

Cyclische Gruppe-15-Radikalkationen**

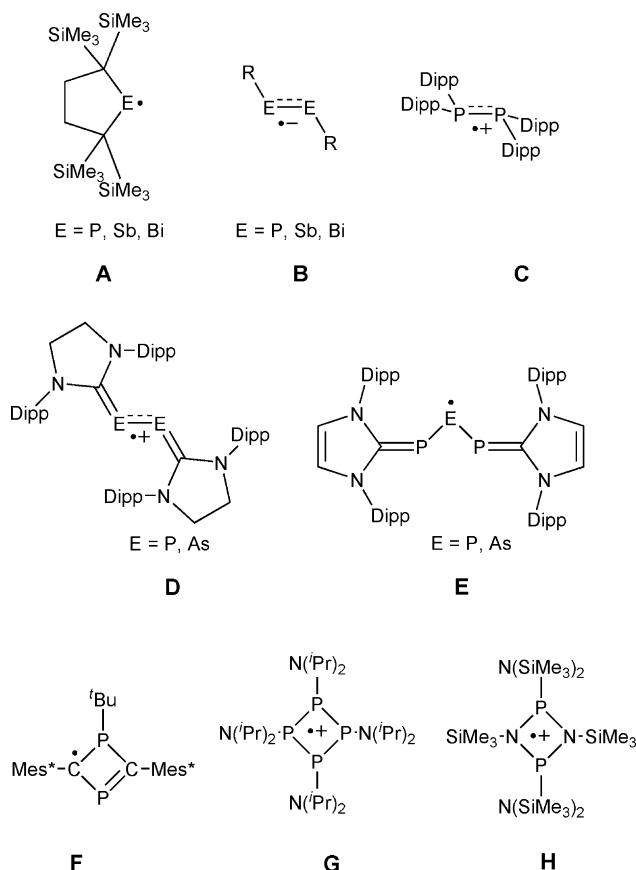
Angelika Brückner, Alexander Hinz, Jacqueline B. Priebe, Axel Schulz* und Alexander Villinger

Professor Uwe Rosenthal zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Biradikaloide Cyclo-1,3-dipnikta-2,4-diazan-1,3-diyle des Typs $[E(\mu\text{-N}Ter)_2E]$ (**2**, $E = P, As$, $Ter = 2,6\text{-Dimethylphenyl}$) wurden mit Silbersalzen schwach koordinierender Anionen wie $[AgL_n][B(C_6F_5)_4]$ ($L = \text{Donormolekül}$) mono-oxidiert, um neue cyclische Radikalmonokationen, $[E(\mu\text{-N}Ter)_2E]^+$ (**3**⁺), zu erzeugen. Wenn kleinere und basischere Anionen im Silbersalz vorhanden sind, werden die Anionen kovalent an den Radikalzentren gebunden, und die Reaktion führt zu Dipniktadiazanen, $[FP(\mu\text{-N}Ter)_2PF]$ (**5**) und $[(CF_3CO_2)P(\mu\text{-N}Ter)_2P(CF_3CO_2)]$. Eine Zwei-Elektronen-Oxidation des Biradikaloids zum Dikation $[E(\mu\text{-N}Ter)_2E]^{2+}$ wurde nicht beobachtet. Theoretische Studien und EPR-Daten belegen, dass die Spindichte fast ausschließlich auf den schweren Pniktogenen E des vormaligen Biradikaloids lokalisiert ist. Die Bindungssituation der Radikalkationen weist eine seltene transannuläre Ein-Elektronen- π -Bindung ohne σ -Bindung auf.

Stabile und transiente Radikale von Hauptgruppenelementen finden in jüngerer Zeit großes Interesse. Übersichtsartikel zu diesem Thema wurden durch Power^[1] und, mit dem Schwerpunkt auf Carben-substituierten Radikalen, von Bertrand et al.^[2] veröffentlicht. Ausgewählte Beispiele für Bor-,^[3–6] Kohlenstoff-,^[7,8] Stickstoff-,^[9] Phosphor-^[10,11] und Silicium-zentrierte^[12,13] Radikale können in der Literatur gefunden werden. Jüngst berichteten Beckmann et al. über die Oxidation von Dichalkogeniden und die anschließende Isolierung von Radikalkationen.^[14]

Unser Interesse besteht besonders an Radikalen, die auf Elementen der Gruppe 15 zentriert sind, von denen auch einige Beispiele bekannt sind (Schema 1). Durch thermische Bindungsspaltung oder -bildung konnte die Erzeugung bzw. Rekombination von P-zentrierten Radikalen in mehreren Fällen von Diphosphanen und entsprechend auch bei den schweren Homologen beobachtet werden (**A**).^[15–20] Durch



Schema 1. Ausgewählte stabile Gruppe-15-Radikale.

sterisch anspruchsvolle Substituenten konnten Radikale, die durch die Oxidation von Triarylphosphanen,^[21] Tetraaryldiphosphanen^[22] und Phosphaalkenen^[23] erzeugt wurden, an der Dimerisierung gehindert werden. Dipniktene wurden reduziert, sodass Radikalanionen (**B**) erhalten wurden, während Dipniktane zu Radikalkationen oxidiert wurden (**C** und **D**).^[24,25] Carben-substituierte Radikale wurden von Bertrand et al. untersucht.^[26–29] Erst kürzlich wurde von Grützmaier et al. über die Herstellung der Carben-substituierten P_3 - und $PAsP$ -Radikale (**E**) berichtet.^[30] Radikalspezies, die das Diphosphacyclobutan als zentrales Strukturmotiv aufweisen, wurden von Ito, Yoshifuji et al. untersucht,^[31,32] während Wang et al. cyclische Diphosphadiazane und Tetraphosphane oxidieren konnten (**G**, **H**).^[33]

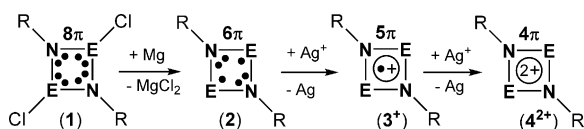
Kürzlich berichtete unsere Gruppe über verschiedene offenschalige Gruppe-15-Singulett-Biradikaloide (**2**), die durch die Reduktion entsprechender Dichlordipniktadiazane

[*] Prof. Dr. A. Brückner, J. B. Priebe, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
A. Hinz, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/11-1) und der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) für finanzielle Unterstützung sowie M.Sc. Jonas Bresien für das Einrichten und Warten der Gaussian- und NBO-Programme auf dem Cluster-Computer.



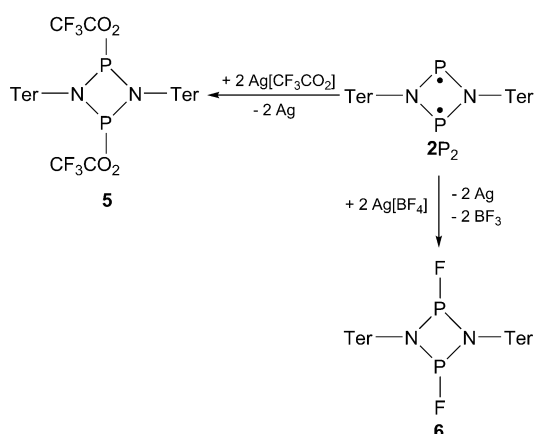
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502054> zu finden.



Schema 2. Allgemeine Synthese der Radikalkationen (3^+) ausgehend von **1** ($E = P, As$). Um das Radikalkation 3^+ isolieren zu können, müssen schwach koordinierende Anionen als Gegenionen eingesetzt werden.

(1) hergestellt wurden (Schema 2).^[34–36] Bereits in den Massenspektren der Biradikaloide $[P(\mu\text{-N}Ter)_2P]$ (**2P₂**), $[P(\mu\text{-N}Ter)_2As]$ (**2PAs**) und $[As(\mu\text{-N}Ter)_2As]$ (**2As₂**) wurde das Molekülkation (3^+) mit überraschend hoher Intensität beobachtet werden (m/z 716, 760, 804), was zu der Idee führte, durch selektive Oxidation der Dipniktadiazan-1,3-diyle (**2**) zu den Radikalkationen 3^+ zu gelangen (Schema 2).

Die Oxidation der Biradikaloide **2** mit typischen Oxidationsmitteln wie $[Ph_3C]^+$ oder Ag^+ funktioniert hervorragend. Dabei ist die Wahl des Anions in Hinblick auf Größe und Basizität entscheidend für die Bildung von Radikalkationen. Wenn das Anion zu klein und zu basisch ist, wird es einfach unter Bildung einer polar-kovalenten Bindung an das schwere Pniktogen gebunden (Schema 3). Zum Beispiel wird beim



Schema 3. Synthese von **5** und **6** ausgehend von **1P₂** mit Silbersalzen als Oxidationsmittel.

Einsatz von Silbertrifluoracetat, $Ag[CF_3CO_2]$, $[(CF_3CO_2)P(\mu\text{-N}Ter)_2P(CF_3CO_2)]$ (**5**) bei der Reaktion mit $[P(\mu\text{-N}Ter)_2P]$ (**2P₂**) gebildet. Ebenso wird bei der Umsetzung von **2P₂** mit $Ag[BF_4]$ das Anion in BF_3 und F^- zersetzt, das dann das transiente Radikalkation $3P_2^+$ angreift und so zur Bildung des Difluordiphosphadiazans führt (**6**, siehe Hintergrundinformationen).^[37,38] Da die Bildung eines cyclischen Dipniktadiazans nicht erwünscht war, wurde ein sterisch anspruchsvolleres, schwach koordinierendes Anion, das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, eingesetzt. Die Reaktion von **2** mit $[AgL_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (L = Lösungsmittel = Diethylether, Toluol, *m*-Xylol) wurde in Diethylether oder Fluorbenzol durchgeführt. In beiden Fällen wurde elementares Silber gebildet, das abfiltriert werden konnte. ^{31}P -NMR-Experimente belegten die Bildung des Radikalkations 3^+ , da die Singulett-

Resonanzen der Biradikaloide **2P₂** (276.4 ppm) und **2PAs** (269.9 ppm) verschwanden und die Spektren kein Signal enthielten. Nach dem Einengen des Filtrats konnten Einkristalle von $3^+[B(C_6F_5)_4]^-$ mit den Kationen $3P_2^{2+}$, $3PAs^{2+}$ und $3As_2^{2+}$ (Schema 2) erhalten und vollständig charakterisiert werden. Interessanterweise schlugen Versuche, ein hypothetisches Dikation 4^{2+} durch den Einsatz von zwei Äquivalenten des Silbersalzes zu generieren, fehl, führten aber zur Bildung des Doppelsalzes $3^+[B(C_6F_5)_4]^- \cdot [Ag(Et_2O)_4]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$, in dem das überschüssige Oxidationsmittel mit dem Salz des Radikalkations kokristallisierte. Ähnliche Mischkristalle wurden erhalten, wenn Verunreinigungen wie $[Li(Et_2O)_3][B(C_6F_5)_4]$ im Silbersalz vorhanden waren. Darüber hinaus führen Chlorid-Verunreinigungen zur Bildung eines Doppelsalzes wie $[Ter_2N_2E^1E^2][B(C_6F_5)_4]_x \cdot [Ter_2N_2E^1E^2Cl][B(C_6F_5)_4]_{1-x}$ ($E = P, As$). Die orangen ($3P_2^{2+}$) bzw. roten ($3PAs^{2+}$, $3As_2^{2+}$) Kristalle von $3^+[B(C_6F_5)_4]^-$ entfärben sich rasch bei Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff. Die Verbindungen $3^+[B(C_6F_5)_4]^-$ können in beliebigen Mengen mit Ausbeuten von mehr als 65 % hergestellt werden. Sie sind thermisch bis über 220 °C stabil und zersetzen sich ohne zu schmelzen ($T_{Zers.}$: **3P₂⁺** 226 °C, **3PAs⁺** 234 °C und **3As₂⁺** 257 °C).

Alle drei Salze $3^+[B(C_6F_5)_4]^-$ kristallisieren isotyp aus Diethylether in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus (Abbildung 1). Das zentrale Strukturmotiv ist der planare viergliedrige N_2E_2 -Ring mit E-N-Abständen, die auf einen geringen Doppelbindungscharakter hinweisen (Tabelle 1, vgl.

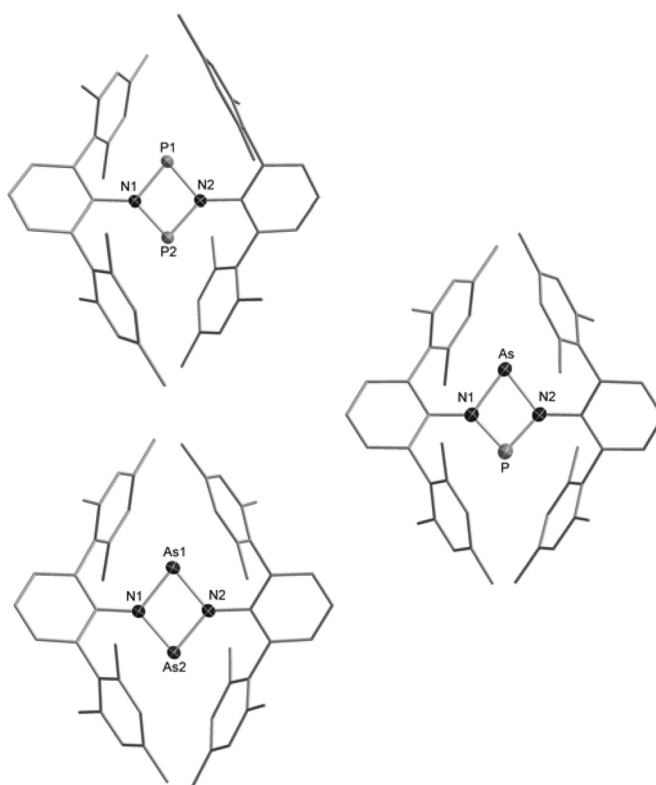


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3P₂⁺** (oben), **3PAs⁺** (mittig) und **3As₂⁺** (unten) bei 173 K. Thermische Auslenkungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 1: Ausgewählte spektroskopische und strukturelle Daten der Radikalverbindungen (Bindungslängen in Å, Winkel in °).

	$3P_2^{+\bullet}$	$3PA_s^{+\bullet}$	$3As_2^{+\bullet}$
λ_{\max} [nm] ^[a]	471, 372	462, 375	534, 408
$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	226	234	257
P-N ^[b]	1.714	1.716	—
As-N ^[b]	—	1.854	1.853
N-P-N	81.5 ^[b]	83.9	—
N-As-N	—	76.5	78.8 ^[b]
E-N-E ^[b]	98.5	99.8	101.2
E...E	2.597	2.758	2.863

[a] UV/Vis-Spektren wurden in Diethylether aufgenommen. [b] Mittelwerte.

$\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-N}) = 1.92$ Å). Die transannularen E...E-Abstände sind deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P}\cdots\text{P}) = 3.60$, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{As}\cdots\text{As}) = 3.70$ Å), aber länger als die Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-P}) = 2.22$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-As}) = 2.42$ Å). Die Strukturparameter bleiben bei der Ein-Elektronen-Oxidation nahezu unverändert (Tabelle 1). Der Vergleich der Strukturdaten von **2** mit denen von $3^{+\bullet}$ zeigt lediglich leicht verkürzte transannulare Abstände (Radikalkationen $3^{+\bullet}$: P-P 2.5975(6), P-As 2.758(6) und As-As 2.8632(3) Å; vgl. Singulett-Biradikaloide **2**: E = P-P 2.6186(8), P-As 2.790(2) und As-As 2.8839(4) Å), die konsistent mit einer zunehmenden transannular bindenden Wechselwirkung sind.^[34–36]

Die drei Radikalkationen weisen intensive Farben auf. $3P_2^{+\bullet}$ ist orange mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 471$ nm. Die As-haltigen Radikale erscheinen fast schwarz durch ihre sehr starke Absorption, die Maxima bei 462 nm ($3PA_s^{+\bullet}$) und 534 nm ($4As_2^{+\bullet}$) aufweist. Verglichen mit den entsprechenden Biradikaloiden sind alle Absorptionsbanden hypsochrom verschoben (λ_{\max} : $2P_2$ 492, $2PA_s$ 550 und $2As_2$ 560 nm). Die UV/Vis-Spektren zeigen laut TD-DFT-Rechnungen hauptsächlich π - π^* -Übergänge in das transannular bindende Orbital.

Die X-Band-EPR-Spektren der Verbindungen $3^{+\bullet}$ besitzen charakteristische Signale für jedes der drei Radikalkationen (Abbildung 2). Bei Raumtemperatur wird für $3P_2^{+\bullet}$ bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ ein Hyperfeinstruktur-Triplett (hfs-Triplett) durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei ^{31}P -Kernen ($I = 1/2$, $A_{\text{iso}} = 55$ G) beobachtet, das zudem zusätzliche hfs-Aufspaltung durch zwei ^{14}N -Kerne ($I = 1$, $A_{\text{iso}} = 1.7$ G) aufweist. Im Gegensatz dazu ist die hfs für $3PA_s^{+\bullet}$ und $3As_2^{+\bullet}$ nur schlecht aufgelöst (Abbildung 2). In gefrorener Lösung bei 100 K wurden stark anisotrope EPR-Spektren aufgenommen (Abbildung 2, rechts). Das Spektrum von $3P_2^{+\bullet}$ zeigt deutlich unterschiedliche hfs-Kopplungskonstanten: Während A_{xx} und A_{yy} nicht aufgelöst sind, beträgt A_{zz} 190 bzw. 170 G. Die g -Werte liegen im typischen Bereich von Nichtmetall-Radikalen (2.013, 2.003, 1.992).^[1] Die Verhältnisse von isotropen und anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten erlauben eine Abschätzung der Verteilung des Elektrons in p- und s-Orbitalen,^[39] die 0.46e bzw. 0.01e pro P-Atom beträgt, sodass beinahe die gesamte zu erwartende Spindichte mit 0.94e auf den beiden P-Atomen liegt. Sowohl die Größe der Hyperfeinkopplungskonstanten als auch ihre

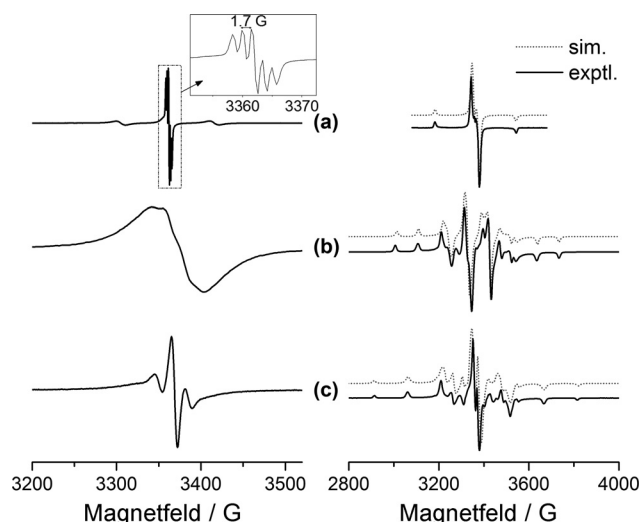


Abbildung 2. Links: EPR-Spektren von a) $3P_2^{+\bullet}$, b) $3PA_s^{+\bullet}$ und c) $3As_2^{+\bullet}$ in Fluorbenzol-Lösung; rechts: EPR-Spektren in gefrorener Lösung.

Anisotropie sind sehr ähnlich zu den von Grützmacher et al. für **E** ermittelten Werte (Schema 1, $E = \text{P}$, $A_{xx} = -3.3$ G, $A_{yy} = -6.0$ G, $A_{zz} = 180$ G).^[30] Für $3As_2^{+\bullet}$ zeigt das Tieftemperatur-EPR-Spektrum ebenfalls ein stark anisotropes Signal. Durch zwei inäquivalente ^{75}As -Kerne ($I = 3/2$) wird ein Pseudo-Septett für jede Hauptrichtung beobachtet. Die hfs-Konstanten zeigen für beide As-Atome starke Anisotropie (As1: $A_{zz} = 155$, $A_{yy} = 82.1$, $A_{xx} = 38.3$; As2: $A_{zz} = 147$, $A_{yy} = 36.2$, $A_{xx} = 30.6$ G). Die g -Werte sind über einen geringen Bereich verteilt und kleiner als 2 (1.999, 1.993, 1.992). Die hfs-Konstanten stimmen wiederum gut mit den von Grützmacher et al. für Verbindung **E** beobachteten überein (Schema 1, $E = \text{As}$, $A_{xx} = -43$ G, $A_{yy} = -50$ G, $A_{zz} = 156$ G).^[30] Die Abschätzung von s- und p-Orbital-Spindichte an den As-Kernen liefert 0.02e und 0.34e, sodass die Gesamtspindichte auf beiden As-Atomen 0.72e beträgt.

Im Fall von $3PA_s^{+\bullet}$ ist das EPR-Spektrum am interessantesten, da Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung zwischen den unterschiedlichen Radikalzentren des vormaligen offenschaligen Singulett-Biradikaloids gezogen werden können. Die Kopplung des Elektrons zu ^{75}As ist stärker und isotroper als die zu ^{31}P (As: $A_{xx} = 99.9$, $A_{yy} = 208.1$, $A_{zz} = 71.8$ G; P: $A_{xx} = 1.0$, $A_{yy} = 96.0$, $A_{zz} = 7.4$ G). Die Abschätzung der Spindichteverteilung liefert 0.01e bzw. 0.28e für s(P)- und p(P)- und 0.02e bzw. 0.36e für s(As)- und p(As)-Atomorbitale. Somit beträgt die Gesamtspindichte auf P und As 0.76e. Daraus kann geschlossen werden, dass 1) die Spindichte stärker am As- als am P-Atom lokalisiert ist und dass 2) die s-Atomorbitale von ^{75}As einen größeren Einfluss als die von ^{31}P besitzen. Diese experimentellen Befunde können durch die Analyse der elektronischen Struktur mithilfe von DFT-Rechnungen auf dem M062X-Niveau für die Modellverbindungen $[\text{E}(\mu\text{-NPh})_2\text{E}]^{+\bullet}$ (Terphenyl ersetzt durch Phenyl) begründet werden. Das Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO von **2** ändert die Gestalt des Molekülorbitals nicht, sodass das SOMO von $3^{+\bullet}$ noch immer hauptsächlich transannular E-E-antibindenden π -Charakter trägt (Abbildung 3, links). Darüber hinaus existiert ein zweifach besetztes, tief-

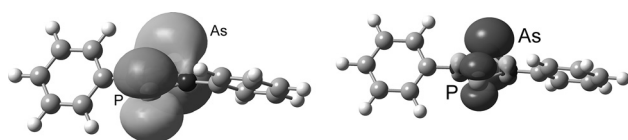


Abbildung 3. SOMO (links) und Spindichteverteilung in 3PAst^+ (rechts, Mesitylgruppen nicht dargestellt).

Tabelle 2: Berechnete Daten^[a,b] für 3P_2^{+} , 3PAst^+ und 3As_2^{+} (Modell mit Phenyl-Substituenten).

	3P_2^{+}	$3\text{PAst}^{+[\text{c}]}$	3As_2^{+}
MSD E1	0.60	0.35 ^[c]	0.64
MSD E2	0.60	0.84 ^[c]	0.64
MSD N	−0.09	−0.08	−0.13
NSD E1	0.58	0.33 ^[c]	0.62
NSD E2	0.58	0.81 ^[c]	0.62
NSD N	−0.07	−0.06	−0.10
q(E1)	1.30	1.36 ^[c]	1.36
q(E2)	1.30	1.28 ^[c]	1.36
q(N)	−1.10	−1.10	−1.13
q(N)	−1.10	−1.10	−1.13
Ringladung	0.40	0.44	0.45
BO(E-E)	0.33	0.16	0.31

[a] MSD = Mulliken-Spindichte, NSD = Natürliche Spindichte. [b] NBO-Ladungen q in e . [c] $E^1 = \text{P}$, $E^2 = \text{As}$.

liegendes, vollständig bindendes π -MO mit transannular E-E-bindendem Charakter. Daher verbleibt nach Entfernen eines Elektrons aus dem vorrangig π^* -artigen Orbital (HOMO) eine Ein-Elektronen- π -Bindung, und die Spindichte ist hauptsächlich auf den beiden schweren Pniktogenen lokalisiert (Abbildung 3, Tabelle 2). Dies steht im Einklang mit den aus den EPR-Spektren vorgenommenen Abschätzungen der Spindichtelokalisation. Interessanterweise beträgt die Mulliken-Spindichte in 3PAst^+ in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten 70.6% für das As- und 29.4% für das P-Atom (Abbildung 3). Konsistent mit diesen MO-Daten zeigen NBO/NRT-Rechnungen ebenfalls stark lokalisierte Spindichten an beiden Pniktogenatomen (Tabelle 2), wie auch deutliche transannulare π -bindende Wechselwirkungen (transannulare π -Bindungsordnung: 3P_2^{+} : 0.33, 3PAst^+ 0.16 und 3As_2^{+} 0.31) ohne unterliegende σ -Bindung. Frenking et al. beschrieben eine transannulare Zwei-Elektronen-Bindung in $\text{Ge}_2[\text{Ga}(\text{DDP})_2]$ (DDP = $\text{HC}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2$), die ebenfalls ein Beispiel einer ungewöhnlichen π -Bindung zwischen zwei Atomen von (schwereren) Hauptgruppenelementen, die ohne zusätzliche σ -Bindung existiert, darstellt.^[40] Darüber hinaus muss auch Delokalisation der freien Elektronenpaare der N-Atome in 3^{+} berücksichtigt werden, wie in Abbildung 4 dargestellt ist.

Zusammenfassend konnten neue stabile heterocyclische Radikalkationen mit P- und As-Atomen oder sogar beiden in einer Verbindung durch die Oxidation von Dipniktadiazandiolen synthetisiert werden. Im Unterschied zu den zuvor bekannten Radikalen mit viergliedrigem Ring wie etwa **F**, **G** und **H** liegt die Spindichte in 3^{+} nahezu ausschließlich auf den schweren Pniktogenen des zentralen Heterocyclus, den vormaligen Radikalzentren der Singulett-Bi-

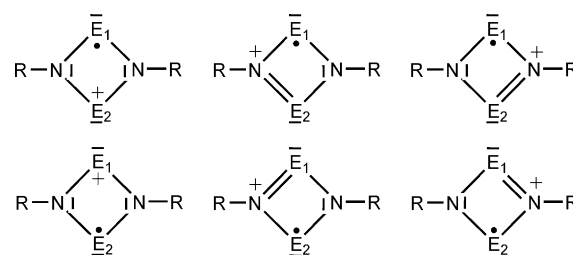


Abbildung 4. Lewis-Darstellungen des Radikals 3E^+ .

radikaloide. Eine transannular bindende Ein-Elektronen-Wechselwirkung kann diskutiert werden. Durch die hohe Temperaturstabilität und leichte Zugänglichkeit der Radikalkationen ist ihre Einsatzmöglichkeit zur Aktivierung kleiner Moleküle zu erwarten.

Stichwörter: Arsen · Gruppe-15-Elemente · Oxidationen · Phosphor · Radikalkationen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7426–7430
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7534–7538

- [1] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–810.
- [2] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
- [3] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5557–5561.
- [4] M.-A. Tehfe, S. Schweizer, A.-C. Chany, C. Ysacco, J.-L. Clément, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, M. Neuburger, T. Tschamber, N. Blanchard, J. Lalevée, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5054–5063.
- [5] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.
- [6] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360–7363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.
- [7] Y. Li, K. C. Mondal, P. P. Samuel, H. Zhu, C. M. Orben, S. Panneerselvam, B. Dittrich, B. Schwederski, W. Kaim, T. Mondal, D. Koley, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4168–4172; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4252–4256.
- [8] J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766–18769.
- [9] X. Zheng, X. Wang, Y. Qiu, Y. Li, C. Zhou, Y. Sui, Y. Li, J. Ma, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14912–14915.
- [10] A. Armstrong, T. Chivers, M. Parvez, R. T. Boeré, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 502–505; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 508–511.
- [11] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3111–3114; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3171–3174.
- [12] K. Taira, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9342–9348.
- [13] H. Maruyama, H. Nakano, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1324–1328; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1348–1352.
- [14] O. Mallow, M. A. Khanfar, M. Malischewski, P. Finke, M. Hesse, E. Lork, T. Augenstein, F. Breher, J. R. Harmer, N. V. Vasilieva, A. Zibarev, A. S. Bogomyakov, K. Seppelt, J. Beckmann, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 497–504.
- [15] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654–6661.

- [16] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501.
- [17] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968–12971.
- [18] N. A. Gi, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, N. Giffin, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837–11850.
- [19] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989–3994.
- [20] S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11172–11176; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11354–11358.
- [21] J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11205–11215.
- [22] X. Pan, Y. Su, X. Chen, Y. Zhao, Y. Li, J. Zuo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5561–5564.
- [23] X. Pan, X. Wang, Y. Zhao, Y. Sui, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9834–9837.
- [24] T. Sasamori, E. Mieda, N. Nagahora, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12582–12588.
- [25] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2486–2488.
- [26] O. Back, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 369–373.
- [27] R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069.
- [28] O. Back, B. Donnadiou, M. von Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858.
- [29] O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263.
- [30] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545.
- [31] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Kononova, L. D. Kispert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4341–4345; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4447–4451.
- [32] M. Yoshifuji, A. J. Arduengo III, T. A. Kononova, L. D. Kispert, M. Kikuchi, S. Ito, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 1136–1137.
- [33] Y. Su, X. Zheng, X. Wang, X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6251–6254.
- [34] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [35] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [36] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 668–672; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 678–682.
- [37] J. F. Nixon, B. Wilkins, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 649.
- [38] R. Keat, D. S. Rycroft, E. Niecke, H. Schäfer, H. Zorn, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1665.
- [39] J. Morton, K. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [40] A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450–454; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468–472.

Eingegangen am 4. März 2015

Online veröffentlicht am 8. Mai 2015