

Ein-, Zwei- und Drei-Elektronen-Reduktion eines CAAC-SbCl₃-Addukts**

Robert Kretschmer, David A. Ruiz, Curtis E. Moore, Arnold L. Rheingold und Guy Bertrand*

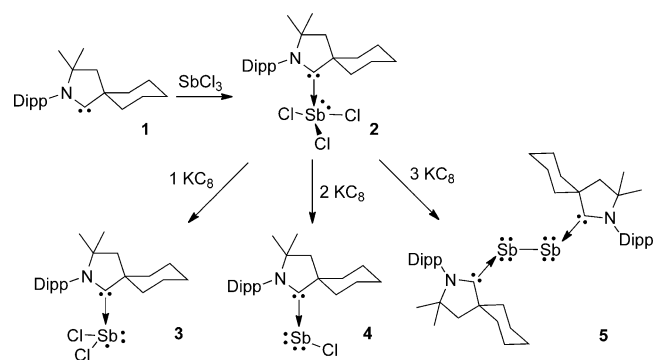
Professor Hans-Ulrich Reißig zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reaktion eines cyclischen Alkyl(amino)carbens mit SbCl₃ führt zur Bildung des entsprechenden Sb^{III}-Addukts. Durch Ein-Elektronen-Reduktion kann daraus das erste Beispiel eines neutralen Antimon-zentrierten Radikals in Lösung erhalten werden. Zwei-Elektronen-Reduktion führt zu einem Lewis-Base-stabilisierten Chlorstibiniden, und Drei-Elektronen-Reduktion ergibt schließlich eine diatomare Antimonspezies, die durch zwei Carbene stabilisiert ist. Das Radikal wurde mit EPR-Spektroskopie charakterisiert, während die Strukturen der anderen drei Verbindungen durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt wurden. In diesen vier Spezies fällt die formale Oxidationsstufe des Metalloids von III auf II, auf I und schließlich auf 0.

In den vergangenen Jahren wurde die Chemie des Antimons substanziell erweitert und fand zahlreiche Anwendungen in der CO₂-Fixierung, der O₂-Aktivierung sowie der Katalyse.^[1] Diese Fortschritte resultieren hauptsächlich aus der Entwicklung sterisch anspruchsvoller und/oder mehrzähliger Liganden. Die Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)^[2] blieb bislang jedoch auf zwei Komplexe, NHC-SbF₅^[3] und NHC-SbCl₃, beschränkt,^[4] was überrascht, da NHCs häufig zur Stabilisierung leichter Gruppe-15-Spezies eingesetzt wurden, die sich durch ungewöhnliche Bindungsmodi, Atome in niedrigen Oxidationsstufen und paramagnetische Eigenschaften auszeichnen.^[5] Die durch NHCs stabilisierten diatomaren Hauptgruppenallotrope^[6] in der

formalen Oxidationsstufe Null können wohl als Durchbruch auf dem Gebiet der Hauptgruppenchemie betrachtet werden; N₂,^[7] P₂^[8] und As₂^[9] repräsentieren dabei die Gruppe-15-Elemente. Obwohl die analogen NHC-Antimon- und NHC-Bismut-Derivate als stabil vorhergesagt worden waren,^[10] schlug ihre Synthese durch Reduktion der jeweiligen NHC-SbCl₃^[4] und NHC-BiCl₃-Komplexe^[11] fehl. Jüngere Studien zeigen, dass cyclische Alkyl(amino)carbene (CAACs)^[12,13] wegen ihres geringeren HOMO-LUMO-Abstandes^[14] einen Zugang zu Spezies bieten, die mit NHCs nicht realisierbar sind.^[15] Aus diesem Grund entschieden wir uns für die Synthese eines CAAC-SbCl₃-Komplexes und dessen stufenweise Reduktion durch ein, zwei oder drei Elektronen.

Die gewünschte Ausgangsverbindung **2** konnte leicht durch Zugabe von SbCl₃ zu einer Lösung von CAAC **1** in Diethylether gewonnen und als weißer Feststoff in 94 % Ausbeute isoliert werden (Schema 1). Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von CAAC-SbCl₃ **2** in C₆D₆ zeigt eine drastische Hochfeldverschiebung des Carbonsignals (228.4 ppm) ge-



Schema 1. Synthese von CAAC-SbCl₃ **2** und stufenweise Reduktion mit KC₈ unter Bildung der CAAC-Sb-Komplexe **3–5** (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

genüber dem des freien CAAC **1** (316.1 ppm). Einkristall-röntgenbeugung^[16] ergab eine verzerrte bisphenoidale Vierfachkoordination des Antimons (Abbildung 1), die den Strukturen der anderen Gruppe-15-NHC-Homologen (NHC)PCl₃,^[8d] (NHC)AsCl₃^[9a] und (NHC)BiCl₃ ähnelt.^[11]

Reduktion von **2** mit einem Äquivalent Kaliumgraphit (KC₈) in Benzol führt zu einer golden gefärbten, NMR-inaktiven Lösung. Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, röntgenfähige Einkristalle zu erhalten, aber das EPR-Spektrum (Abbildung 2a) beweist die paramagnetische Natur des gebildeten Produkts **3**. DFT-Rechnungen (uM05-2X/def2-

[*] Dr. R. Kretschmer,^[†] D. A. Ruiz,^[†] Prof. Dr. G. Bertrand
UCSD-CNRS Joint Research Laboratory (UMI 3555)
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego
La Jolla, CA 92093-0343 (USA)
E-Mail: guybertrand@ucsd.edu
Homepage: <http://bertrandgroup.ucsd.edu>
Dr. C. E. Moore, Prof. Dr. A. L. Rheingold
UCSD Crystallography Facility
University of California, San Diego
La Jolla, CA 92093-0343 (USA)

[†] Beide Autoren trugen zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit bei.

[**] Wir danken der NSF (CHE-1316956) für die finanzielle Unterstützung, dem Institut für Mathematik der TU Berlin für die bereitgestellten Rechenressourcen, Dr. M. Melaimi, M. Angelella und Prof. M. Tauber für ihre Hilfestellung bei den EPR-Experimenten und Dr. D. Martin für hilfreiche Diskussionen. R.K. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Forschungsstipendium und D.A.R. dem amerikanischen Bildungsministerium für ein GAANN-Stipendium. CAAC = cyclisches Alkyl(amino)carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404849> zu finden.

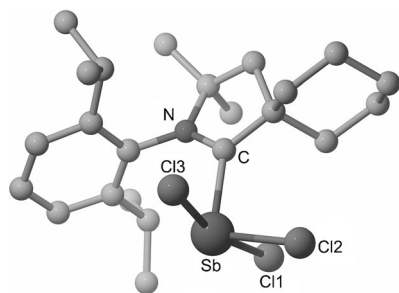


Abbildung 1. Festkörperstruktur von **2** (Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Sb-Cl1 2.5740(10), Sb-Cl2 2.3760(8), Sb-Cl3 2.4917(9), Sb-C 2.223(3), C-N 1.301(3); N-C-Sb 118.8(2), C-Sb-Cl1 78.69(7), C-Sb-Cl2 99.91(7), C-Sb-Cl3 90.46(7).

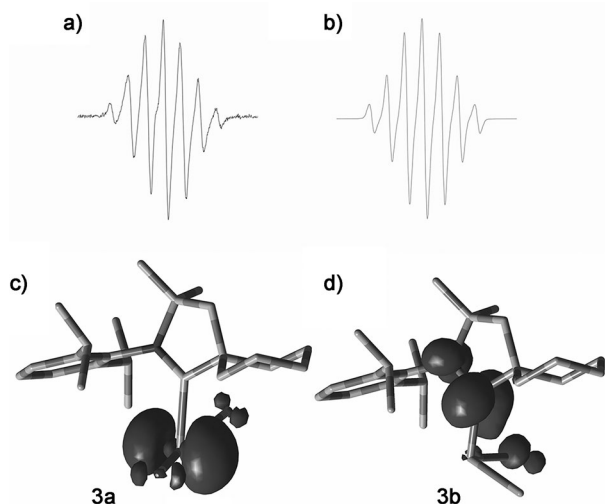


Abbildung 2. a) Experimentelles X-Band-EPR-Spektrum von **3** ($g = 2.0025$), gemessen in Benzol bei Raumtemperatur. b) Simuliertes EPR-Spektrum^[19] von **3** mit den folgenden Hyperfeinkopplungskonstanten: $a(^{121}\text{Sb}) = 0.003$ (57 %), $a(^{123}\text{Sb}) = 0.003$ (43 %) und $a(^{35}\text{Cl}) = 4.472$, $a(^{37}\text{Cl}) = 4.472$ G; [ber. Werte: $a(^{121}\text{Sb}) = 0.004$ (57 %), $a(^{123}\text{Sb}) = 0.004$ (43 %), $a(^{35}\text{Cl}) = 3.217$, $a(^{37}\text{Cl}) = 3.533$ G]. c) und d) Darstellung der SOMOs von **3a** bzw. **3b** (die Isoflächen entsprechen 0.005 a.u.). Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

SVP//uM05-2X/def2-TZVP^[17] ergaben zwei dicht beieinander liegende Minima, die formal aus der Abstraktion von Cl2 (**3a**) und Cl1 oder Cl3 (**3b**) aus **2** resultieren und durch unterschiedliche Mulliken-Spindichteverteilungen gekennzeichnet sind. In **3a** weist das Antimonzentrum eine verzerrte T-förmige Geometrie auf (Abbildung 2c), und die Spindichte ist fast ausschließlich am Antimon lokalisiert (90.7 %); kleine Beiträge (4.6 und 3.9 %) entfallen auf die beiden Chloratome. In **3b** ist das Metalloidzentrum durch eine trigonal-pyramidale Umgebung gekennzeichnet; die Spindichte ist hauptsächlich auf dem Carbenkohlenstoffatom (58.7 %) lokalisiert, und kleinere Spindichten finden sich am Stickstoff- (22.1 %), Antimon- (11.1 %) und einem Chloratom (7.3 %; Abbildung 2d). Die berechnete Hyperfeinkopplung mit Sb ist vernachlässigbar [0.004 (**3a**), 0.040 G (**3b**)], was mit der fehlenden Kopplung in zwei früheren Arbeiten über die Sb-

zentrierten Radikale $\text{Ar}_3\text{Sb}^{+\cdot[18a]}$ und $\text{ArSbSbAr}^{+\cdot[18b]}$ in Einklang ist.^[18b] Während für **3a** wegen der Beiträge der beiden nahezu äquivalenten Chloratome ($S = 3/2$) mit signifikanten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten ein Septett zu erwarten ist, ist für **3b** durch die Beteiligung eines Chlor- und eines Stickstoffatoms ($S = 1$) eine Sextetaufspaltung anzunehmen. Aus dem gemessenen EPR-Spektrum kann daher geschlossen werden, dass es sich bei dem beobachteten Radikal mit hoher Wahrscheinlichkeit um **3a** handelt, in dem die Spindichte hauptsächlich auf dem Metalloid lokalisiert ist. Diese Beobachtung ist überraschend, da in anderen Carbenstabilisierten Hauptgruppenradikalen die Spindichte auf dem Carbenfragment lokalisiert ist.^[5d]

Die Zugabe von zwei Äquivalenten KC_8 zu einer Lösung von **2** in Toluol führt nach Aufarbeitung in 26 % Ausbeute zu **4**, das als NMR-aktiver, gelber Feststoff erhalten wird; das Carbensignal ($\delta = 241.3$ ppm) ist gegenüber dem von **2** hochfeldverschoben. Aus einer konzentrierten Toluollösung von **4** konnten bei -20°C gelbe Einkristalle erhalten und anschließend mit Röntgenbeugung untersucht werden (Abbildung 3). Das C-Sb-Cl-Fragment ist stark gewinkelt [$100.77(13)^\circ$] und die Sb-C-Bindung [$2.082(5)$ Å] geringfügig

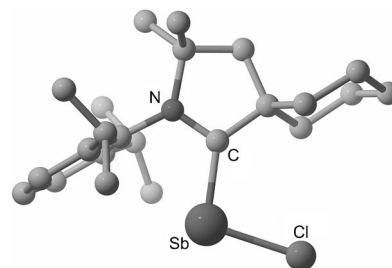


Abbildung 3. Festkörperstruktur von **4** (Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) zusammen mit den berechneten Werten (M05-2X/def2-SVP) in eckigen Klammern: Sb-Cl 2.4315(13) [2.454], Sb-C 2.082(5) [2.091], C-N 1.336(6) [1.338]; C-Sb-Cl 100.77(13) [98.7], N-C-Sb 117.0(3) [119.3].

kürzer als die in **2** [(2.223(3) Å)]. DFT-Rechnungen (M05-2X/def2-SVP//M05-2X/def2-TZVP) ergaben, dass die Sb-C-Wechselwirkung lediglich partiellen Doppelbindungscharakter aufweist [Wiberg-Bindungsindex (WBI) = 1.282]. Die Sb-C- σ -Bindung ist das Resultat der Überlappung des freien Elektronenpaares am Carben mit unbesetzten Orbitalen des Antimons (Abbildung 4a), während die p- π -Rückbindung von einem der freien Elektronenpaare des Antimons ausgeht (Abbildung 4b) und hauptsächlich p-Charakter (4.22 % s,

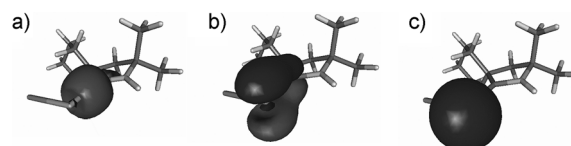


Abbildung 4. Lokalisierte Molekülorbitale eines vereinfachten Modells von **4** (H an Stelle von Dipp): a) Sb-C- σ -Orbital; b) p- π -Rückbindung vom freien Sb-Elektronenpaar ins unbesetzte Carben-p-Orbital; c) freies Sb-Elektronenpaar.

95.65 % p, 0.12 % d) aufweist. Das verbleibende Sb-Elektronenpaar hat schließlich überwiegend s-Charakter (84.02 % s, 15.96 % p, 0.01 % d; Abbildung 4c). Aus diesen Befunden kann geschlussfolgert werden, dass die Resonanzstruktur eines Stibaalkens weniger relevant als die für **4** gezeigte CAAC-Stibiniden-Form ist.^[20] Es ist zu bemerken, dass bislang nur einige wenige Stibaalkene beschrieben worden sind^[21] und dass lediglich die Struktur des Stibaenols [Mes*(CO)Sb=C(Mes*)OH] (Sb=C: 2.078(3) Å; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) bekannt ist,^[21a] was einen direkten Vergleich des Sb-C-Abstands verhindert.

Die Reduktion von **2** mit drei Äquivalenten KC₈ führt schließlich zu **5**, dass in 45 % Ausbeute isoliert wurde. Tiefviolette Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Toluollösung bei –20 °C erhalten und röntgenographisch untersucht werden (Abbildung 5). **5** hat eine antiklinale verdrehte

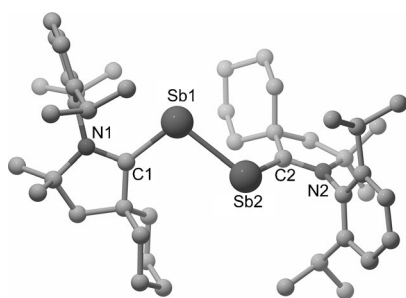


Abbildung 5. Festkörperstruktur von **5** (Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) zusammen mit den berechneten Werten (M05-2X/def2-SVP) in eckigen Klammern: Sb1–Sb2 2.8125(10) [2.823], Sb1–C1 2.084(11) [2.114], Sb2–C2 2.088(10) [2.114], C1–N1 1.386(13) [1.341], C2–N2 1.359(13) [1.341]; C1–Sb1–Sb2 104.0(3) [106.2], N1–C1–Sb1 120.6(8) [120.2].

Geometrie mit einem C1–Sb1–Sb2–C2-Torsionswinkel von 122.6(4)°. Der C1–Sb1–Sb2-Winkel [104.0(3)°] fällt in den Bereich, der für die leichteren Homologen beobachtet wurde, und die Sb–Sb-Bindungslänge [2.8125(10) Å] stimmt gut mit Werten überein, die in Distibanen wie Ph₂SbSbPh₂ [2.837(1) Å]^[22] beobachtet wurden. Die Länge der Sb–C-Bindung [2.084(11)–2.088(10) Å] ist schließlich vergleichbar mit Werten, die für Verbindungen des Typs **A** [2.056(10)–2.065(5) Å] beschrieben wurden (Abbildung 6).^[23] Die Autoren bemerkten, dass die experimentellen Sb–C-Bindungen kürzer sind, als man im Vergleich zu Rechnungen für das einfachste Stibaalken (2.01 Å) erwarten würde.^[24] Darüber hinaus können die Substituenten in **A** als Aryl(oxy)carbene betrachtet werden. Für die Sb–C-Bindung in **5** ergaben die Rechnungen einen WBI von lediglich 1.234, der etwas geringer ist als der in den analogen Phosphor- und Arsen-NHC-Addukten **B** (1.397)^[8a] und **C** (1.341).^[9a] Daraus kann geschlossen werden, dass die Resonanzform eines 2,3-Stiba-1,3-butadiens weniger relevant als die für **5** gezeigte (CAAC)₂Sb₂-Form ist (Schema 1).

Wir konnten hier zeigen, dass die stufenweise Reduktion eines CAAC-Sb^{III}-Komplexes die Synthese von drei unterschiedlichen Antimonspezies in den formalen Oxidations-

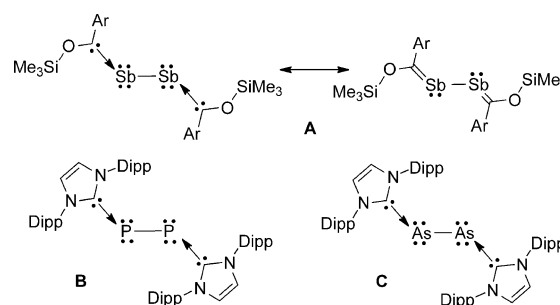


Abbildung 6. Resonanzstrukturen der bekannten Antimonderivate **A** und zuvor beschriebene Darstellungen der Phosphor- (**B**) und Arsenanaloge (**C**) von **5** (Ar = Mes oder Mes*).

stufen Zwei, Eins und Null ermöglicht. Dies ist eine der sehr seltenen Beobachtungen, dass ein einziger Ligand in der Lage ist, ein Metall oder ein Metalloid in vier verschiedenen Oxidationsstufen zu stabilisieren.^[25] **3** ist außerdem das erste Beispiel eines neutralen Antimon-zentrierten Radikals, das in Lösung charakterisiert wurde, und **4** kann als Carben-stabilisiertes Stibiniden betrachtet werden. **5** ist schließlich ein Beispiel für eine diatomare Antimonspezies, die durch zwei Carbene stabilisiert wird. Die Reaktivitäten dieser neuartigen Antimonderivate werden weiter untersucht.

Experimentelles

Synthese von CAAC(SbCl₂) **3**, CAAC(SbCl) **4** und CAAC₂(Sb₂) **5**: Ein, zwei oder drei Äquivalente KC₈ wurden portionsweise innerhalb von 10 min zu einer Lösung von **2** (200 mg, 0.36 mmol) in 5 mL Toluol oder Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2–3 h gerührt und anschließend filtriert. Die Lösung wurde dann konzentriert und bei –20 °C aufbewahrt. **4**: gelbe Einkristalle (45 mg, 26 % Ausbeute). Fp.: 155 °C (Zers.); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]Toluol): δ = 241.3 (C–Sb), 147.7 (C_q), 132.2 (C_q), 131.1 (CH_{ar}), 127.3 (CH_{ar}), 82.2 (C_q), 65.4 (C_q), 47.0 (CH₂), 38.1 (CH₂), 30.0, 29.3, 28.7, 25.5, 25.2 (CH₂), 23.8 ppm (CH₂). **5**: tiefviolette Einkristalle (73 mg, 45 % Ausbeute). Fp.: 134 °C (Zers.); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]Benzol): δ = 233.1 (C–Sb), 148.0 (C_q), 137.1 (C_q), 129.2 (CH_{ar}), 126.0 (CH_{ar}), 72.7 (C_q), 61.7 (C_q), 49.7 (CH₂), 39.2 (CH₂), 30.0, 29.3, 29.2, 25.2, 23.7 (CH₂), 23.4 ppm (CH₂).

Eingegangen am 30. April 2014

Online veröffentlicht am 24. Juni 2014

Stichwörter: Carbene · Gruppe-15-Elemente · Hauptgruppenallotrope · Radikale

- [1] Übersichtsartikel: a) L. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 603–621; b) N. Y. Tan, Y. Chen, S. F. Yin, R. H. Qiu, Y. B. Zhou, C. T. Au, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2462–2481; c) Y. Chen, R. Qiu, X. Xu, C.-T. Au, S.-F. Yin, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11907–11918; d) C. I. Rat, C. Silvestru, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 818–879; e) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, DOI: 10.1021/cr400547x.
- [2] Übersichtsartikel: a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; b) A. J. Arduengo, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209–3210; c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*,

- 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; d) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.
- [3] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265.
- [4] Y. Z. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345.
- [5] Übersichtsartikel: a) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1–32; b) Y. Z. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337; c) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; d) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030; e) D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13626–13637.
- [6] NHC-stabilisierte Gruppe-13- und Gruppe-14-Elementallotrope: a) Y. Wang, B. Quillan, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; c) C. A. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, *321*, 1050–1051; d) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704; e) C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855–9857; f) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [7] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 83–90.
- [8] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; b) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; c) O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 369–373; d) Y. Z. Wang, Y. M. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. R. Wei, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780.
- [9] a) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435; b) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schäfer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2486–2488.
- [10] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657–7668.
- [11] A. Aprile, R. Corbo, K. V. Tan, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 764–768.
- [12] Übersichtsartikel über CAACs: a) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; b) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [13] Synthese der CAACs: a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; c) R. Jazzar, J. B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [14] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491; b) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441; c) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [15] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; b) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967; c) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428; d) K. C. Mondal, H. W. Roesky, B. Dittrich, N. Holzmann, M. Hermann, G. Frenking, A. Meents, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15990–15993; e) D. S. Weinberger, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9134–9137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8964–8967; f) D. S. Weinberger, N. Amin SK, K. C. Mondal, M. Melaimi, G. Bertrand, A. C. Stückl, H. W. Roesky, B. Dittrich, S. Demeshko, B. Schwederski, W. Kaim, P. Jerabek, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6235–6238; g) 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.* **2014**, *126*, 4252–4256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4168–4172; h) L. Jin, M. Melaimi, L. Liu, G. Bertrand, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 351–354.
- [16] CCDC 999344 (2), 999345 (4) und 999346 (5) 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.
- [17] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103–161107.
- [18] a) S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14830–14831; b) 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; c) J. Konu, T. Chivers, *Stable Radicals*, Wiley, Chichester, **2010**, S. 381–406.
- [19] Die NIEHS/NIH P. E. S. T. WinSim (Version 0.98) EPR-Simulations-Software wurde durch das National Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (USA) zur Verfügung gestellt.
- [20] Unterschiedliche Standpunkte über die Verwendung dativer Bindungspfeile: a) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374; b) G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152–6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.
- [21] a) C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1541–1542; b) C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 151–169; c) P. C. Andrews, J. E. McGrady, P. J. Nichols, *Organometallics* **2004**, *23*, 446–453; d) J. Escudé, H. Ranaivonjatovo, *Organometallics* **2007**, *26*, 1542–1559.
- [22] K. von Deuter, D. Rehder, *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, *9*, 167–171.
- [23] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 522–523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 492–493.
- [24] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372–375.
- [25] a) Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558–565; b) A. C. Bowman, C. Milsmann, C. C. H. Atienza, E. Lobkovsky, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1676–1684.