



Bor als überaus starkes Reduktionsmittel: Synthese eines Borzentrierten Radikalanionen-Radikalkationen-Paars**

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Christian Hörl,
Ivo Krummenacher und Thomas Kupfer

Professor Gerhard Roewer zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Trotz der grundlegenden Bedeutung von Radikalanionen-Radikalkationen-Paaren in Ein-Elektronen-Transfer-Reaktionen (SET) sind derartige Spezies noch immer sehr selten und meistens nur von kurzlebiger Natur. Die elektronenreiche B-B-Doppelbindung, welche Diborene zu ungewöhnlich starken neutralen Reduktionsmitteln macht, inspirierte uns dazu, ein Bor-zentriertes Radikalanionen-Radikalkationen-Paar durch SET von einem Diboren auf ein Borol zu realisieren. Da sich die Reduktionspotentiale aller bisher bekannten Diborene ($E_{1/2} = -1.05/-1.55$ V) für die Reduktion von $\text{MesBC}_4\text{Ph}_4$ ($E_{1/2} = -1.69$ V) jedoch als nicht ausreichend erwiesen, wurde zuerst ein geeignetes Diboren entwickelt. Mit einem Reduktionspotential von $E_{1/2} = -1.95$ V zählt $\text{IiPr-(iPr)}_2\text{B=}(i\text{Pr})\text{-IiPr}$ zu den stärksten bislang bekannten neutralen Reduktionsmitteln überhaupt. Dessen SET-Reaktion mit $\text{MesBC}_4\text{Ph}_4$ verläuft hochselektiv unter Bildung eines Radikalanionen-Radikalkationen-Paars.

Die Übertragung eines einzelnen Elektrons zwischen zwei chemischen Verbindungen zählt zu einem der grundlegendsten Elementarprozessen in der Chemie.^[1] Die aus einer solchen Ein-Elektronen-Transfer-Reaktion zwischen zwei diamagnetischen, geschlossenschaligen Molekülen resultierenden Spezies – Radikalanionen-Radikalkationen-Paare – sind normalerweise jedoch äußerst reaktiv und nur von kurzlebiger Natur.^[2] Dennoch kann die immense Bedeutung von Radikalanionen-Radikalkationen-Paaren als reaktive Zwischenstufen in organischen Reaktionen wie beispielsweise der Aktivierung kleiner Moleküle durch frustrierte Lewis-Paare^[3] oder auch in vielen photophysikalischen^[4] und biochemischen^[5] Prozessen nur hervorgehoben werden. Leider erschwert/verhindert deren hohe Reaktivität in den meisten Fällen eine genauere Untersuchung, weshalb bislang nur sehr wenige Beispiele im Detail charakterisiert werden konnten.^[2,6]

Kürzlich haben wir gezeigt, dass Bor-basierte Moleküle selektiv durch Ein-Elektronen-Reduktion in Radikalanionen (Borole)^[7] bzw. durch Ein-Elektronen-Oxidation in Radikalkationen (Diborene)^[8] überführt werden können. Auf diesen Ergebnissen aufbauend hat sich uns die Frage gestellt, ob ein Bor-zentriertes Radikalanionen-Radikalkationen-Paar zugänglich sein könnte. Aufgrund der Neigung des antiaromatischen π -Systems zur Aufnahme von ein oder zwei Elektronen erschien uns die Verbindungsklasse der Borole ideal für den radikalaniontischen Teil geeignet zu sein.^[9] So führt die Ein-Elektronen-Reduktion selektiv zur Bildung von Radikalanionen, die im Fall des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols (**1**; $\text{MesBC}_4\text{Ph}_4$, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) auch isoliert werden konnten.^[7] Cyclovoltammetrische (CV) Messungen zeigten, dass dieser Prozess in Abhängigkeit vom Bor gebundenen Substituenten bei Reduktionspotentialen von $E_{1/2} \approx -1.7$ V beobachtet wird (Abbildung 1)^[7,9d,10] und demnach relativ starke Reduktionsmittel benötigt.

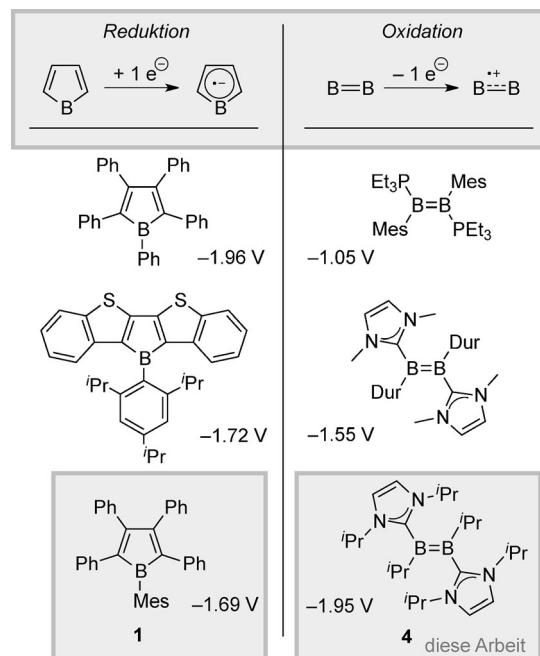


Abbildung 1. Redoxchemie von Borolen und Diborenen: Potentiale der Ein-Elektronen-Reduktion zu Borol-Radikalanionen (links) und Ein-Elektronen-Oxidation zu Diboren-Radikalkationen (rechts). Potentiale gegen Fc/Fc^+ .

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

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409513> zu finden.

Da das Boratom in organischen Molekülen üblicherweise eher elektronenarm und elektrophiler Natur ist, erwies sich die Suche nach einem Bor-basierten Reduktionsmittel mit geeignetem Reduktionspotential (als radikalkationischer Teil) anfangs als deutlich schwieriger. Die in der organischen Chemie häufig als Reduktionsmittel eingesetzten Hydridoborate scheiden hierbei von Anfang an aus, da deren Reduktionskraft ausschließlich auf die hydridische Natur der Bor-gebundenen Wasserstoffatome zurückzuführen ist. Erst kürzlich sind einige wenige organische Spezies mit negativ polarisierten Boratomen zugänglich geworden, die zudem nukleophile und/oder reduzierende Eigenschaften aufweisen:^[11] die Borylanionen von Yamashita/Nozaki und von Lacôte,^[12] Kupferboryle,^[13] sp²-sp³-Diborane,^[14] das CAAC-stabilisierte Borylen und Borylanion von Bertrand^[15] sowie Lewis-Base-stabilisierte Diborene.^[8,16]

Unter all diesen Spezies sind Diborene am besten für den radikalkationischen Teil eines Bor-zentrierten Radikalanionen-Radikalkationen-Paares geeignet, da 1) Diborene eine wohldefinierte Redoxchemie zeigen, 2) die außergewöhnlich elektronenreiche B=B-Doppelbindung verhältnismäßig einfach oxidiert werden kann, und zwar bei Potentialen in einem zur Reduktion von Borolen notwendigem Bereich (Abbildung 1), und 3) deren Oxidation selektiv zu stabilen Radikalkationen führt.^[8,16] Allerdings sind die Reduktionspotentiale der bekannten Diborene Et₃P·(Mes)B=B-(Mes)-PEt₃ **2** ($E_{1/2} = -1.05$ V) und IMe·(Dur)B=B(Dur)·IME **3** ($E_{1/2} = -1.55$ V; Dur = 2,3,4,6-Tetramethylphenyl, IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden)^[8] für die Reduktion von MesBC₄Ph₄ (**1**) nicht ausreichend,^[7] weshalb wir uns mit der Entwicklung eines noch stärker reduzierenden Diborens befasst haben. Wie wir vor kurzem gezeigt haben, korreliert das Reduktionspotential der Diborene direkt mit der Energie des HOMO (B=B- π -System), die ihrerseits stark von der Natur und Donorstärke der Lewis-Base abhängt.^[8] Folglich haben wir versucht, die Energie des HOMO durch Austausch von IMe durch den noch stärker elektronenschiebenden NHC-Liganden 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (iPr)^[17] und Substitution der Bor-gebundenen Aryle durch Alkylgruppen (iPr) weiter zu erhöhen. Letztendlich wurde das Diboren iPr-(iPr)B=B(iPr)-iPr (**4**) mit einer Ausbeute von 71 % als dunkelroter Feststoff durch reduktive Kupplung des Dichlor-Addukts iPr-BCl₂iPr mit Lithium in THF erhalten.^[18] Die NMR-spektroskopischen Parameter von **4** sind unauffällig, wobei dessen ¹¹B-NMR-Signal im typischen Bereich für Basen-stabilisierte Diborene aufgefunden wird ($\delta = 21.3$).^[8,16] Die Gegenwart einer B-B-Doppelbindung geht zudem eindeutig aus der Kristallstruktur von **4** hervor, die einen charakteristisch kleinen B-B-Abstand von 1.578(3) Å erkennen lässt (Tabelle 1).^[18] Mithilfe von CV-Messungen konnte anschließend das erwartete stark negative Reduktionspotential für die Ein-Elektronen-Oxidation der B-B-Doppelbindung in **4** zweifelsfrei belegt werden.^[18] Das Cyclovoltammogramm zeigt einen einzigen reversiblen Redoxprozess für die Oxidation von **4** bei $E_{1/2} = -1.95$ V, der somit bei deutlich negativeren Werten beobachtet wird als bei **2** (PEt₃: $E_{1/2} = -1.05$ V) und **3** (IME: $E_{1/2} = -1.55$ V).^[8] Entsprechend liegt auch das HOMO von **4** (-2.60 eV) energetisch signifikant höher als in **2** (-3.53 eV) und **3** (-3.15 eV), wie aus DFT-

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**, **4–6** und [**1**^{•-}] [Cp^*_2Co^+].^[7]

	4	5	6
B1-B2	1.578(3)	1.621(12)	1.640(4)
B1-C1	1.5963(18)	1.620(7)	1.611(3)
B2-C2	[a]	[a]	1.606(3)
B1-C3	1.6358(19)	1.627(17)	1.614(3)
B2-C4	[a]	[a]	1.605(3)
$\Sigma_{\text{B}1}$	360.00	359.9	359.97
$\Sigma_{\text{B}2}$	[a]	[a]	359.99
	1 ^[Lit]	[1^{•-}][Cp[*]₂Co⁺]	
B3-C5	1.547(3)	1.553(4)	1.586(2)
C5-C6	1.399(3)	1.393(3)	1.356(2)
C6-C7	1.473(3)	1.480(3)	1.537(2)
C7-C8	1.394(3)	1.397(3)	1.351(2)
C8-B3	1.560(3)	1.553(4)	1.575(2)
B3-C9	1.586(3)	1.585(4)	1.560(2)

[a] Durch Symmetrieroberungen erzeugt.

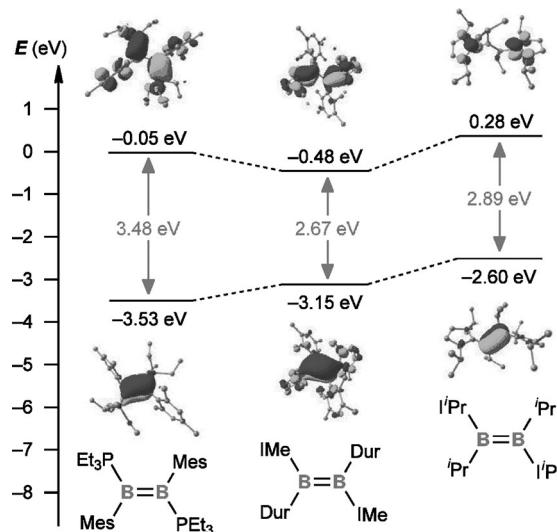
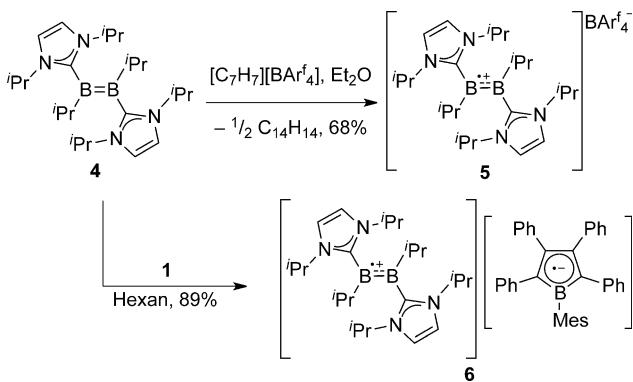


Abbildung 2: Grenzorbitale mit Eigenwerten der Diborene **2** (links), **3** (Mitte) und **4** (rechts).

Rechnungen hervorgeht (Abbildung 2; B3LYP/6-311G*).^[8,18] Es sollte an dieser Stelle zudem hervorgehoben werden, dass **4** eines der am stärksten negativen Reduktionspotentiale aller bislang untersuchten neutralen organischen Moleküle besitzt.^[19]

Die chemische Oxidation von **4** mit [C₇H₇][BAr^f₄] liefert hochselektiv das stabile Radikalkation **4**⁺, dessen BAr^f₄⁻-Salz **5** in 68 % Ausbeute als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden konnte (Schema 1). Die außergewöhnlich hohe Reduktionskraft von **4** wird weiterhin durch dessen Umsetzung mit MesBC₄Ph₄ (**1**) unterstrichen, die zudem die Isolierung des stabilen Bor-zentrierten Radikalanionen-Radikalkationen-Paares **6** in 89 % Ausbeute als rosafarbener Feststoff ermöglichte. Das Reaktionsprodukt dieser SET-Reaktion ist hierbei unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der eingesetzten Reaktanten, und selbst bei Verwendung eines großen Überschusses an **4** wird keine zweite Ein-Elektronen-Reduktion von **1** zum MesBC₄Ph₄-Dianion beobachtet.^[7]



Schema 1. Synthese von **5** und **6**.

Das Continuous-wave-X-Band-EPR-Spektrum von **5** zeigt bei Raumtemperatur eine breite Resonanz bei $g_{iso} = 2.004$ mit einer Linienbreite von etwa 1.1 mT. Auch wenn experimentell keine Hyperfeinwechselwirkungen aufgelöst wurden, gelingt die Simulation des EPR-Spektrums von **5** problemlos unter Annahme einer Bor-Hyperfeinkopplung von $a(^{11}B) = 3.3$ MHz und einer Protonen-Hyperfeinkopplung zu den Methinprotonen der Isopropylgruppen von $a(^1H) = 15$ MHz (Abbildung 3). Diese Werte deuten auch im Vergleich mit verwandten Diboren-Radikalkationen^[8] darauf hin, dass die ungepaarte Spindichte hauptsächlich auf der B-B-Bindung konzentriert ist. Hierbei ist die verhältnismäßig große Hyperfeinkopplungskonstante zu den Isopropylprotonen wahrscheinlich auf eine effiziente Spindelokalisierung aus der (p-p) π -Bindung über einen Hyperkonjugations-Mechanismus zurückzuführen.

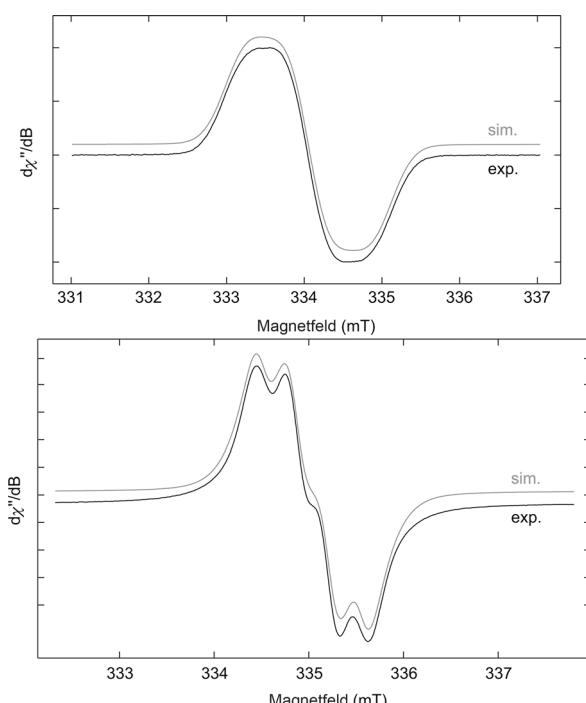


Abbildung 3. Experimentelle (schwarz) und simulierte (graue) X-Band-EPR-Spektren (9.38 GHz) von **5** (oben) und **6** (unten) in Et_2O -Lösung.

6 wurde durch EPR-Spektroskopie ebenfalls eindeutig als Radikalanionen-Radikalkationen-Paar identifiziert. Das EPR-Spektrum von **6** wird am besten durch eine Überlagerung der beiden Signale für das Borol-Radikalanion und das Diboren-Radikalkation beschrieben, woraus die in Abbildung 3 gezeigte charakteristische Resonanz resultiert. Somit kann das experimentell gemessene EPR-Spektrum problemlos durch Kombination der EPR-Signale von **5** mit dem des Borol-Radikalanions ($a(^{11}B) = 9.7$ MHz)^[7,8] simuliert werden.

Entfernen eines Elektrons aus dem bindenden B-B-Orbital ist erwartungsgemäß mit der Abnahme der B-B-Bindungsordnung von 2 auf 1.5 verbunden, was auch aus den Festkörperstrukturen von **5** und **6** ersichtlich ist (Abbildung 4; Tabelle 1).^[18] Entsprechend sind die B-B-Bindungen

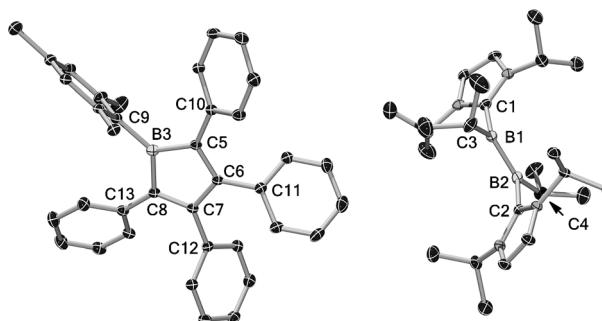


Abbildung 4. Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Die Ellipsoide entsprechen 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **6** enthält zwei unabhängige Radikalanionen-Radikalkationen-Paare sowie ein Molekül Diglyme. Da sich die beiden unabhängigen Paare kaum in den strukturellen Parametern unterscheiden, ist lediglich ein Paar gezeigt. Wasserstoffatome sowie das cokristallisierte Diglyme sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

in **5** (1.621(12) Å) und **6** (1.640(4) Å) deutlich länger als im Diboren **4** (B-B-B 1.578(3) Å). Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für das Diboren IMe-(Dur)B=B(Dur)-IME (1.590(5) Å) und das zugehörige Radikalkation in $[\text{IME-Dur}]^+[\text{BAr}^f_4]^-$ (1.636(4) Å) erhalten.^[8] Des Weiteren zeigen die strukturellen Parameter des Borolfragments von **6** eine gute Übereinstimmung mit denen des verwandten Radikalanions $[\mathbf{1}^\bullet]^+[\text{Cp}^*\text{Co}^+]$ (Tabelle 1).^[8] Hier führt die Ein-Elektronen-Reduktion zu einer merklichen Angleichung der Bindungslängen des CB_4 -Grundgerüstes im Vergleich zur neutralen Ausgangsverbindung $\text{MesBC}_4\text{Ph}_4$ (**1**),^[7] was im engen Zusammenhang mit dem Verlust an antiaromatischem Charakter und dem Übergang zu einem delokalisierten, aromatischen π -Elektronensystem (vergleiche aromatische Borol-Dianionen) steht.^[7]

Im Rahmen dieser Studien ist es uns somit gelungen, ein seltenes Beispiel für ein stabiles Radikalanionen-Radikalkationen-Paar (**6**) durch Elektronen-Transfer-Reaktion zwischen einem neutralen Diboren (**4**) und einem antiaromatischen Borol (**1**) zu isolieren. Das herausragendste Merkmal von **6** ist dessen Zusammensetzung aus Bor-zentriertem Radikalanion (Borol) und Bor-zentriertem Radikalkation (Diboren). Der Schlüssel für die erfolgreiche Synthese von **6** ist hierbei das außergewöhnlich hohe Reduktionsvermögen von

neutralen elektronenreichen Diborenen. Wir konnten zeigen, dass durch gezielten Austausch der Substituenten in der Peripherie der B-B-Doppelbindung eine Feineinstellung der elektrochemischen Eigenschaften gelingt. So ermöglichen Alkylsubstituenten (*iPr*) und stark elektronenschiebende NHC-Liganden (*iPr*) eine weitere Verschiebung der Reduktionspotentiale zu negativeren Werten (**4** (*iPr*): $E_{1/2} = -1.95$ V; **3** (IMe): $E_{1/2} = -1.55$ V; **2** (PEt₃): $E_{1/2} = -1.05$ V). Auf diese Weise gelingt sogar die Ein-Elektronen-Reduktion von MesBC₄Ph₄ (**1**), wofür üblicherweise sehr starke Reduktionsmittel notwendig sind.

Eingegangen am 26. September 2014
Online veröffentlicht am 11. November 2014

Stichwörter: Borole · Diborene · Elektronentransfer · Radikal-anionen-Radikalkationen-Paar · Redoxchemie

- [1] a) M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*, 7. Aufl., Wiley, New York, 2013; b) J. Mattay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 825–845; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 849–870.
- [2] W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 613–614; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 609–610.
- [3] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; b) G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446–6449.
- [4] a) H. D. Roth, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 540–546; b) R. Carmieli, A. L. Smeigh, S. M. M. Conron, A. K. Thazhathveetil, M. Fuki, Y. Kobori, F. D. Lewis, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11251–11260.
- [5] a) X. Li, Z. Cai, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10115–10123; b) I. A. Solov'yov, T. Domratcheva, K. Schulten, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3845; c) J. D. Megiatto, Jr., D. D. Méndez-Hernández, M. E. Tejeda-Ferrari, A.-L. Teillout, M. J. Llansola-Portolés, G. Kodis, O. G. Poluektov, T. Rajh, V. Mujica, T. L. Groy, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 423–428.
- [6] a) T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *B30*, 763–768; b) T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 471–472; c) M. Decoster, F. Conan, J. E. Guerchais, Y. Le Mest, J. S. Pala, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1741–1750.
- [7] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jiminez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031–3034.
- [8] H. Braunschweig, P. Bissinger, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.
- [9] a) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385; c) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501; d) H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9159–9162; e) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229–12233; f) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914; g) H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1–53.
- [10] A. Iida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6952–6955.
- [11] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5595–5609.
- [12] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079; c) J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Festerbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355.
- [13] a) D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197; b) D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11036–11037.
- [14] a) M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997–4007; b) S. B. Thorpe, X. Guo, W. L. Santos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 424–426; c) K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255; d) A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5130–5134; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5256–5260.
- [15] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; b) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742.
- [16] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [17] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [18] Details zu den Experimenten sowie den spektroskopischen, kristallographischen und theoretischen Untersuchungen können den Hintergrundinformationen entnommen werden. Zusätzlich sind in den Hintergrundinformationen Abbildungen der Kristallstrukturen von *iPr*-BCl₂*iPr*, **4** und **5**, das Cyclovoltammogramm von **4** sowie die UV/Vis-Spektren von **4**–**6** gezeigt.
- [19] 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.