

Stabile Heterocyclopentan-1,3-diyle**

Alexander Hinz, Axel Schulz* und Alexander Villinger

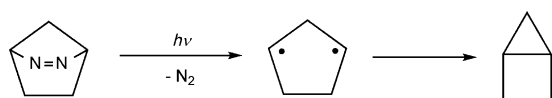
Abstract: Diphosphadiazandiyl, $[(\mu\text{-NR})\text{P}]_2$ ($R = \text{Ter} = 2,6\text{-Dimesitylphenyl}$), ist für seine Fähigkeit, kleine Moleküle mit Mehrfachbindungen zu aktivieren, bekannt. CO ist ein besonders vielversprechendes Molekül für die Aktivierung, da sowohl 1,1- als auch 1,2-Verbrückung von Interesse sind, denn es würde entweder ein [1.1.1]Bicyclus oder ein Carben gebildet. Die Reaktion von CO mit dem Diphosphadiazandiyl läuft bereits bei 1 bar und 25°C ab. Dabei durchläuft CO unter Erhaltung des Biradikalcharakters eine präzedenzlose Ring-erweiterung, die zur Bildung des ersten stabilen Heterocyclopentan-1,3-diyls führt, das seinerseits Merkmale eines molekularen Schalters aufweist.

Singulett-Biradikaloide wurden intensiv untersucht, da sie als Intermediate bei Bindungsbildung und -bruch auftreten.^[1] Da in diesen Molekülen zwei ungepaarte Elektronen vorliegen, ist ihre Herstellung generell schwierig und nur möglich, sofern sterische Abschirmung ihre Reaktivität vermindert. Dies gilt besonders für fünfgliedrige cyclische Biradikaloide. Während die Stammverbindung Cyclopentan-1,3-diyl bereits 1990 von Adams et al. beobachtet wurde,^[2] sind Cyclopentan-1,3-diyle häufig im Fokus neuerer Studien gewesen, die auf In-situ-Spektroskopie und DFT-Rechnungen fußen;^[3–6] diese wurden kürzlich von Abe et al. zusammengefasst.^[7,8] Die übliche Art, derartige 1,3-Biradikale zu generieren, ist die Photolyse bicyclischer Azoalkane (Schema 1). Bislang sind derartige Verbindungen jedoch nicht in präparativem Maßstab synthetisierbar gewesen, da sie Lebenszeiten von deutlich unter einer Sekunde aufweisen. Allerdings konnten Ab-

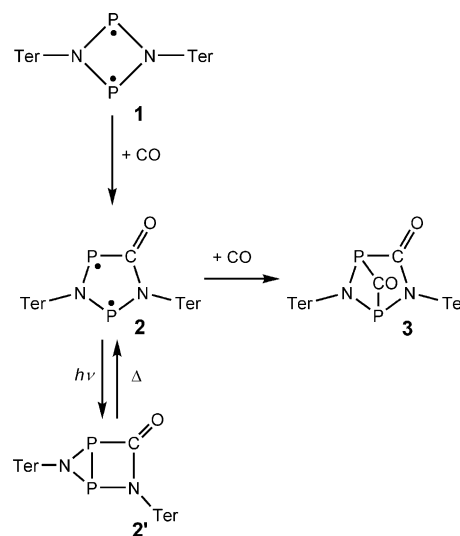
fangprodukte^[9–12] – Hausane ([2.1.0]Bicyclopentane) nach Ringschluss^[4,5,10,13–16] oder auch Cyclopentene nach Gruppenumlagerung^[11,17] – isoliert werden.

Kleine Moleküle der 15. Gruppe befinden sich seit einigen Jahren im Zentrum unserer Untersuchungen, aus denen bereits die Isolierung des ersten Cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan-1,3-diyls und dessen schwereren Homologen, Diarsadiazandiyl, hervorging.^[18–20] Jüngste Berichte über Carbonylierungen mit frustrierten Lewis-Paaren regten unser Interesse an der Aktivierung von CO durch Singulett-Biradikaloide an.^[21,22] Für CO kann weder der 1,1- noch der 1,2-verbrückende Bindungsmodus günstig sein, da für den Erstgenannten eine hohe Ringspannung innerhalb des [1.1.1]Bicyclus auftritt, während der Zweitgenannte ein ungewöhnliches Carben wäre. Wir berichten hier über die Carbonylierung des Diphosphadiazandiyls, die die Synthese des ersten stabilen Cyclopentan-1,3-diyls durch eine ungewöhnliche Ringerweiterung ermöglichte.

Die Umsetzung von $[(\mu\text{-N}^-\text{Ter})\text{P}]_2$ (**1**; $\text{Ter} = 2,6\text{-Dimesitylphenyl}$) erfolgt bereits bei Raumtemperatur mit 1 bar CO-Druck, wodurch das Biradikaloid **2** gebildet wird (Schema 2).^[23] Im Unterschied zur Aktivierung anderer kleiner Moleküle (S_8 , CS_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ usw.) mit **1** läuft die Reaktion aber nur sehr langsam ab. Nach 24 h hatte sich die anfangs orangefarbene Lösung rot gefärbt, obwohl laut ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten noch 75 % des Ausgangsmaterials vorhanden waren. Daher wurden ein Stahlreaktor eingesetzt und der CO-Druck auf 60 bar erhöht. Nach 48 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt werden, und **2** ließ sich in 80 % Ausbeute als kristallines Produkt isolieren.



Schema 1. Bildung von Cyclopentan-1,3-diyl und Ringschluss zum Hausan ([2.1.0]Bicyclopentan).



Schema 2. Synthese des Biradikaloids **2** und photochemische Generierung von **2'** durch UV-Licht.

[*] A. Hinz, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

Prof. Dr. A. Schulz
Abteilung Materialdesign, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der
Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Dr. Udo Armbruster gebührt großer Dank für die Bereitstellung von CO und einem Autoklaven. Wir danken der GDCh und DFG (SCHU 1170/11-1) für finanzielle Unterstützung. Dank gilt auch M. Sc. Jonas Bresien für seine Hilfe bei Computerproblemen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410276> zu finden.

Die Reaktion kann durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, da **2** ein charakteristisches AB-Spinsystem aufweist ($\delta = 254.1, 197.4$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 94.2$ Hz; vgl. $\delta = 276.4$ ppm für **1**). Darüber hinaus konnten kleine Mengen des doppelten CO-Additionsprodukts **3** beobachtet werden ($< 5\%$, $\delta[^{31}\text{P}] = 169.9$ und 246.3 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 45$ Hz). Es war allerdings nicht möglich, Mengen von **3** zu generieren, die zur Isolierung ausreichen, auch nicht durch Langzeitreaktion von **2** unter 60 bar CO-Druck, da CO aus dem Molekül eliminiert wurde, sobald der CO-Druck entfernt wurde. Optimierte Reaktionsbedingungen lieferten bis zu 95 % Ausbeute von **2** binnen 9 h bei 60 bar CO-Druck und Raumtemperatur. Diese Befunde können durch DFT-Rechnungen am Modellsystem $[(\mu\text{-NPh})\text{P}]_2$ (**1Ph**) in Bezug auf Reaktionsmechanismus und Thermodynamik untermauert werden (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).^[23]

Wiederholte Versuche, die Struktur von **2** durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie (XRD) aufzuklären, lieferten nur schlechte Datensätze, da sich die Kristalle bei verschiedenen Temperaturen zersetzten ($-40, -100, -170^\circ\text{C}$), ermöglichten aber die Identifizierung von **2** (Abbildung 1), da zumindest die Konnektivität bestätigt werden konnte. Um Phasenumwandlungen auszuschließen, wurde auch noch ein anderes Solvat (solvatfrei und Bis-THF-Solvat) kristallisiert; allerdings führte auch dieser Versuch nicht zum Erfolg. Da die Kristalle mit Stickstoff gekühlt werden, wurde eine weitere Probe von **2** 100 bar N_2 -Druck ausgesetzt, jedoch ohne eine Reaktion hervorzurufen, wodurch nur noch die Röntgenstrahlung selbst als Ursache für die Zersetzung infrage kam. Daher wurde der Einfluss von Strahlung untersucht, da auch für 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl die Bildung einer transannularen Bindung durch UV-Anregung induziert werden konnte.^[24] Die UV-Bestrahlung des roten Biradikaloids **2** führt zur Bildung eines farblosen Produkts **2'** (Schema 2; $\delta[^{31}\text{P}] = -105.7, -99.4$ ppm, $|^2J_{\text{PP}}| = 52.0$ Hz) in Übereinstimmung mit theoretischen Daten (siehe Hintergrundinformationen).^[23] Die Verschiebung wie auch die relativ kleinen $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungen sind charakteristisch für gespannte $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine, was die Bildung eines Hausanprodukts belegt.^[25,26] Die Isolierung des farblosen Produkts schlug fehl, da sich **2'** innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur in Benzollösung thermisch wieder in das Biradikaloid **2** umwandelte (Schema 2; $2\text{Ph} \rightarrow 2'\text{Ph}$, $\Delta G^{298} = 7.0$ kcal mol $^{-1}$). Die intensiv rote Farbe von **2** wird durch einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang im fünfgliedrigen Ring verursacht ($\lambda_{\text{max}} = 531$ nm), wie durch zeitabhängige (TD-)DFT-Rechnungen bestätigt wurde ($\lambda_{\text{max,theo}} = 591$ nm). Daher kann geschlossen werden, dass durch die UV-Anregung das LUMO (π^*) populiert wird, das große Koeffizienten für eine transannuläre Bindung aufweist (Abbildungen 2 und 3). Derartige Merkmale sind in Einklang mit einer Beschreibung als photochromer molekularer Schalter.^[27,28] Im Unterschied zur Stammverbindung, dem Cyclopentandiyl (oder Hausan; Schema 1), wird das Biradikaloid (Cyclopentandiyl-Analogon) durch intramolekulare π -Elektronendelokalisation stabilisiert (Abbildung 2), wodurch das Hausan weniger stabil ist (7.0 kcal mol $^{-1}$), während für das Cyclopentandiyl keine derartige Stabilisierung möglich ist. Dennoch liegt auch das Hausan **2'** in einem Minimum auf der Energiehyperfläche. Es

sei angemerkt, dass der Bestrahlungsgleichgewichtszyklus nicht vollständig reversibel ist und dass schnell Zersetzungsprodukte auftreten.

Weitere Belege können aus ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden, da zwei magnetisch nicht äquivalente Terphenylgruppen vorliegen.^[23] Das Strukturmodell von **2** wird weiter durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie (CI) gestützt, da Fragmente gefunden wurden, die TerNCO und TerNC entsprechen, wodurch die direkte N-C-Bindung belegt wird. Darüber hinaus hat der Peak von **1** $^+$ die höchste Intensität, während für $[\text{M}]^+$ lediglich $< 2\%$ gefunden wurde, was belegt, dass CO bei Ionisierung leicht wieder eliminiert werden kann. Das Biradikaloid **2** kann prinzipiell in großer Menge synthetisiert werden und ist feuchtigkeits- sowie luftempfindlich. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung ist **2** bei -40°C stabil; der thermische Zersetzungspunkt liegt bei 148°C .

Die (schlechten) XRD-Strukturdaten (von **2** und **2**·THF) und die berechneten Daten (pbe1pbe/6-31G(d,p)-Niveau)^[23] sind in guter Übereinstimmung. Markantes Merkmal der Struktur ist ein annähernd planarer fünfgliedriger Ring (berechnete Abweichung von der Planarität $< 6.2^\circ$), in dessen Ebene auch die C=O-Einheit liegt ($< \text{OCPN} = 178.7^\circ$). Die zentralen Phenylringe der Terphenyle sind gegeneinander verkippt, sodass eine Tasche durch die vier Mesitylgruppen gebildet wird, die den fünfgliedrigen Ring sterisch gut abschirmen (Abbildung 1). Wie durch die P-N-Abstände und eine Natürliche-Bindungsbasis(NBO)-Analyse belegt ist, hat die N1-P1-N2-Einheit wesentlich mehr Doppelbindungscharakter als die N1-P2-C-Einheit (N1-P1 1.687, N2-P1 1.669 gegenüber N1-P2 1.741, P2-C 1.793 Å). Der transannuläre P...P-Abstand beträgt 2.961 Å und ist damit wesentlich größer als in **1** (2.612 Å; vgl. $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P-P}) = 2.22$ Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P-P}) = 3.35$ Å; kov. = kovalent, vdW = van der Waals).^[29] Im Unterschied dazu weist das Hausan **2'** einen dreigliedrigen Ring auf, der nahezu rechtwinklig entlang einer P-P-Bananenbindung (P1-P2 2.167 Å) an einen viergliedrigen Ring anelliert ist; weiterhin liegen P-N-Einfachbindungen (N1-P1 1.757, N2-P1 1.797, N1-P2 1.792 Å) und eine lokalisierte C=O-Bindung vor. Diese Strukturmerkmale des Biradikaloids **2** werden auch in NBO/NRT-Analysen (NRT = Natürliche Resonanz-

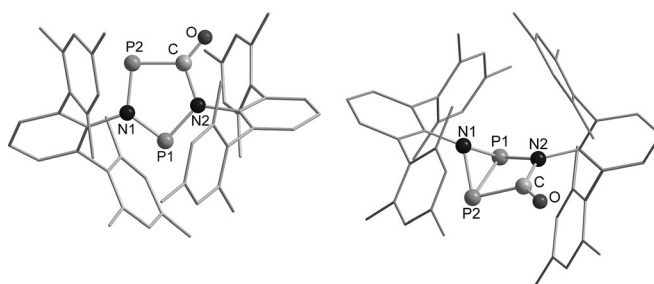


Abbildung 1. Berechnete Strukturen des Cyclopentandiyls **2** (links) und des Hausans **2'** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: **2**: P1...P2 2.961, N1-P1 1.687, N2-P1 1.669, N1-P2 1.741, P2-C 1.793, C-N2 1.434, C-O 1.223; P1-N1-P2 120.5, Σ_{Pentagon} (Innenwinkel): 539.7. **2'**: P1-P2 2.167, N1-P1 1.757, N2-P1 1.797, N1-P2 1.792, P2-C 1.917, C-N2 1.382, C-O 1.208, P1-N1-P2 75.3, Σ_{Pentagon} (Innenwinkel) 462.3.

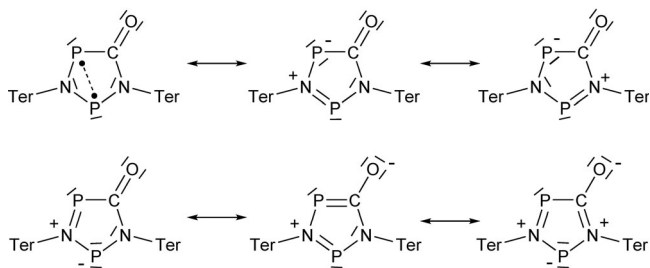
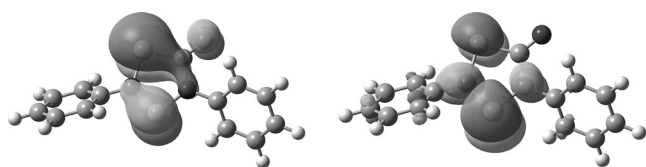
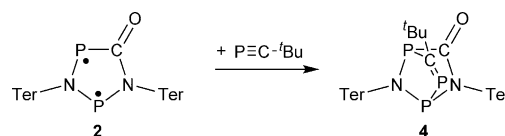


Abbildung 2. Oben: HOMO (links) und LUMO (rechts) für die Modellverbindung **1Ph**; unten: wichtige Resonanzstrukturen von **2**.^[23]

Theorie) widerspiegelt, die eine Resonanz zwischen biradikaloiden und zwitterionischen Strukturen des sechs π -Elektronen enthaltenden fünfgliedrigen Heterocyclus nahelegen (Abbildung 2). Die Besetzung der p-Atomorbitale senkrecht zum fünfgliedrigen Ring beträgt nach NBO-Analyse $5.7e$ (C 0.84, N1 1.70, P1 0.66, N2 1.60, P2 0.90). Darüber hinaus legte die NBO-Analyse eine Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung entlang der P-N-P-Einheit offen (NBO-Hyperbindung), die durch die Wiberg-Bindungsindizes untermauert wird (2.42 bzw. 2.43 für beide P-Atome mit einem transannularen P...P Beitrag von 0.39). Aus NICS-Rechnungen (NICS = Kern-unabhängige chemische Verschiebungen) wurde auf Aromatizität geschlossen.^[30] Für **2** sind $\text{NICS}(0) = -7.5$ und $\text{NICS}(1) = -5.7$ und -5.3 ppm. Die Grenzorbitale zeigen die typischen Merkmale von Biradikaloiden, denn das LUMO ist primär transannular π -bindend auf den P-Atomen lokalisiert, über den Heterocyclus aber antibindend, während das HOMO antibindend zwischen den P-Atomen ist, aber bindend auf den PCN- und PN-Einheiten. Daher führt die Erhöhung der LUMO-Population zu einer transannular P...P-bindenden Situation, die in Übereinstimmung mit dem Experiment zur Bildung des Hausans führt. Die Delokalisation in die CO- π -Bindung ist schwächer ausgeprägt. CASSCF-(2,2)-Rechnungen (CASSCF = complete active space self consistent field) bestätigten den Biradikalcharakter von **2**. Die dominanten Beiträge zur CI-Wellenfunktion des ^1A -Zustands sind $\Phi(^1\text{A}) = 0.94 |\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^2\rangle - 0.33 |\pi_1^2 \pi_2^2 \pi_4^2\rangle$.^[23] Ein gutes Maß für den Biradikalcharakter ist $\beta = 2c_2^2/(c_1^2 + c_2^2)$, das 22% für **2** beträgt (vgl. $[(\mu\text{-NTer})\text{P}]_2$ (**1**) 25%).^[18,19,31–34] Weiterhin belegen die Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale (HOMO: 1.44e, LUMO: 0.56e) deutlich den offensichtlichen Singulett-Biradikalcharakter.^[35]

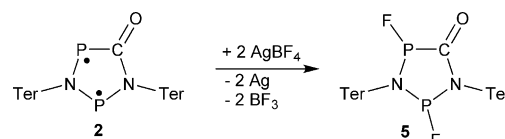
Als Beispiel für die Reaktivität des neuen Cyclopentandiyls wurde die Reaktion mit einem Phosphaalkin untersucht (Schema 3). $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ addierte regioselektiv in nahezu quantitativer Ausbeute an **2**, wie durch NMR-Spektren, Elementaranalyse, Schwingungsspektroskopie und Einkristall-Röntgendiffraktometrie von **4** gezeigt wurde. Die Selektivität wird durch sterische Hinderung induziert, wobei die Addition des terminalen P-Atoms des $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ an P1 in **2**



Schema 3. Synthese von **4**.

und das den organischen Rest tragende C-Atom an P2 erfolgt. Die aus den Terphenyl-Substituenten gebildete Tasche wird durch CO-Insertion verformt, sodass P1 besser abgeschirmt wird (Abbildungen 1 und 3). In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund wird das andere Isomer als um $18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger günstig berechnet. Durch die Addition von $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ wird die C=O-Streckschwingung bathochrom von $\tilde{\nu} = 1705$ auf 1663 cm^{-1} verschoben, was stärkere konjugative Effekte in **4** als in **2** in Bezug auf die C=O-Bindung untermauert. **4** weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AMX-Spinsystem auf: P2 ($\delta = 61.6$ ppm) ist nur schwach mit den beiden anderen P-Atomen gekoppelt ($|^2J_{\text{PP}}| = 17.0, 14.3$ Hz), wohingegen letztere ($\delta = 346.3$ für P3 und $\delta = 145.2$ ppm für P1) eine große Kopplung von $|^1J_{\text{PP}}| = 224$ Hz aufweisen. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Molekülstruktur, die einen gewinkelten fünfgliedrigen Heterocyclus aufweist, der durch eine P=C-Einheit überbrückt wird. Im Unterschied zu **2** hat der zentrale [2.2.1]Bicyclus von **4** P-N-Bindungslängen von 1.733(2)–1.749(2) Å, die stark polarisierten Einfachbindungen entsprechen, während die vormalige C-P-Dreifachbindung auf 1.6804(1) Å (vgl. $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{C}) = 1.69$ Å) verlängert ist.^[29] Gegenüber dem Wert für **2** ist der transannulare P...P-Abstand leicht verringert und beträgt 2.8109(7) Å, allerdings liegt nach wie vor keine bindende Wechselwirkung vor, wie durch NBO- und Molekülorbitalanalysen gezeigt wird.

Weiterhin ist die Halogenierung von **2** möglich, z. B. durch Umsetzung mit AgBF_4 , was zur fluorierten Verbindung **5** führt (Schema 4). Durch die Existenz zweier prochiraler P-



Schema 4. Synthese von **5**.

Atome in **2** können aber verschiedene Isomere bei dieser Reaktion entstehen. Drei dieser Isomere konnten in ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren beobachtet werden (Tabellen S1 und S2 der Hintergrundinformationen). Für die Strukturaufklärung geeignete Einkristalle konnten in geringer Ausbeute erhalten werden (Abbildung 3).^[39] Aus den gewonnenen Daten konnte die Struktur von **5** bestätigt werden, die einen leicht verzerrten fünfgliedrigen $\text{P}_2\text{N}_2\text{C}$ -Ring aufweist (P2-N1-P1-N2 $14.8(1)^\circ$) und in der sich die F-Atome an beiden P-Atomen in *trans*-Stellung befinden (*R,R*-Isomer). Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen charakteristische große $|^1J_{\text{PF}}|$ -Kopplungskonstanten von mehr als 1000 Hz.^[36–38] Die $\delta(^{31}\text{P})$ -

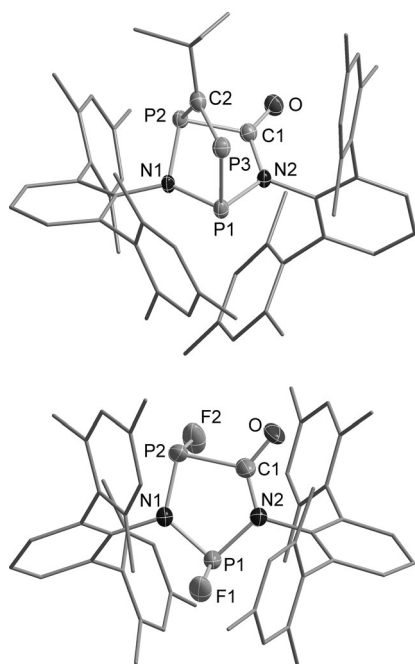
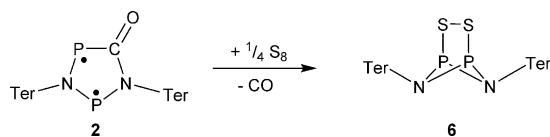


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** (oben) und dem *R,R*-Isomer von **5** (unten). Thermische Ellipsoide sind bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt (173 K). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **4**: P1–N1 1.733(2), P1–N2 1.746(2), P1–P3 2.2855(8), P3–C2 1.680(2), O1–C1 1.209(3), N1–P2 1.749(2), P2–C2 1.870(2), P2–C1 1.875(2), P1...P2 2.8108(1); N1–P1–N2 92.83(8), N1–P1–P3 94.29(6), N2–P1–P3 96.77(6). **5**: P1–F2 1.588(3), P1–N1 1.691(3), P1–N2 1.716(2), P2–F1 1.596(3), P2–N1 1.708(2), P2–C1 1.870(8), C1–O1 1.236(9), C1–N2 1.341(8), P1...P2 2.943(3).

und $\delta[^{19}\text{F}]$ -Verschiebungen sind allerdings deutlich hochfeldverschoben gegenüber denen von $[(\mu\text{-}i\text{Pr})\text{P}(\text{F})_2]_2$ (vgl. $\delta[^{31}\text{P}] = 165.5, 247.9$ ppm und $\delta[^{19}\text{F}] = -23.2, -36.4$ ppm).

Abschließend wurde die Reaktion von **2** mit elementarem Schwefel untersucht (Schema 5). Sie führt zur quantitativen Eliminierung von CO und zur Bildung von $[(\text{TerNPS})_2]$ (**6**; $\delta[^{31}\text{P}] = 223.7$ ppm), das bereits aus vorherigen Studien bekannt ist.^[20] Diese reversible Bindung von CO könnte einen Ansatz für eine katalytische Aktivität von Singulett-Biradikaloiden liefern.



Schema 5. Umsetzung von **2** mit Schwefel.

Das erste stabile Heterocyclopentan-1,3-diyl (**2**) konnte durch Insertion von CO in eine P–N-Bindung des Diphosphadiazandiyls hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Durch Bestrahlung wurde das Hausanisomer generiert und spektroskopisch charakterisiert. Die Befunde werden durch quantenchemische Rechnungen untermauert. Experimentell konnte der Biradikalcharakter von **2** durch die Reaktion mit einem Phosphaalkin und CO sowie durch Ak-

tivierung von S_8 und Halogenierungsreaktionen, die typisch für Singulett-Biradikaloide sind, bewiesen werden.^[18–20] In zukünftigen Studien wollen wir die Aktivierung von Isonitrilen ($\text{R}-\text{NC}$) untersuchen, die isolobale Analoga zum CO darstellen, wegen ihres organischen Substituenten jedoch größere Variationsmöglichkeiten bieten. Es ist anzunehmen, dass durch eine geeignete Wahl des Substituenten in $\text{R}-\text{NC}$ (was bei CO nicht möglich ist) stabilere photochrome molekulare Schalter gebildet werden können.

Eingegangen am 20. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 21. Januar 2015

Stichwörter: Aktivierung · Biradikaloide · Kohlenmonoxid · Phosphor · Radikale

- [1] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [2] J. S. Adams, R. B. Weisman, P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9115–9121.
- [3] D. Y. Zhang, D. A. Hrovat, M. Abe, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12823–12828.
- [4] M. Abe, S. Kawanami, C. Ishihara, M. Nojima, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5622–5626.
- [5] M. Abe, C. Ishihara, S. Kawanami, A. Masuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10–11.
- [6] M. Abe, H. Furunaga, D. Ma, L. Gagliardi, G. J. Bodwell, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7612–7619.
- [7] M. Abe, J. Ye, M. Mishima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808–3820.
- [8] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [9] W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5316–5322.
- [10] M. Abe, W. Adam, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11304–11310.
- [11] M. Abe, W. Adam, T. Heidenfelder, W. M. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019–2026.
- [12] T. Nakamura, A. Takegami, M. Abe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1956–1960.
- [13] W. Adam, W. T. Borden, C. Burda, H. Foster, T. Heidenfelder, M. Heubes, D. A. Hrovat, F. Kita, S. B. Lewis, D. Scheutzw, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593–594.
- [14] M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6540–6541.
- [15] T. Nakagaki, T. Sakai, T. Mizuta, Y. Fujiwara, M. Abe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10395–10404.
- [16] M. Abe, M. Hattori, A. Takegami, A. Masuyama, T. Hayashi, S. Seki, S. Tagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8008–8014.
- [17] M. Abe, W. Adam, W. T. Borden, M. Hattori, D. A. Hrovat, M. Nojima, K. Nozaki, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 574–582.
- [18] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [19] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [20] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [21] M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567–18574.
- [22] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243–2246; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2299–2302.

- [23] Hintergrundinformationen enthalten Details über die Synthese, die spektroskopische Charakterisierung sowie zu den Rechnungen.
- [24] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216.
- [25] R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 765–767.
- [26] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1566–1574.
- [27] E. C. Harvey, B. L. Feringa, J. G. Vos, W. R. Browne, M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 1–10.
- [28] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789–1816.
- [29] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [30] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [31] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [32] K. C. Mondal et al., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743.
- [33] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850.
- [34] 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.
- [35] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, G. M. Chaban, K. R. Glaesemann, W. J. Stevens, C. Gonzalez, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4199–4207.
- [36] A. V. Cunliffe, E. G. Finer, R. K. Harris, W. McFarlane, *Mol. Phys.* **1967**, *12*, 497–499.
- [37] J. F. Nixon, B. Wilkins, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *B25*, 649–651.
- [38] R. Keat, D. S. Rycroft, E. Niecke, H. Schäfer, H. Zorn, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1665–1666.
- [39] CCDC 1042900 (**4**) und 1042899 (**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.