{ V}$  gegen die Standardwasserstoffelektrode (NHE, engl.: *normal hydrogen electrode*) reduziert.<sup>[2]</sup> Somit ist Aluminium ein unedles Leichtmetall und die Chemie dieses Elements wird von der OZ +III dominiert. Organyle mit einer Al–C-Bindung sind seit der Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt und wurden erstmals direkt synthetisch<sup>[42]</sup> oder durch Transmetallierung hergestellt.<sup>[43]</sup> Die industriell größte Bedeutung von molekularen Al-Verbindungen haben die katalytische Olefinpolymerisation (Nobelpreis *Ziegler* und *Natta* 1963)<sup>[44,45]</sup> und das *Goodyear-SD-Verfahren*.<sup>[46,47]</sup>

Trivalente molekulare Al-Verbindungen (Alane), mit einer Koordinationszahl (KZ) von drei, besitzen eine trigonal planare Struktur ( $D_{3h}$ ) mit einem vakanten p-Orbital. Durch die hohe positive Partiaalladung am Aluminiumatom und das formale Elektronensextett resultiert eine hohe Elektronenaffinität und eine starke Tendenz zur Anlagerung von Elektronendonoren unter Erhöhung der KZ. Mit *Lewis-Basen* können tetraedrische, trigonal-bipyramidale oder oktaedrische Koordinationsverbindungen entstehen (siehe Schema 3).<sup>[2]</sup> Allgemein gilt, dass harte und kleine Donoren hohe Koordinationszahlen begünstigen.<sup>[46]</sup> In der Abwesenheit von *Lewis-Basen* übernehmen die Substituenten oftmals eine verbrückende Funktion, um den Elektronenmangel am Aluminiumatom zu kompensieren. Abhängig von Elektronik und Sterik der Substituenten kommt es hierbei zur Dimerisierung oder Oligomerisierung (siehe Schema 3). So liegen beispielsweise die meisten Organoalane in Lösung und Festkörper als Di- oder Trimere vor.<sup>[48]</sup>



**Schema 3.** Schematische Darstellung einiger möglicher Struktur motive molekularer trivalenter Aluminiumverbindungen (D = Elektronendonator, OZ = Oxidationszahl).<sup>[33,46,48]</sup>

Die Anzahl molekularer Aluminiumverbindungen mit einer niedrigeren OZ als +III ist deutlich geringer.<sup>[49,50]</sup> Al(I)-Verbindungen (Aluminylene) sind in der Regel diamagnetische Moleküle mit einem doppelt besetzten 3s-Orbital und einem Singulett-Grundzustand. Ein klassisches Triplett-Aluminylen ist nicht bekannt. In Analogie zu Carbenen verhalten sich Aluminylene als Ambiphile, da das freie Elektronenpaar *Lewis*-basischen und die zwei vakanten p-Orbitale *Lewis*-sauen Charakter erzeugen (siehe Schema 4a). Sie sind also starke Reduktionsmittel und doch Elektronenmangelverbindungen.<sup>[51,52]</sup> Schon früh bekannt waren die Al(I)-Halogenide als Hochtemperatur-Spezies (> 1000 °C),<sup>[53]</sup> welche in Matrixexperimenten untersucht und als metastabile Lösungen bei –78 °C sogar präparativ nutzbar gemacht wurden.<sup>[52,54]</sup> Sie sind instabil gegenüber Disproportionierung in elementares Aluminium und das entsprechende trivalente AlX<sub>3</sub>. Die Al(I)-Halogenide dimerisieren ebenfalls durch verbrückende Substituenten, ähnlich wie es von den trivalenten Verbindungen bekannt ist (siehe Schema 4a, links).<sup>[52,55,56]</sup> Im Gegensatz zu den „normal“-valenten Alanen oligomerisieren Aluminylene aufgrund ihrer Ambiphilie potenziell auch unter Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen.<sup>[57]</sup> Durch Dimerisierung eines Aluminylens entsteht beispielsweise ein Dialen mit formaler Al=Al-Doppelbindung. Weitere Oligomerisierung liefert tetraedrische oder planare Al<sub>4</sub>-Verbindungen (siehe Schema 4a, rechts) oder auch größere Käfigstrukturen mit beispielsweise oktaedrischer Struktur.<sup>[57]</sup>



**Schema 4.** Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Strukturmotiven von a) Aluminium(I)-Verbindungen und b) Aluminium(II)-Verbindungen.

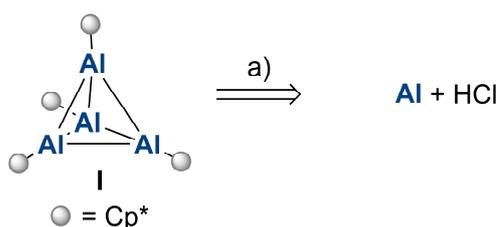
Allgemein gilt für Al(I)-Verbindungen, dass die Koordination von *Lewis*-Basen die Verbindungen gegenüber Disproportionierung stabilisieren und den Oligomerisierungsgrad verringern.<sup>[52]</sup> Die erste bei Raumtemperatur (RT) stabile Aluminium(I)-Verbindung ist das 1990 von *Schnöckel* veröffentlichte Pentamethylcyclopentadienyl-(Cp<sup>\*</sup>)-Aluminium(I) (siehe Schema 5, I).<sup>[58]</sup> Diese Verbindung ist ein Tetramer, wobei sie in Lösung bei erhöhter Temperatur und in der Gasphase monomer vorliegt.<sup>[59,60]</sup> Das tetraedrische Strukturmotiv wurde noch für einige weitere Al-(I)-Verbindungen gefunden,<sup>[61–66]</sup> wobei der Cp<sup>\*</sup>-Ligand durch seinen starken  $\pi$ -Donor-Charakter ein außergewöhnliches Stabilisierungsvermögen aufzeigt.<sup>[52]</sup> Ein quadratisch-planares Aluminylen-Tetramer ist unter Basenstabilisierung bekannt.<sup>[67]</sup> Ebenso wurden Dialene lange nur als hochreaktive Intermediate nachgewiesen<sup>[68,69]</sup> oder basenstabilisiert isoliert.<sup>[70–72]</sup> Das erste nicht-stabilisierte Dialen wurde kürzlich von *Power* veröffentlicht (siehe Schema 5, II).<sup>[73]</sup> Im Jahre 2000 wurde das erste ausschließlich monomer vorliegende Aluminylen (siehe Schema 5, III) von *Roesky* vorgestellt. Dieses liegt innerhalb des Ringsystems des zweizähligen N-Acetyl-N-acetonat-(NacNac)-Ligandensystems sowohl basen- als auch konjugationsstabilisiert vor.<sup>[74]</sup> Die Stabilisierung von Aluminylenen mit anionischen *Lewis*-Basen liefert Aluminylen-Anionen, welche 2018 von *Aldridge* und *Goicoechea* erstmals beschrieben wurden (Schema 5, IV)<sup>[75]</sup> und stark nukleophile Reaktivität zeigen.<sup>[76]</sup> In den Folgejahren gab es weitere Beispiele auf der Basis von Cp-Ligandensystemen wie beispielsweise von *Braunschweig* (2019)<sup>[77]</sup> und *Schäfer* (2024)<sup>[78]</sup> oder sogar lediglich basierend auf niedrig-kordinierenden Ligandensystemen aus den Berichten von *Power* (2020),<sup>[79]</sup> *Hinz* (2021)<sup>[80]</sup> oder *Liu* (2021).<sup>[81]</sup>

Al(II)-Verbindungen (siehe Schema 4b) können als noch exotischer betrachtet werden als die verwandten Aluminylene. Alanyl-Radikale (R<sub>2</sub>Al<sup>\*</sup>) sind in isolierter fester Form abermals nur unter Basenstabilisierung bekannt,<sup>[82]</sup> wobei jüngst auch der spektroskopische Nachweis eines bei Raumtemperatur (RT) in Lösung stabilen Alanyl-Radikals beschrieben wurde.<sup>[83]</sup> Alanyl-Radikale dimerisieren unter Al–Al-Bindungsbildung zu Dialanen (siehe Schema 4b, rechts), wovon das erste isolierte Beispiel 1988 von *Uhl* vorgestellt wurde (siehe Schema 5, V).<sup>[84]</sup> Dialane können weiterhin zu Dialanyl-Radikalanionen (siehe Schema 4b, rechts)<sup>[85–87]</sup> oder sogar zu Dialanyl-Dianionen reduziert werden,<sup>[88–90]</sup> wodurch ihnen formal wieder niedrigere Oxidationsstufen zukommen als +II.

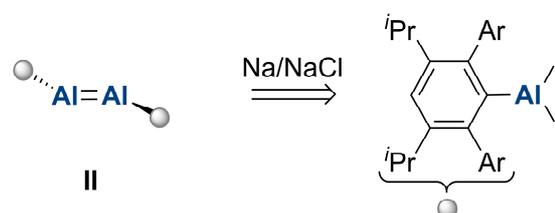
Die Einelektronenreduktion von trivalenten Alanen (AlR<sub>3</sub>) liefert Alanyl-Radikalanionen ([AlR<sub>3</sub>]<sup>•-</sup>, siehe Schema 4b, links), wovon das erste isolierte Beispiel 2005 von *Sekiguchi* veröffentlicht wurde.<sup>[91]</sup> Ein zweifach reduziertes Dialen, publiziert im Jahre

2006 von *Power*, ist ein Beispiel für eine molekulare Verbindung mit formaler OZ von 0 am Aluminiumatom.<sup>[92]</sup> Mehrkernige subvalente Aluminiumverbindungen können ebenso gemischtvalent vorliegen und somit durchschnittlich auch ungerade OZs am Aluminiumatom aufweisen. Vor allem in metalloiden Clustern finden sich somit durchschnittliche OZs nahe Null und zu erkennen ist ein fließender Übergang der Struktur motive von molekularen subvalenten Verbindungen hin zu elementarem Al-Metall.<sup>[57,93]</sup>

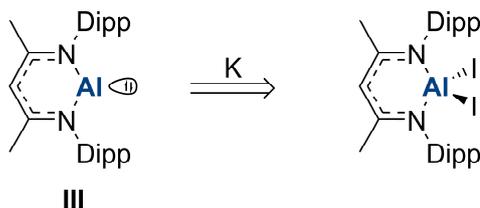
*Schnöckel, 1990*



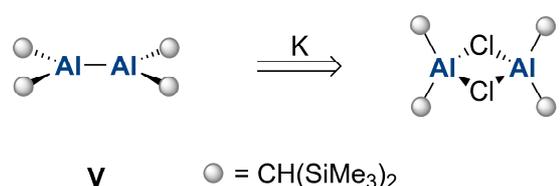
*Power, 2024*



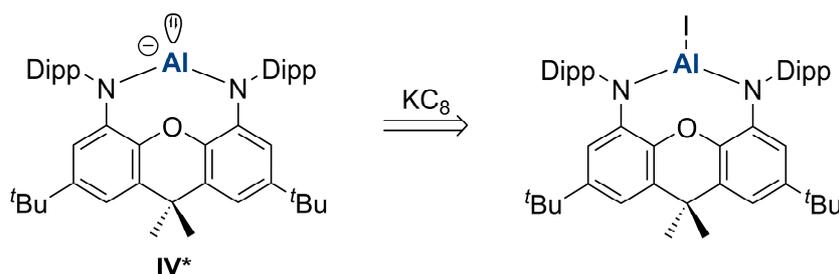
*Roesky, 2000*



*Uhl, 1988*



*Goicoechea & Aldridge, 2018*



**Schema 5.** Retrosynthetische Darstellung der Synthese ausgewählter Beispiele subvalenter Al-Verbindungen.<sup>[58,70,74,75,84]</sup> a) 1) 1200 K, 0,2 mbar; 2) MgCp\*<sub>2</sub>. Ar = 2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl. \*In der Originalarbeit liegt IV als Dimer vor, dessen Bildung durch Wechselwirkung des Aluminiumatoms und der Dipp-Substituenten mit dem Kalium-Gegenion begünstigt wird.<sup>[75]</sup>

Alle eben genannten subvalenten Verbindungsklassen haben gemeinsam, dass ihre Synthese Co-Kondensation bei harschen Temperaturen oder die Reduktion von

Halo-Alane mit stöchiometrischen Mengen eines Alkalimetalls erfordern (siehe Schema 5). Die Erforschung stabiler subvalenter Al-Verbindungen ist ein unabdingbarer Schritt für zukünftige redoxaktive Aluminium-Katalysatoren.<sup>[49]</sup> Sollen Alane jedoch tatsächlich die Rolle von d-Block-Metallspezies in Kreuzkupplungen oder ähnlichen katalytischen Prozessen übernehmen, muss eine repetitive Generierung subvalenter Spezies unter M–C-Bindungsspaltung durch einen externen Stimulus wie Hitze, Licht oder elektrische Spannung bei synthetisch realistischen Bedingungen möglich sein.

Bisherige Beispiele für die spontane Bildung subvalenter Al-Verbindungen durch Al–C-Bindungsspaltung sind selten.<sup>[30]</sup> Im Jahre 2013 berichteten *Frenking* und *Fischer* von der reversiblen reduktiven Eliminierung von Cp\*H aus Cp\*<sub>2</sub>AlH.<sup>[94]</sup> Nach aktuellem Verständnis wird dies durch die ausgeprägte Polarität der geknüpften C–H-Bindung, einem hohen sterischen Druck der Ausgangsverbindung und der außerordentlichen Stabilität von **I** ermöglicht (siehe Schema 6a).<sup>[95,96]</sup> Später bekannt wurden reversible cheletrope Cycloadditionen von *Roeskys* Aluminylen **III** mit Ethen,<sup>[97]</sup> einem cyclischen Allen oder Anthracen (siehe Schema 6c).<sup>[98]</sup> Das freie Aluminy-Anion **IV**, welches nicht durch Wechselwirkung mit einem Kation stabilisiert wird, kann durch formale reduktive Eliminierung des entsprechenden Buchner-Ringerweiterungsprodukts mit Benzol entstehen (siehe Schema 6b).<sup>[99]</sup> Kürzlich berichteten *Sarkar* und *Aldridge* über das erste „kationen-separierte“ acyclische Aluminy-Anion **VI**. Dieses reagiert in Cycloadditionen reversibel mit Benzol und Anthracen (siehe Schema 6d).<sup>[100]</sup> Quantenchemische Rechnungen von *Andrada* lassen außerdem vermuten, dass auch die Adduktbildung des monomeren Al(II)-Radikals **VII** an Benzol unter Ausbildung eines Cyclohexadienyl-Radikals reversibel ist (siehe Schema 6e).<sup>[83]</sup> Ebenso scheint das Diala-Barrelen **VIII** als „maskiertes“ Dialen zu reagieren, was eine reversible Diels-Alder-Reaktion des Dialens mit Benzol nahelegt (siehe Schema 6f).<sup>[101]</sup> Aus den genannten Beispielen wird ersichtlich, dass unimolekulare reduktive Al–C-Bindungsspaltungen bisher nur für spezielle Struktur motive beobachtet wurden. Diese bringen eine besondere thermodynamische Triebkraft mit sich, welche beispielsweise durch hohe Ringspannung oder Rearomatisierung der Produkte verursacht wird. Um in thermodynamisch stabileren Aluminium-Komplexen inerte Bindungen zwischen dem Aluminiumatom und synthetisch relevanten funktionellen Gruppen wie Alkyl- oder Arylsubstituenten selektiv zu spalten, braucht es folglich alternative Ansätze.