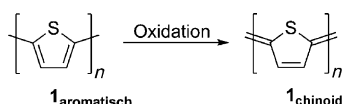


Mehrfache Reduktion von 2,5-Bis(borolyl)thiophen: Isolierung eines negativen Bipolarons durch Komproportionierung**

Holger Braunschweig,* Vladimir Dyakonov, Bernd Engels,* Zarah Falk, Christian Hörl, Johannes H. Klein, Thomas Kramer, Hannes Kraus, Ivo Krummenacher, Christoph Lambert und Christof Walter

Organische halbleitende Oligo- und Polymere auf Basis π -konjugierter aromatischer Heterocyclen wie Thiophen haben sich aufgrund ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften als höchst interessante Materialien erwiesen.^[1] Es ist bekannt, dass durch chemische oder elektrochemische Dotierung charakteristische strukturelle Veränderungen im Polymerrückgrat dieser Systeme induziert werden können, welche die elektrische Leitfähigkeit erhöhen (Schema 1), z. B. der Wandel von einem aromatischen (**1**_{aromatisch}) zu einem chinoiden (**1**_{chinoid}) Strukturmotiv.^[2]



Schema 1. Strukturelle Veränderung in Oligothiophenen durch Oxidation.

Von großem Interesse sind die Details solcher Modifikationen ausgedehnter π -Bindungssysteme durch Redoxprozesse, da diese Veränderungen direkten Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften haben. Intensive theoretische und experimentelle Untersuchungen an zumeist wohldefinierten Modellsystemen haben zu einem guten Verständnis des Ladungstransfermechanismus geführt, wobei Polarone und Bipolarone – geladene Systeme, die durch Ein- bzw. Zwei-Elektronen-Oxidation/Reduktion erzeugt werden – die entscheidende Rolle spielen.^[3] Während zahlreiche Berichte über positive Bipolarone, erzeugt durch Zwei-Elektronen-Oxidation von konjugierten Molekülen (z. B.

Oligothiophene, Oligoaniline) detaillierte Informationen über die strukturellen Konsequenzen der zusätzlichen Ladungen liefern, finden sich nur wenige Mitteilungen über die entsprechenden Dianionen.^[3c,g,n,p,q,s]

Inspiziert durch die Arbeiten über Bis(triarylamin)dikationen, die als positive Bipolarone beschrieben werden, haben wir den Versuch unternommen, ein isoelektronisches Analogon durch Zwei-Elektronen-Reduktion eines mit stark Lewis-sauren, antiaromatischen Borolylgruppen substituierten Thiophens herzustellen.^[3j,m,o,p,4] Die Molekülorbitale von vergleichbaren Diborol-substituierten Thiophenen zeigen, dass von einem eindeutig chinoiden Strukturmotiv in der verbrückenden Thiopheneinheit ausgegangen werden kann, wenn das LUMO mit zwei Elektronen besetzt wird.^[5] Hier berichten wir über die Synthese und das Reduktionsverhalten von 2,5-Bis(borolyl)thiophen (**2**) und beschreiben die elektronischen und strukturellen Besonderheiten des negativen Bipolarons [**2**]²⁻.

Das Bis(borol) **2** wurde über eine Zinn-Bor-Austauschreaktion zwischen 2,5-Bis(dibromborolyl)thiophen und zwei Äquivalenten 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol erhalten. ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Entstehung von **2** anhand eines Signals bei 60.0 ppm, das im Vergleich zu dem Signal für 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**3**) bei $\delta = 65.4$ ppm eine Verschiebung zu tieferen Frequenzen aufweist, was auf den elektronenreicheren Thiophensubstituenten am Boratom zurückzuführen ist.^[6] Die Verbindung **2** wurde nach Umkristallisation aus Toluol als grünes Pulver in 61 % Ausbeute erhalten. Da Pentaarylborole normalerweise eine tiefblaue Farbe (**3**: $\lambda_{\text{max}} = 560$ nm; $\epsilon = 361$ L mol⁻¹ cm⁻¹) zeigen, ist die grüne Farbe von **2** verwunderlich.^[6] Die Erklärung dafür liefern zwei ausgeprägte Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 566$ nm ($\epsilon = 752$ L mol⁻¹ cm⁻¹) und $\lambda_{\text{max}} = 395$ nm ($\epsilon = 23900$ L mol⁻¹ cm⁻¹) im UV/Vis-Spektrum (siehe die Hintergrundinformationen). Interessanterweise findet sich in der Kristallstrukturanalyse von **2** eine annähernd coplanare Anordnung zwischen den beiden Borolringen und der Thiophenbrücke mit Torsionswinkeln von 10.4(1)° beziehungsweise 11.2(1)° (Abbildung 1). Einen ähnlichen Aufbau der fünfgliedrigen Ringe beobachtet man an Monoborolyl-substituierten Thiophen-, Furan- und Pyrrolverbindungen, der durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den antiaromatischen und aromatischen Ringen erklärbar ist.^[7]

Die Phenylgruppen der beiden Borolyleinheiten zeigen die typische propellerartige Anordnung, und das BC₄Ph₄-Gerüst weist Bindungslängen vergleichbar mit anderen neutralen Borolen auf.^[8] Auffälligerweise sind die Bindungen B1-C5 [1.532(4)], C6-C7 [1.395(4)] und C8-B2 [1.535(4)] we-

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Prof. Dr. B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, Dr. I. Krummenacher, Prof. Dr. C. Lambert, C. Walter

Institut für Chemie und Pharmazie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. V. Dyakonov, H. Kraus
Fakultät für Physik und Astronomie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 1221 durchgeführt. C.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Wir danken Dr. Charles Gould für magnetische Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306969> zu finden.

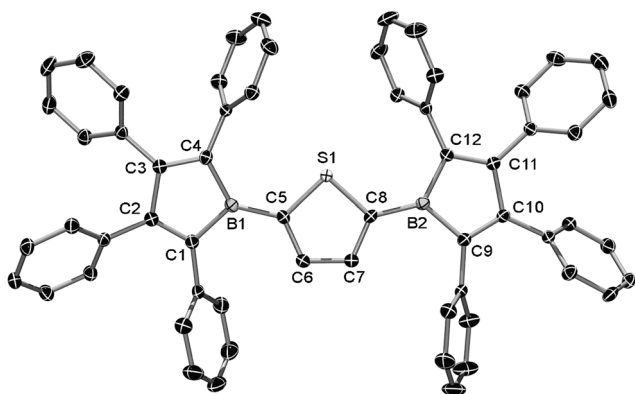


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**, bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, und die thermischen Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Siehe Tabelle 1 für ausgewählte Bindungslängen und Winkel.^[18]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°] für **2** und [CoCp*₂]₂[**2**].

Bindung	2	[CoCp* ₂] ₂ [2]
B1-C5	1.532(4)	1.523(4)
B2-C8	1.535(4)	1.509(4)
C5-C6	1.391(4)	1.417(3)
C6-C7	1.395(4)	1.374(3)
C7-C8	1.390(4)	1.411(3)
Torsionswinkel zwischen den Ebenen ^[a]		
B1/S1	10.4(1)	11.9(2)
B2/S1	11.2(1)	6.3(2)
B1/B2	15.0(1)	6.1(2)

[a] Ebene B1: B1-C1-C2-C3-C4; Ebene S1: S1-C5-C6-C7-C8; Ebene B2: B2-C9-C10-C11-C12.

sentlich kürzer als in bekannten 2,5-Diboryl-substituierten Thiophenen und liegen im Bereich zwischen B-C/C-C-Einfach- und Doppelbindungen (Tabelle 1).^[9] Entsprechend sind die Bindungen C5-C6 [1.391(4)] und C7-C8 [1.390(4)] länger als typische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (1.32 Å).^[10]

Diese Angleichung der Bindungslängen im Thiophenring und die nahezu coplanare Orientierung der fünfgliedrigen Ringsysteme deuten darauf hin, dass die stark Lewis-sauren Borolylgruppen Elektronendichte vom elektronenreichen Thiophenring abziehen. Diese Schlussfolgerung ist in Einklang mit berechneten Rotationsbarrieren für die Drehung eines Borolrings gegenüber dem Thiophenring anhand eines vereinfachten Modellsystems **2'**, in welchem die Phenylringe durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Die maximale Rotationsbarriere für die Auslenkung eines Borolrings aus der Coplanarität zu einer orthogonalen Konformation beträgt ca. 9 kcal mol⁻¹. Dieses Ergebnis deutet auf eine erhebliche Konjugation zwischen den beiden unterschiedlichen Ringsystemen im Neutralzustand hin (siehe die Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten).

Um die Redox Eigenschaften des Bis(borols) **2** zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen in THF durchgeführt, worin **2** als stabiles THF-Addukt vorliegt (siehe

die Hintergrundinformationen). Diese zeigen zwei ausgeprägte irreversible breite Reduktionswellen bei $E_{pc} = -2.53$ V und $E_{pc} = -3.08$ V für die Bildung des Dianions [**2**]²⁻ und des Tetraanions [**2**]⁴⁻. Etwas besser aufgelöste Reduktionsereignisse wurden durch „Square-Wave“-Voltammetrie erhalten; hier zeigt sich eine stufenweise Reduktion zum Dianion [**2**]²⁻ über eine radikalische, monoanionische Zwischenstufe. Diese Befunde legen ein gewisses Maß an Ladungsdelokalisierung zwischen den beiden Borolyleinheiten über die Thiophenbrücke nahe.^[11] Es ist wichtig anzumerken, dass, aufgrund der Bildung eines Lewis-Addukts mit THF, das erste Redoxpotential im Vergleich zu 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol ($E_{1/2} = -1.96$ V) erheblich niedriger ist.^[12]

Wegen dieser Ergebnisse waren wir speziell an der Isolierung und der elektronischen Struktur von [**2**]²⁻ interessiert, da hier formal zwei radikalische Borolylzentren über die Thiopheneinheit miteinander verbrückt sind. Abhängig von der Kopplung der ungepaarten Elektronen über die Thiophenbrücke, kann entweder eine geschlossenschalige oder offenschalige biradikalische Struktur erwartet werden. Vorherige Studien haben gezeigt, dass Decamethylcobaltocen ([CoCp*₂]; $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = -1.9$ V) neutrale Borole zu den entsprechenden Radikalanionen reduzieren kann.^[4b] Folglich versuchten wir, das Dianion [**2**]²⁻ auf demselben Weg zu gewinnen. Tatsächlich verlief die Zwei-Elektronen-Reduktion von **2** in Benzol mit zwei Äquivalenten [CoCp*₂] erfolgreich. Nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur wurden aus der Reaktionslösung analytisch reine schwarze Kristalle von [CoCp*₂]₂[**2**] in 31% Ausbeute erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt zwei Bis(borolyl)-substituierte Thiophenanionen und vier [CoCp*₂]-Kationen in der Elementarzelle (Abbildung 2). Die fünfgliedrigen Ringe von [**2**]²⁻ liegen annähernd in derselben Ebene mit geringfügig kleineren Torsionswinkeln im Vergleich zu **2**.

Die Torsionswinkel zwischen den beiden Borolylebenen und der Thiophenebene betragen 11.9(2)° bzw. 6.3(2)°, wobei

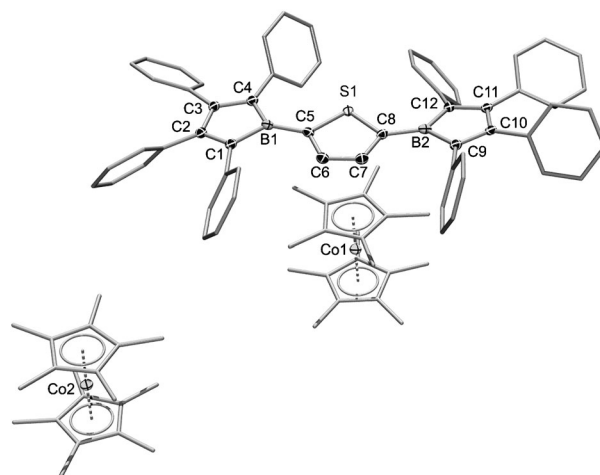


Abbildung 2. Molekülstruktur von [CoCp*₂]₂[**2**], bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, und die thermischen Ellipsoide zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Übersichtsgründen sind die Ellipsoide der Phenylringe und der Cp*-Gruppen nicht abgebildet. Siehe Tabelle 1 für ausgewählte Bindungslängen und Winkel.^[18]

die beiden Borolyleinheiten zueinander einen Torsionswinkel von $6.1(2)^\circ$ einschließen. Bemerkenswerterweise weisen die Bindungslängen im zentralen Thiophenring von $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{2}]$ auf ein chinoides Strukturmotiv hin, mit verlängerten Bindungen C5-C6 und C7-C8 und verkürzten Bindungen C6-C7, B1-C5 und B2-C8. Die Bindungslängenalternanz (BLA) zwischen Doppel- und Einfachbindungen im Thiophenring von $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{2}]$ (ca. 0.04 \AA) liegt unter dem Wert von 0.06 \AA für vollständig chinoide Thiophenderivate.^[13] Dennoch ist die BLA in $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{2}]$ deutlich ausgeprägter als beim vergleichbaren dikationischen Bis(triarylamino)-Bipolaron, das von Barlow und Mitarbeitern untersucht wurde (BLA ca. 0.02 \AA).^[3p]

Während $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{2}]$ als kristalliner Feststoff isoliert werden konnte, wurden weitere spektroskopische Untersuchungen aufgrund der Instabilität des Dianions in Lösung verhindert. Um die negativen Ladungen des Systems besser zu stabilisieren, versuchten wir, das Magnesiumsalz des Dianions durch die Reduktion mit Magnesiumanthracen ($\text{MgC}_{14}\text{H}_{10}$) herzustellen. Während die Synthese von $\text{Mg}[\mathbf{2}]$ erfolgreich verlief, entstehen bei der Reaktion Spuren des Monoanion-Salzes $\text{Mg}_{0.5}[\mathbf{2}]$ als Nebenprodukt, das durch ESR- und UV/Vis-Spektroskopie und eine unabhängige Synthese zweifelsfrei als ein delokalisiertes System charakterisiert werden konnte (siehe die Hintergrundinformationen).^[4c,d,f]

Wegen der Schwierigkeiten bei der sauberen Synthese des gewünschten Dianions $[\mathbf{2}]^{2-}$ führten wir ein Komproportionierungsexperiment zwischen dem neutralen Bis(borol) $\mathbf{2}$ und dem vollständig reduzierten aromatischen Tetraanion $[\mathbf{2}]^{4-}$ durch (Schema 2). Da die Reduktion von neutralen antiaromatischen Borolen zu den entsprechenden aromatischen Dianionen mit starken Reduktionsmitteln (Li, Na, K, KC_8) etabliert ist, synthetisierten wir $\text{K}_4[\mathbf{2}]$ durch Reduktion von $\mathbf{2}$ mit einem Überschuss an KC_8 .^[4h,12,14] $\text{K}_4[\mathbf{2}]$ ist in Lösung stabil, und die Charakterisierung durch Multikern-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie deutet auf lokalisierte Ladungsdich-

ten auf den Borolyrungen hin (siehe die Hintergrundinformationen). Die Zugabe einer THF-Lösung von $\text{K}_4[\mathbf{2}]$ mit einer äquimolaren Lösung von $\mathbf{2}$ führt zu einem unmittelbaren Farbumschlag nach dunkelgrün.

Ein intensives Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$ ($\epsilon = 40\,400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum (Abbildung 3) bestätigt die Entstehung des Dianions $[\mathbf{2}]^{2-}$, da starke Absorptionen im Nah-IR-Bereich charakteristisch für konjugierte chinoide Moleküle sind. Diese Daten

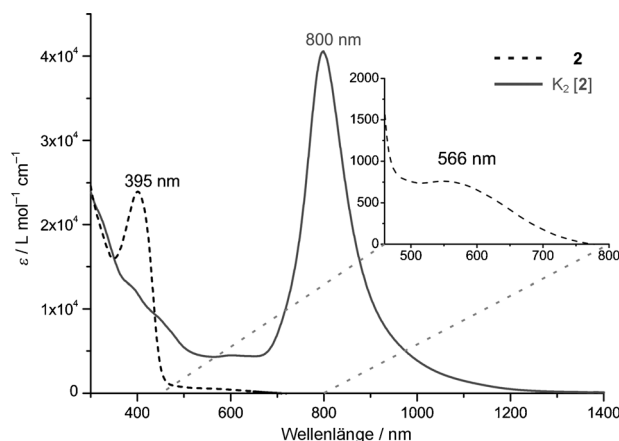


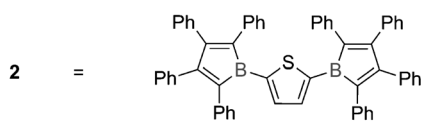
Abbildung 3. UV/Vis/NIR-Spektrum von $\mathbf{2}$ in CH_2Cl_2 bei einer Konzentration von $116 \mu\text{mol L}^{-1}$ und Bipolaron $\text{K}_2[\mathbf{2}]$ in THF bei einer Konzentration von $49.0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

korrelieren gut mit den spektroelektrochemischen Untersuchungen von Kaim et al. für ein 4,4'-Bis(dimesitylboryl)biphenyldianion, das eine Absorption bei 736 nm ($\epsilon = 67\,700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zeigt.^[3g] Das ^{11}B -NMR-Signal von $\text{K}_2[\mathbf{2}]$ erscheint bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29.5 \text{ ppm}$ und ist damit im Vergleich zu $\text{K}_4[\mathbf{2}]$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 26.1 \text{ ppm}$) leicht zu höheren Frequenzen und gegenüber dem neutralen Bis(borol) $\mathbf{2}$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 60.0$) stark zu tieferen Frequenzen verschoben. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Daten von $\mathbf{2}$, $\text{K}_2[\mathbf{2}]$ und $\text{K}_4[\mathbf{2}]$ belegt eindeutig, dass die Komproportionierungsreaktion ein sauberer und effizienter Syntheseweg für $\text{K}_2[\mathbf{2}]$ ist. Das Dianion-Salz, welches ein koordiniertes THF-Molekül enthält, wie durch Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektroskopie belegt werden konnte, wurde in analysenreiner Form als dunkelgrüner Feststoff isoliert (Ausbeute: 90 %).

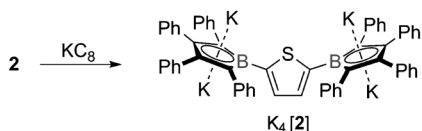
Zusätzlich konnten Einkristalle von $\text{K}_2[\mathbf{2}]$ gewonnen werden, wobei die Röntgenstrukturanalyse das erwartete chinoides Strukturmotiv in Übereinstimmung mit den strukturellen Daten für $[\text{CoCp}^*_2]_2[\mathbf{2}]$ (siehe die Hintergrundinformationen) bestätigt. Die Rotverschiebung im Absorptionsspektrum von 234 nm bei Wechsel vom neutralen $\mathbf{2}$ zum Dianion-Salz $\text{K}_2[\mathbf{2}]$ belegt die Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands, die durch die Redoxdotierung (Abbildung 3) induziert wird. Außerdem bestätigen magnetische Suszeptibilitätsmessungen bei Raumtemperatur mithilfe der Evans-Methode den diamagnetischen Charakter des Dianions.^[15]

Der zuvor diskutierte experimentelle Nachweis des Singulett-Grundzustands wurde durch CASPT2/aug-cc-pVDZ-

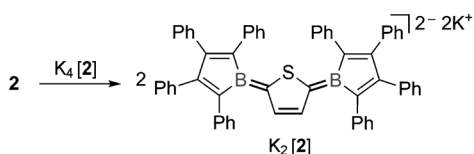
Neutrales Bis(borol)



Reduktion zum Tetraanion



Komproportionierung zum Dianion



Schema 2. Synthesemethoden für die Kalium-Verbindungen des Tetraanions, $\text{K}_4[\mathbf{2}]$, und des Bipolarons, $\text{K}_2[\mathbf{2}]$.

Rechnungen für ein Modellsystem $[2']^{2-}$ und durch B3LYP/ aug-cc-pVDZ-Rechnungen für $[2]^{2-}$ untersucht. Diese Rechnungen sagen einen vertikalen Singulett-Triplett-Abstand von 0.59 eV für $[2']^{2-}$ und 0.27 eV für $[2]^{2-}$ voraus (siehe die Hintergrundinformationen für Einzelheiten). Wegen des Schwefelatoms könnte eine erhebliche Singulett-Triplett-Mischung durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen auftreten. Wir nutzten daher die Elemente einer Spin-Bahn-Kopplungsmatrix, welche von Marian et al. für Thiophen untersucht wurden, für eine Abschätzung der Kopplungselemente von $[2]^{2-}$.^[16] Da nur eines der beiden einfach besetzten Molekülorbitale, die am Triplett-Zustand beteiligt sind einen eindeutigen Koeffizienten am Schwefelatom hat, wird für die Kopplung ein Wert unter 50 cm⁻¹ angenommen (siehe MO-Schema in den Hintergrundinformationen).^[17] Entsprechend ist der Anteil an Triplett-Beimischung vernachlässigbar (<0.05 %) und ein diamagnetischer Charakter für das Dianion wahrscheinlich. Eine [2,2]-CASSCF^[15]-Rechnung zeigt, dass sowohl die Besetzungszahlen des HOMO (1.65) und des LUMO (0.35) als auch die Gewichtung der zweifach angeregten Konfiguration (18 %) ein geschlossenschaliges System mit einem sehr schwachen biradikalischen Charakter favorisieren. Wenngleich eine orthogonale Anordnung der Borolringe die Ladungsabstoßung verringern würde, ist die Rotationsbarriere für das Modellsystem $[2']^{2-}$ im Singulett-Grundzustand höher als bei $2'$ (siehe die Hintergrundinformationen). Im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen sind auch die Rechnungen zu den angeregten Zuständen von $[2']^{2-}$ und $[2]^{2-}$, die eine intensive, stark rotverschobene Absorptionsbande vorhersagen (siehe die Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten).

Zusammenfassend haben wir das Reduktionsverhalten von 2,5-Bis(borolyl)thiophen (**2**), einem konjugierten Akzeptor- π -Akzeptor-System, im Detail beschrieben. Während eine Ein-Elektronen-Reduktion das Monoradikal $[2']^{\cdot-}$ erzeugt, wurde durch Zwei-Elektronen-Reduktion das diamagnetische Dianion $[2]^{2-}$ erhalten, welches im Festkörper ein chinoides Strukturmotiv für die Thiopheneinheit aufweist. Durch eine Komproportionierung zwischen **2** und dem Tetraanion-Salz $K_4[2]$ wurde das Dianion ebenfalls erfolgreich erhalten. Neben der strukturellen Charakterisierung mithilfe von Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie wurde die geschlossenschalige Konfiguration auch durch eine spezifische intensive Absorption im Nah-IR-Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 800$ nm) nachgewiesen. Die Ergebnisse von Rechnungen sprechen für den Singulett-Grundzustand und die Beschreibung des Dianions als negatives Bipolaron, wobei die beiden zusätzlichen Elektronen über die Thiophenbrücke spingepaart vorliegen.

Eingegangen am 8. August 2013

Online veröffentlicht am 9. Oktober 2013

Stichwörter: Bipolarone · Borole · Chinoide Strukturen · Konjugation · Thiophen

- Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–1276; c) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; d) D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; e) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923.
- [2] a) M. Garcia, L. Fomina, S. Fomine, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2515–2519; b) J. Casado, R. P. Ortiz, J. T. L. Navarete, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5672–5686; c) Z. B. Henson, K. Müllen, G. C. Bazan, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 699–704.
- [3] a) A. R. Bishop, D. K. Campell, K. Fesser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *77*, 253–264; b) J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *77*, 319–332; c) L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3955–3961; d) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223; e) Y. Shimoi, S. Abe, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 14781; f) A. J. W. Tol, *Synth. Met.* **1995**, *74*, 95–98; g) W. Kaim, S. Zališ, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3039–3042; h) A. J. W. Tol, *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 73–79; i) Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15644–15653; j) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781; k) J. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509–1522; l) C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434–8442; m) Y. Gao, C.-G. Liu, Y.-S. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5380–5384; n) M. Kozaki, Y. Yonezawa, K. Okada, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4535–4538; o) J. L. Brédas, V. M. Geskin, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 498; p) T. Nishinaga, A. Wakamiya, D. Yamazaki, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3163–3174; q) S. Zheng, S. Barlow, C. Risko, T. L. Kinnibrugh, V. N. Khrustalev, S. C. Jones, M. Y. Antipin, N. M. Tucker, T. V. Timofeeva, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1812–1827; r) S. Fratiloio, F. C. Grozema, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, S. P. Dudek, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5984–5993; s) T. J. Savenije, A. Sperlich, H. Kraus, O. Poluektov, M. Heeney, V. Dyakonov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16579.
- [4] a) W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 611–612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 615–616; b) P. P. Power, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236; c) W. Kaim, A. Schulz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863–1868; d) A. Lichtblau, W. Kaim, A. Schulz, T. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1497–1501; e) A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1957–1958; f) F. P. Gabbaï, J. D. Hoefelmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054–9055; g) W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zalis, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091; h) H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031–3034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [5] a) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305–316; b) T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714–9715; c) T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 283; d) Z. Yuan, J. C. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5–12.
- [6] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [7] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169–20177.
- [8] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [9] a) L. Weber, J. Kahlert, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1729–1734; b) L. Weber, V. Werner,

[1] a) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067; b) A. Mishra, C.-Q.

- M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339–1351.
- [10] F. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [11] Die Irreversibilität der Redoxwellen ist höchstwahrscheinlich durch die schnelle Zersetzung der elektrochemisch erzeugten Anionen in Lösung und der Dissoziation von THF zu erklären. Es konnten keine Verbesserungen der Cyclovoltammogramme durch einen Wechsel des Lösungsmittels (CH_2Cl_2) oder durch ein anderes Leitsalz mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ als Gegenion erreicht werden.
- [12] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9159–9162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978.
- [13] a) T. M. Pappenfus, J. D. Raff, J. Hukkanen, J. R. Burney, J. Casado, S. M. Drew, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6015–6024; b) F. Murakami, S. Sasaki, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2686–2688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2574–2576; c) J. Casado, T. M. Pappenfus, K. R. Mann, E. Orti, P. M. Viruela, B. Milián, V. Hernández, J. T. L. Navarreye, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 529.
- [14] a) H. Braunschweig, C. W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14292–14304; b) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501.
- [15] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [16] a) B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157; b) B. O. Roos, *J. Quantum Chem.* **1980**, *S14*, 175.
- [17] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 824–833.
- [18] CCDC-937544 (**2**) und -937545 ($[\text{CoCp}^*]_2[\text{2}]$) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.