

Bor-Radikalkationen durch Oxidation elektronenreicher Diborene**

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Thomas Kupfer,
Ivo Krummenacher und Alfredo Vargas

Professor Helmut Werner zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Herstellung eines Phosphan-stabilisierten Diborens, $\text{Et}_3\text{P} \cdot (\text{Mes})\text{B}=\text{B}(\text{Mes}) \cdot \text{PEt}_3$ (**4**), durch Reduktion von $\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$ mit KC_8 in Benzol ermöglichte erstmals eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der $\text{B}=\text{B}$ -Bindung im Vergleich mit dem kürzlich beschriebenen NHC-stabilisierten Diboren $\text{Ime} \cdot (\text{Dur})\text{B}=\text{B}(\text{Dur}) \cdot \text{Ime}$ (**1**). Ein entscheidendes Merkmal dieser Spezies ist die Gegenwart ungewöhnlich elektronenreicher Borzentren. Cyclovoltammetrie, UV/Vis-Spektroskopie und DFT-Rechnungen offenbarten eine starke Abhängigkeit der Reduktionspotentiale und Absorptionseigenschaften der $\text{B}=\text{B}$ -Bindung von der Lewis-Base. Demnach bedingt die stärkere σ -Donorfähigkeit und höhere Elektronegativität des NHC-Liganden ein energetisch höherliegendes HOMO, was **1** zu einem stärkeren neutralen Reduktionsmittel macht als **4** (**1**: $E_{1/2} = -1.55$ V; **4**: -1.05 V), sowie einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand in **1**, verbunden mit einer signifikanten Rotverschiebung der niederenergetischsten Absorptionsbande im Vergleich zu **4**. Wegen ihrer stark negativen Reduktionspotentiale können die Diborene **1** und **4** relativ einfach zu sehr seltenen Bor-zentrierten Radikalkationen oxidiert werden (**5** und **6**).

Die Forschung auf dem Gebiet der Hauptgruppenelementchemie konzentriert sich in letzter Zeit verstärkt auf die Realisierung homoatomarer Mehrfachbindungen ohne Beteiligung des Elements Kohlenstoff.^[1] Allerdings sind derartige Systeme in der Borchemie bisher sehr selten, was größtenteils auf den starken Elektronenmangel des Borkerns zurückzuführen ist. Infolgedessen verwundert es nicht, dass die ersten stabilen B-B-Mehrfachbindungssysteme durch Auffüllen der leeren B-B- π -Orbitale infolge einer Reduktion geeigneter Diborane(4) realisiert werden konnten, wobei einige wenige Radikalanionen oder Dianionen erhalten wurden (Abbildung 1).^[2] Zudem sollten theoretischen Studi-

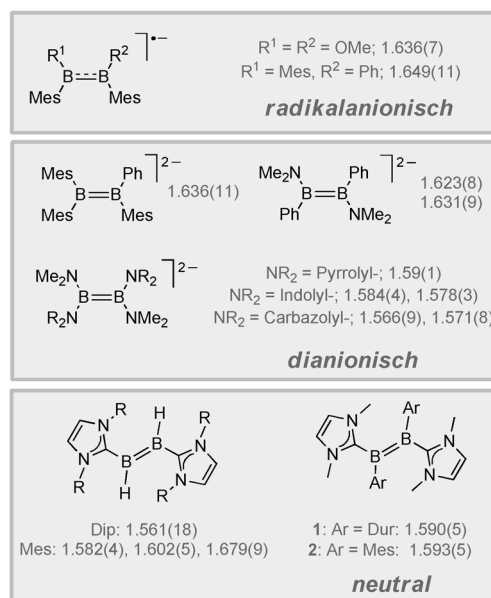


Abbildung 1. Bekannte B=B-Bindungssysteme mit röntgenographisch bestimmten B-B-Abständen [Å].

en zufolge auch neutrale B=B- und B≡B-Bindungssysteme eine gewisse Stabilität aufweisen.^[3] Die Isolierung einer derartigen Spezies war jedoch äußerst aufwändig und erforderte eine Stabilisierung der Borzentren durch Lewis-Basen. So gelang Robinson et al. die Isolierung des hochreaktiven Diborens $\text{H}=\text{B}=\text{B}=\text{H}$ in Form seines zweifachen Basenaddukts unter Verwendung N-heterocyclischer Carbenliganden (NHC-Liganden; Abbildung 1).^[4] Hierbei wurde $\text{NHC} \cdot (\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H}) \cdot \text{NHC}$ ($\text{NHC} = \text{IDip} = 1,3$ -Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden oder $\text{NHC} = \text{IMes} = 1,3$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) in verhältnismäßig geringen Ausbeuten durch Wasserstoffabstraktion aus dem Reaktionsmedium gebildet. Zudem war die reduktive Kupplung von $\text{NHC} \cdot \text{BBr}_3$ mit der Bildung von Nebenprodukten wie $\text{NHC} \cdot (\text{H})_2\text{B}-\text{B}(\text{H})_2 \cdot \text{NHC}$ verbunden. Aus diesem Grund haben wir vor kurzem einen verbesserten und breiteren Zugang zu neutralen, Basen-stabilisierten Diborenen entwickelt. Die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten am Borzentrum ermöglichte hier die Isolierung der stabilen Diborene $\text{Ime} \cdot (\text{R})\text{B}=\text{B}(\text{R}) \cdot \text{Ime}$ (**1**: $\text{R} = \text{Dur} = 2,3,5,6$ -Tetramethylphenyl; **2**: $\text{R} = \text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl; $\text{Ime} = 1,3$ -Dimethylimidazol-2-yliden) in hohen Ausbeuten durch Reduktion von $\text{Ime} \cdot \text{BRCI}_2$ (Abbildung 1).^[5] Erste Studien zur Reaktivität der B=B-Bindung ließen bereits

[*] Dr. P. Bissinger, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. A. Damme, Dr. T. Kupfer, Dr. I. Krummenacher
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

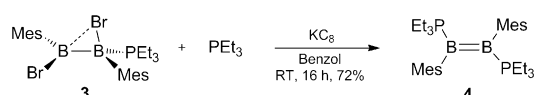
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201311110> zu finden.

auf deren Elektronenreichtum schließen, was durch die Olefin-artige Side-on-Koordination an AgCl belegt wurde.

Zudem wurden einige weitere, eher spezielle Strategien zur Verwirklichung von B-B-Mehrfachbindungssystemen in der Literatur beschrieben: a) Nachweis von OC-BB-CO in einer Argonmatrix nach Reaktion von Laser-verdampften Boratomen mit CO.^[6] b) Reduktion des NHC-stabilisierten Diborans IDip·(Br)₂B-B(Br)₂IDip, das bereits eine B-B-Einfachbindung aufweist: Hierdurch konnten sowohl das Diboren IDip·(Br)B=B(Br)IDip als auch das erste bei Raumtemperatur stabile Diborin IDip-BB-IDip hergestellt werden.^[7] c) Generierung der B=B-Bindung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls: In [(Et₃P)₂Pt{B₂(Dur)₂}] verbleibt das Diborenfragment am Metallzentrum, weshalb keine weiterführende Stabilisierung des B=B-Systems durch Lewis-Basen notwendig ist.^[8]

Die reduktive Kupplung von R₃P·BRCl₂ ist nicht zur Synthese von Diborenen geeignet. Außerdem wird der Zugang zu Phosphan-stabilisierten Diborenen dadurch erschwert, dass bisher keine zweifachen Phosphanaddukte von Diborane(4) bekannt sind. Es wurde vielmehr gezeigt, dass 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiborane(4) auch in Gegenwart eines Überschusses von Phosphan PR₃ lediglich 1:1-sp²-sp³-Diboranaddukte bilden.^[9] Hierbei wird in Abhängigkeit von der Sterik des Phosphans entweder die Bildung eines einfachen Addukts mit verbrückendem Halogen (Typ a) oder ein Umlagerungsprozess zu 1,1'-Diaryl-2,2'-dihalogendiboran(4)-Addukten (Typ b) bevorzugt beobachtet. Obgleich solche Diborane(4) kein weiteres Äquivalent Phosphan unter Bildung von R₃P·(R)₂B-B(R)₂·PR₃ zu koordinieren vermögen, eignen sich unserer Ansicht nach Spezies vom Typ a potenziell zur Realisierung neutraler Phosphan-stabilsierter Diborene.

Folglich wurde Et₃P·B₂Mes₂Br₂ (**3**) mit einem Überschuss KC₈ in Benzol in Gegenwart von PEt₃ reduziert (Schema 1),^[10] wodurch das Bisphosphan-stabilisierte Dibo-



Schema 1. Herstellung von **4**.

ren **4** als gelber Feststoff in 72% Ausbeute isoliert werden konnte. Das ¹¹B-NMR-Signal von **4** in C₆D₆ (δ = 16.3 ppm) liegt hierbei bei etwas höherem Feld als bei den analogen NHC-stabilisierten Systemen (zum Vergleich: **1**: δ = 24.7 ppm; **2**: δ = 24.1 ppm; IDip·(H)B=B(H)IDip: δ = 25.3 ppm).^[4a,5] Ein direkter Vergleich mit anderen dreifach koordinierten Boran-Phosphan-Addukten erweist sich hingegen wegen fehlender Beispiele in der Literatur als schwierig. Das PMe₃-Addukt des Borabenzols, (C₅H₅B)·PMe₃, kommt der Bindungssituation in **4** vermutlich noch am nächsten, was sich auch in seiner ähnlichen ¹¹B-NMR-Verschiebung widerspiegelt (δ = 20.8 ppm).^[11] Die Gegenwart einer B=B-Bindung geht indes eindeutig aus der Kristallstruktur von **4** hervor.^[12] Demnach nehmen die Boratome in **4** eine trigonal-planare Geometrie ein (Σ_B = 360°). Der B-B-

Abstand (1.579(3) Å) liegt in derselben Größenordnung wie bei den NHC-stabilisierten Diborenen IDip·(H)B=B(H)IDip (1.561(18) Å), **1** (1.590(5) Å) und **2** (1.593(5) Å).^[4a,5] Die Erhöhung der B-B-Bindungsordnung geht mit einer Verkürzung/Stärkung der B-P-Bindungen (**4**: 1.9179(15) Å) gegenüber der Ausgangsverbindung **3** (1.996(2) Å) einher.^[9] Vergleichbar kurze B-P-Bindungen wurden auch für (C₅H₅B)·PMe₃ beschrieben (1.900(8) Å).^[11]

Die Verfügbarkeit von zwei unterschiedlichen Diborensystemen (**1** und **4**) ermöglichte uns anschließend eine detailliertere Untersuchung ihrer elektronischen Struktur im Vergleich. Cyclovoltammetrische (CV-)Messungen in THF offenbarten einen einzigen reversiblen Oxidationsprozess für **4** bei -1.05 V, wohingegen für **1** zwei Oxidationsprozesse beobachtet werden. Hierbei erweist sich der Erste als reversibel (-1.55 V), während der Zweite irreversibel ist und bei einem Potential von -0.50 V zu Zersetzung führt.^[10,12] Diese stark negativen Reduktionspotentiale sind besonders für Borspezies bemerkenswert und verdeutlichen erneut den Elektronenreichtum des B=B-Bindungssystems.^[13] Es sollte zudem hervorgehoben werden, dass es sich hier um sehr seltene, Bor-zentrierte Radikalkationen handelt,^[14] von denen unserem Wissen nach nur ein weiteres Beispiel in der Literatur bekannt ist (Bertrand et al.).^[15] Auffällig ist hier auch der große Unterschied von 0.5 V zwischen den Reduktionspotentialen von **1** und **4**, wobei das NHC-substituierte Diboren **1** ein sehr viel stärkeres Reduktionsmittel als sein Phosphananalogon **4** ist. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass das HOMO von **1** energetisch signifikant höher liegt als das von **4**, wobei der Abstand durch CV auf 0.5 eV abgeschätzt werden kann.^[16] Dies wird klar durch die Ergebnisse von DFT-Rechnungen bestätigt, die einen Energieunterschied von 0.38 eV zwischen den HOMOs von **1** (-3.15 eV) und **4** aufzeigen (-3.53 eV, wie aus den Orbitaleigenwerten in Abbildung 2 hervorgeht). Abbildung 2 veranschaulicht

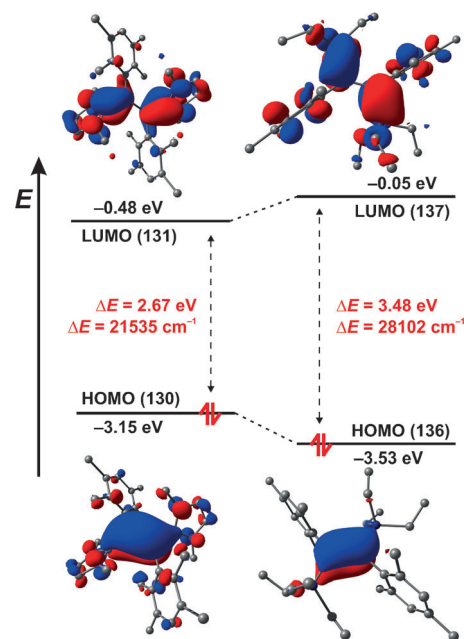
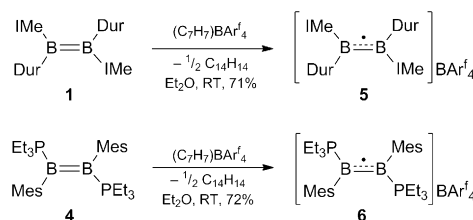


Abbildung 2. Grenzorbitale mit Eigenwerten der Diborene **1** (links) und **4** (rechts).

zudem, dass die HOMOs beider Diborene nahezu ausschließlich mit dem B-B- π -System assoziiert sind. Folglich gehen wir davon aus, dass vor allem die größere σ -Donorfähigkeit des NHC-Liganden gegenüber der von PEt_3 für die erhöhte Elektronendichte an der B=B-Bindung in **1** verantwortlich ist, was zu einer Erhöhung der Orbitalenergie des HOMO relativ zu dem von **4** führt.

Ein weiterer Unterschied in den elektronischen Strukturen von **1** und **4** ist aus den UV/Vis-Spektren in Et_2O ersichtlich.^[10,12] Wie bereits kürzlich beschrieben, zeigt das Diboren **1** drei Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 299, 463$ und 538 nm, die mithilfe von zeitabhängigen (TD-)DFT-Rechnungen hauptsächlich elektronischen Übergängen vom B-B- π -System in Ligand-zentrierte Molekülorbitale zugeordnet werden konnten ($\lambda_{\text{ber.}} = 320$ nm: HOMO-1 \rightarrow LUMO; $\lambda_{\text{ber.}} = 436$ nm: HOMO \rightarrow LUMO + 1; $\lambda_{\text{ber.}} = 519$ nm: HOMO \rightarrow LUMO).^[5] Im Unterschied dazu zeigt das Phosphan-stabilisierte Diboren **4** lediglich zwei breite Absorptionsbanden in seinem UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 366$ und 403 nm, wobei der niederenergetischste Übergang signifikant blauverschoben ist ($\Delta E = 6567 \text{ cm}^{-1}$). TD-DFT-Rechnungen zufolge sind diese Absorptionen weitaus komplizierter zu beschreiben und umfassen mehrere elektronische Anregungen, denen selbst je eine Reihe von Übergängen ausgehend vom B-B-zentrierten HOMO in unterschiedliche virtuelle Orbitale zuzuordnen sind. So bestehen die Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 366$ nm ($\lambda_{\text{ber.}} = 319, 346, 361$ nm) und $\lambda_{\text{max}} = 403$ nm ($\lambda_{\text{ber.}} = 401, 412, 423$ nm) beide aus jeweils drei unterschiedlichen Anregungen. Zu diesem Zeitpunkt kam für uns auch die Frage auf, warum der HOMO-LUMO-Abstand in **1** offensichtlich so viel kleiner ist als in **4**. Um diese Frage klären zu können, haben wir zuerst die Gestalt und Energien der beteiligten Molekülorbitale von **1** und **4** mit DFT-Methoden untersucht (Abbildung 2). In Übereinstimmung mit dem Experiment liefern auch die Rechnungen einen deutlich größeren HOMO-LUMO-Abstand für **4** (3.48 eV ; vgl. **1**: 2.67 eV). Hierbei liegt erneut (vgl. CV) das HOMO von **4** energetisch tiefer als das HOMO von **1** ($\Delta G = 0.38 \text{ eV}$), während das LUMO energetisch höher angesiedelt ist ($\Delta G = 0.43 \text{ eV}$). Zudem zeigen die Rechnungen, dass die HOMOs von **1** und **4** nahezu ausschließlich die bindenden B-B- π -Wechselwirkungen beschreiben, während die LUMOs hauptsächlich Ligand-zentriert sind. Folglich gehen wir davon aus, dass die großen Unterschiede bei der elektronischen Anregung auf zwei Effekte zurückzuführen sind: Der Gegenwart a) eines wegen der höheren σ -Donorfähigkeit des NHC-Liganden energiereicheren HOMO im Diboren **1** und b) eines energetisch höherliegenden Ligand-zentrierten LUMO in **4**, vermutlich als Folge der geringeren Elektronegativität von Phosphor (P gegenüber C).

Als nächstes versuchten wir, die während der CV-Messungen beobachteten Radikalkationen experimentell durch selektive Oxidation von **1** und **4** durch $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{BARf}_4$ ($\text{Ar}^f = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) zugänglich zu machen. Hierbei erschien $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{BARf}_4$ wegen seines relativ geringen Oxidationspotentials ein geeignetes Oxidationsmittel zu sein, das mit $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ zum Einen ein leicht zu entfernendes Nebenprodukt bildet und zum Anderen ein schwach koordinierendes Anion liefert, das die Stabilität und Löslichkeit der Radikalkationen erhöhen sollte. Es zeigte sich, dass die Umsetzungen von **1** und **4**



Schema 2. Synthese der Radikalkationen **5** und **6**.

mit $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{BARf}_4$ in Et_2O spontan bei Raumtemperatur unter Bildung der Radikalkationen **5** und **6** ablaufen, die in Form lilafarbener (**5**: 71 %) bzw. grüner Feststoffe (**6**: 72 %) isoliert werden konnten (Schema 2).^[10] Entfernen eines Elektrons aus den bindenden B-B- π -Orbitalen führt hierbei zu einer geringeren formalen Bindungsordnung von 1.5 in den Radikalkationen **5** und **6**, was auch aus deren Kristallstrukturen hervorgeht.^[10,12] Demnach sind die B-B-Abstände in **5** ($1.636(4) \text{ \AA}$) und **6** ($1.631(6) \text{ \AA}$) gegenüber denen der Diborenvorstufen (**1**: $1.590(5) \text{ \AA}$; **4**: $1.579(3) \text{ \AA}$) merklich vergrößert, wohingegen die Planarität der Borzentren durch die Verringerung der Bindungsordnung unbeeinflusst bleibt (**5**: $\Sigma_{\text{B1}} = 359.85^\circ$, $\Sigma_{\text{B2}} = 360.01^\circ$; **6**: $\Sigma_{\text{B1}} = 359.85^\circ$, $\Sigma_{\text{B2}} = 360.01^\circ$).^[5]

Die Continuous-Wave-X-Band-EPR-Spektren der Radikalkationen in Diethylether sind selbst bei geringen Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze nur relativ schlecht aufgelöst. Während das Radikal **5** lediglich eine einzige breite Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.0027$ zeigt, wird im Spektrum von **6** wegen der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten Phosphoratomen ein 1:2:1-Triplett beobachtet ($g_{\text{iso}} = 2.0024$; $A(^{31}\text{P}) = 21 \text{ G}$; Abbildung 3). In beiden Fällen

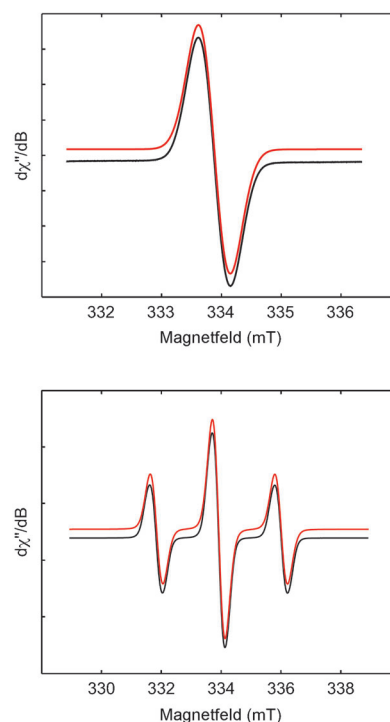


Abbildung 3. Experimentell bestimmte (schwarz) und simulierte (rot) X-Band(9.38 GHz)-EPR-Spektren von **5** (oben) und **6** (unten) in Et_2O .

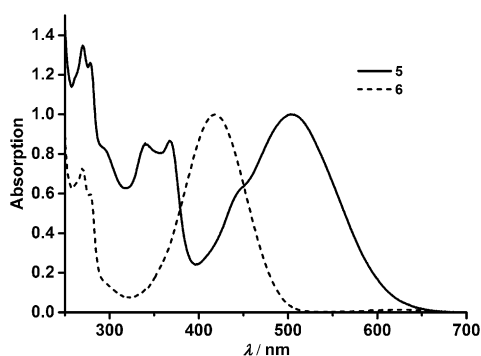


Abbildung 4. UV/Vis-Spektren der Radikalkationen **5** und **6** in Et₂O.

kann keine Bor-Hyperfeinkopplung nachgewiesen werden (<1 G; angenähert aus den EPR-Linienbreiten), was auf einen eher geringen Anteil an ungepaarter Spindichte an den Borzentren schließen lässt.

Die elektronische Struktur der Radikalkationen **5** und **6** wurde zudem erneut UV/Vis-spektroskopisch (Et₂O; Abbildung 4) und mit TD-DFT-Rechnungen untersucht.^[10] Die Ergebnisse dieser Studien decken sich mit denen für die neutralen Diborene **1** und **4**. So beeinflusst die Einelektronenoxidation von **1** und **4** nicht die Gestalt der Molekülorbitale, und die SOMOs von **5** und **6** weisen immer noch ausschließlich B-B- π -Bindungscharakter auf.^[12] Das UV/Vis-Spektrum des NHC-substituierten Radikalkations **5** lässt sieben Absorptionsbanden zwischen $\lambda_{\text{max}} = 270$ und 503 nm erkennen, wobei die Hauptabsorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 340/367$ nm und 445/503 nm lokalisiert sind. Die DFT-Rechnungen geben diese Befunde sehr gut wieder, und es werden elektronische Anregungen bei $\lambda_{\text{ber.}} = 509$ und 468 nm gefunden, die mit den Übergängen SOMO(α) \rightarrow LUMO(α)/HOMO-1(β) \rightarrow SOMO(β) bzw. HOMO-4(β) \rightarrow SOMO(β) verbunden sind. Die Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{ber.}} = 362$ nm ist hingegen weitaus komplexer. Hieran sind 19 verschiedene elektronische Übergänge beteiligt, wobei SOMO(α) \rightarrow LUMO+1(α) und HOMO-3(α) \rightarrow LUMO(α) die Hauptkomponenten darstellen. Im Unterschied hierzu ist das UV/Vis-Spektrum von **6** verhältnismäßig einfach und zeigt nur eine einzige, breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 419$ nm, die zweifelsfrei der Anregung SOMO(α) \rightarrow LUMO(α) zuzuordnen ist ($\lambda_{\text{ber.}} = 384$ nm). Vergleichbar zu den Ergebnissen für die neutralen Diborene **1** und **4** wird die niederenergetischste Absorption des NHC-stabilisierten Radikalkations **5** relativ zu jener des Phosphanderivats **6** deutlich rotverschoben beobachtet ($\Delta E = 4938$ cm⁻¹), was erneut auf ein energetisch höherliegendes SOMO in **5** ($\Delta G = 0.73$ eV) bzw. LUMO in **6** ($\Delta G = 0.21$ eV) zurückzuführen ist. Dementsprechend ist auch der SOMO-LUMO-Abstand in **6** signifikant größer (4.16 eV; vgl. **5**: 3.22 eV).

Mit der Synthese des Phosphan-stabilisierten Diborens **4** konnten wir das Wissen über die Chemie der Diborene maßgeblich erweitern. So konnten wir zeigen, dass a) nicht nur eine Stabilisierung mit NHC-Liganden zu stabilen Diborenen führen kann und dass b) der experimentelle Zugang zu Diborenen nicht auf die reduktive Kupplung beschränkt ist. Zudem konnten wir eindeutige Belege für den unge-

wöhnlichen Elektronenreichtum der B=B-Bindung liefern, wie die stark negativen Reduktionspotentiale der Diborene **1** und **4**. Dementsprechend gelang es problemlos, ein Elektron aus der B=B-Bindung durch Oxidation mit (C₇H₇)BAr₄^f zu entfernen, wobei die stabilen Radikalkationen **5** und **6** erhalten wurden. Somit konnte die elektronische Struktur zweier unterschiedlicher Diborensysteme im Detail untersucht und erstmals miteinander verglichen werden, wobei sich ein starker Einfluss der Art der Lewis-Base abzeichnete. So führt der Austausch der Lewis-Base von NHC (**1**, **5**) zu Phosphan (**4**, **6**) zu a) einer deutlichen Erniedrigung des Reduktionspotentials der Diborene ($\Delta E_{1/2} = 0.5$ V) und zu b) einer merklichen Vergrößerung der HOMO-LUMO- ($\Delta E = 6567$ cm⁻¹) und SOMO-LUMO-Abstände ($\Delta E = 4938$ cm⁻¹). Weiterführende Experimente in Bezug auf Reaktivität und mögliche Anwendungen dieser neutralen und radikalkationischen Spezies sind Teil gegenwärtiger Forschung in unserer Arbeitsgruppe.

Eingegangen am 23. Dezember 2013,
veränderte Fassung am 4. März 2014
Online veröffentlicht am 7. April 2014

Stichwörter: Diborane · Diborene · Oxidationen · Radikationen · Reduktionen

- [1] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; c) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9224–9226; d) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; e) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344; f) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274; g) N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279; h) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757; i) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472.
- [2] a) A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25–c27; b) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; c) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; d) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375; e) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717; f) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; g) H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937; h) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [3] a) E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992; b) A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335–4340; c) L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693–11698; d) M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174; e) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525; f) S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573–2579.
- [4] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R.

- Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [5] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [6] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [7] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [8] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [9] a) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6372–6376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271; b) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [10] Detaillierte Informationen zu den Experimenten und Rechnungen sowie analytische und kristallographische Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.
- [11] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315–1318.
- [12] Abbildungen der Kristallstrukturen von **4–6**, Cyclovoltammogramme von **1** und **4**, UV/Vis-Spektren von **4–6** sowie eine graphische Darstellung der Grenzorbitale der Radikalkationen **5** und **6** sind in den Hintergrundinformationen gegeben.
- [13] a) H. S. Farwaha, G. Bucher, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8073–8081; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [14] Siehe z. B.: a) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030; b) D. P. Curran, A. Solov'yev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317; c) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solov'yev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [15] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [16] Die Orbitalenergien der HOMOs von **1** und **4** wurden durch folgende Formel mithilfe der CV-Messungen abgeschätzt: $E_{\text{HOMO}} = -[E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 5.1] \text{ eV}$; C. M. Cardona, W. Li, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.