

Hochaktive Titanocen-Katalysatoren für Epoxid-Hydrosilylierungen – Synthese, Theorie, Kinetik, EPR-Spektroskopie

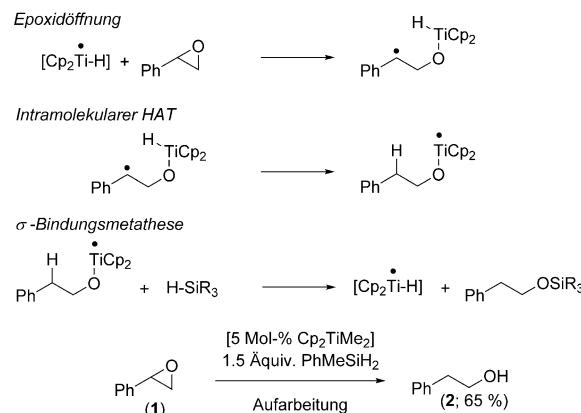
Dina Schwarz, G. Henriques[†], Katharina Zimmer[†], Sven Klare[†], Andreas Meyer, Elena Rojo-Wiechel, Mirko Bauer, Rebecca Sure, Stefan Grimme, Olav Schiemann,* Robert A. Flowers II* und Andreas Gansäuer*

Abstract: Die einfache Erzeugung von Titanocen(III)-Hydriden ermöglicht Epoxid-Hydrosilylierungen mit geringen Katalysatormengen, hohen Ausbeuten und Selektivitäten in der Radikalreduktion. Die Untersuchung des Mechanismus mittels kinetischer, EPR-spektroskopischer und theoretischer Methoden legt einen ungewöhnlichen Ruhezustand des Katalysators nahe, der zu einer inversen Reaktionsordnung im Epoxid führt.

Epoxid-Hydrosilylierungen sind fast unerforschte Reaktionen zur Alkoholsynthese.^[1] In Kombination mit der Epoxidierung ermöglicht die Titanocen-katalysierte^[2] Hydrosilylierung eine formale, zweistufige Anti-Markownikow-Addition von Wasser an Olefine (Schema 1), die die klassische Hydroborierung umgeht.

Allerdings zeigen sich dabei auch die Schwierigkeiten in der Handhabung der reaktiven und relativ instabilen Titanocen(III)-Hydride (im Folgenden $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$). Deren zuverlässige Erzeugung ist schwierig und erfolgt meist unter forcierenden Bedingungen^[3] oder aus empfindlichen Verbindungen.^[4] Im Folgenden wird eine von Titanocendichloriden ausgehende, robuste und leicht durchführbare Methode zur Katalysatoraktivierung vorgestellt. Zudem wird der Reaktionsmechanismus untersucht, und EPR-Daten der gebildeten Radikalspezies werden vorgestellt.

Ausgangspunkt war die In-situ-Erzeugung von $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$. $[\text{Cp}_2\text{TiR}]$ -Verbindungen sind hierfür wegen der schwachen Ti-C-Bindung besonders attraktiv.^[5] Abbildung 1 zeigt be-



Schema 1. Titanocen-katalysierte Epoxid-Hydrosilylierung.^[1a]

rechnete Freie Enthalpien für die σ -Bindungsmetathese mit PhSiH_3 und $(\text{EtO})_3\text{SiH}$.^[6]

Die ΔG_{298} -Werte der Metathese zeigen, dass die Bildung von $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ mit PhSiH_3 für $R = \text{Me}$ exergonisch, thermoneutral für $R = \text{Allyl}$ und endergonisch für $R = \text{Ph}$ ist. $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ergibt ungünstigere Werte. $[\text{Cp}_2\text{TiAllyl}]$ ist in der Praxis besonders attraktiv, da es *in situ* durch Rühren von Cp_2TiCl_2 (1.0 Äquiv.) mit AllylMgBr (2.2 Äquiv.) in THF (1–10 min, violette Lösung) gebildet werden kann.^[5] Nach Zugabe von PhSiH_3 (1.5 Äquiv. bzgl. Epoxid) entsteht $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ („Allylaktivierung“) in 1–10 min (grüne Lösung).

Schema 2 zeigt synthetische Beispiele. Die Reaktion von 1 mit 3 führt zu sehr guten Ergebnissen. Mit 1 Mol-% 3 können 97% 5 isoliert werden (86% 5 mit 0.5 Mol-% $(\text{Cp}_2\text{TiOEt})_2$, d.h. 1 Mol-% [Ti], und 78% 5 mit 1 Mol-% Cp_2TiMe_2).^[1a]

Der Reaktionsmechanismus wurde zunächst durch EPR-Spektroskopie^[7] der durch „Allylaktivierung“ erhaltenen

$\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{R}^*\text{THF}$	PhSiH_3	$\text{Cp}_2\text{TiCp}_2-\text{H}^*\text{THF}$	PhSiH_2R
	oder $(\text{EtO})_3\text{SiH}$		oder $(\text{EtO})_3\text{SiR}$
	R = Me	R = Ph	R = Allyl
PW6B95-D3	-4.2 (+4.3)	+2.5 (+15.0)	+0.6 (+9.7)
B3LYP-D3	-3.8 (+5.2)	+3.2 (+16.4)	+0.6 (+10.1)

Abbildung 1. Berechnete ΔG -Werte für die Erzeugung von $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ mittels σ -Bindungsmetathese in THF bei 298.15 K in kcal mol^{-1} . Werte in Klammern beziehen sich auf $(\text{EtO})_3\text{SiH}$. Zum Vergleich sind Daten für zwei dispersionskorrigierte Dichtefunktionale angegeben.

[*] D. S. G. Henriques,^[†] K. Zimmer,^[†] S. Klare,^[†] E. Rojo-Wiechel, Prof. Dr. A. Gansäuer

Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn
(Deutschland)

E-Mail: andreas.gansaeuer@uni-bonn.de

M. Bauer, Dr. R. Sure, Prof. Dr. S. Grimme
Mulliken Center for Theoretical Chemistry

Institut für Physikalische Chemie und Theoretische Chemie
Universität Bonn, Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)

A. Meyer, Prof. Dr. O. Schiemann

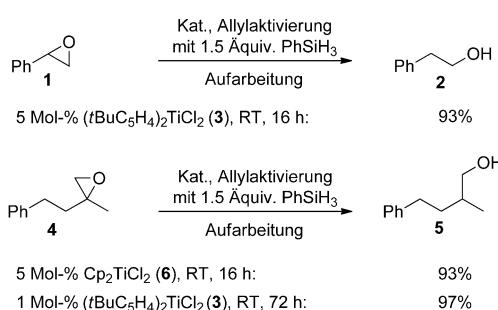
Institut für Physikalische Chemie und Theoretische Chemie
Universität Bonn, Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)

Prof. Dr. R. A. Flowers II

Department of Chemistry, Lehigh University
Bethlehem, PA 18015 (USA)

[†] Diese Autoren trugen zu gleichen Teilen zu dieser Veröffentlichung bei.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601242> zu finden.



Lösung untersucht. Hierzu wurde die Aktivierung unter Standardbedingungen jeweils mit PhSiH₃ oder PhSiD₃ durchgeführt. Die entsprechenden X-Band-EPR-Spektren sowie deren Simulationen sind in Abbildung 2 gezeigt. Mit PhSiH₃ werden zwei dominierende Signale beobachtet. Das erste Signal liegt bei $g_{\text{iso},\text{Quintett}} = 1.9970$ und zeigt eine Quintett-Hyperfeinkopplung (hfc) mit einer Kopplungskonstante von 8.75 MHz. Dieses Quintett kann einem Addukt aus

PhSiH₃ und Cp₂TiH zugeordnet werden (Abbildung 2). Rechnungen zeigen, dass die Bildung dieses Komplexes stark exergonisch ist. Die berechneten hfc-Konstanten stimmen mit den gemessenen qualitativ überein (siehe die Hintergrundinformationen). Das andere Signal liegt bei $g_{\text{iso},\text{Triplatt}} = 1.9930$ und zeigt ein Triplatt mit einer hfc-Konstanten von 20.50 MHz. Die Hyperfeinstruktur beider Signale verschwindet bei der Verwendung von PhSiD₃. Das Triplatt lässt sich auf einen Komplex aus solvatisiertem HMgBr und Cp₂TiH oder das entsprechende Dimer (siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen) zurückführen. Brintzinger und Mach haben ähnliche Verbindungen isoliert und charakterisiert.^[5b,8] Alle detektierten Spezies weisen somit Ti-H-Bindungen auf.

Um den Mechanismus der Reaktion zu verstehen, wurde eine Reihe kinetischer Experimente zur Hydrosilylierung von **4** nach „Allylaktivierung“ von **6** mit PhSiH₃ durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt wurde in Echtzeit mittels In-situ-IR-Spektroskopie oder Vis-Spektroskopie verfolgt. Jedes Experiment wurde mindestens einmal wiederholt. Zunächst sollte die Stabilität des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen untersucht werden.^[9,10] Um den Umsatz von **4** zu **5** mit 10 Mol-% Katalysator zu verfolgen, wurde **[5]** beobachtet und anschließend **[4]** als Funktion der Zeit aufgetragen (Abbildung 3). Dabei wurde eine größere Katalysatormenge

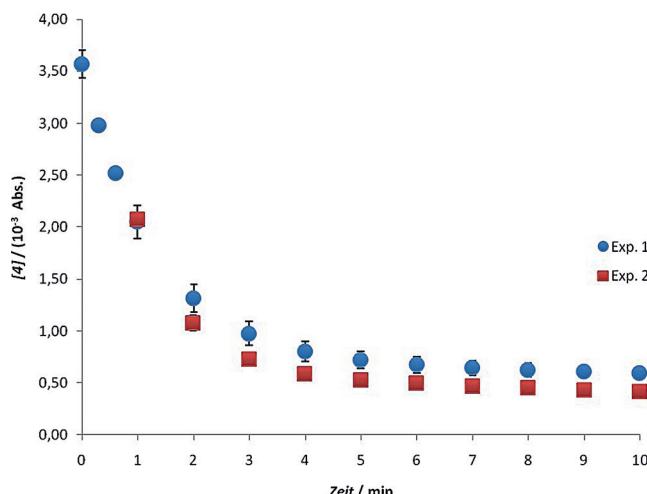
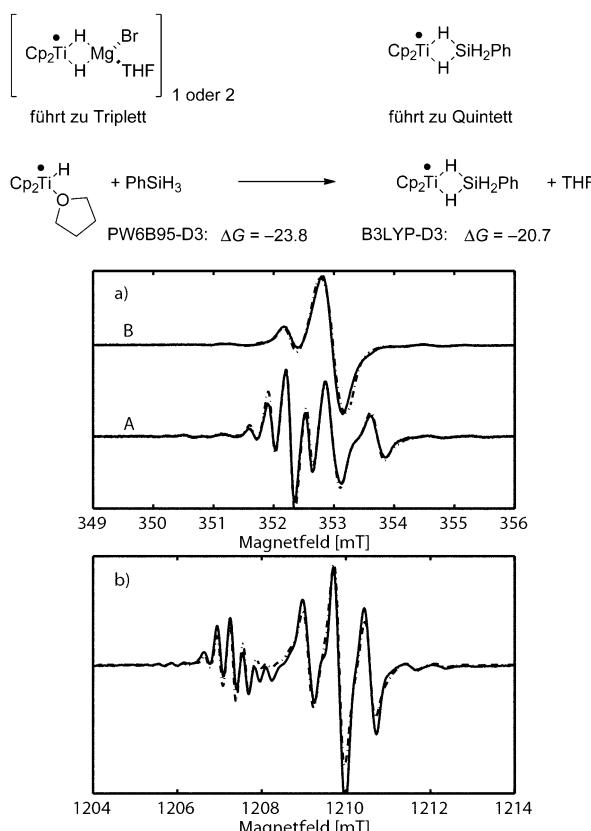


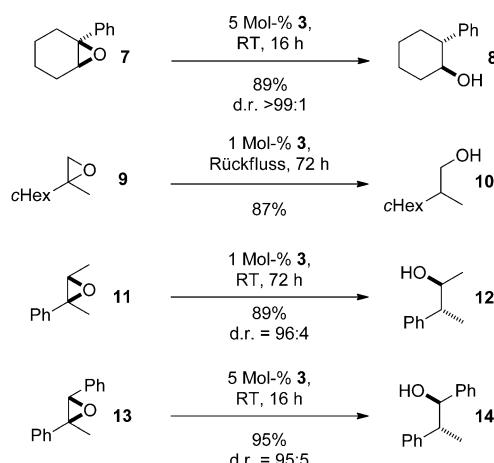
Abbildung 3. Protokoll mit konstanter Überschusskonzentration („same excess experiment“). Auftragung beider Experimente [**4**] gegen Zeit: Exp. 2 mit angepasster Zeitskala (siehe die Hintergrundinformationen).

verwendet, um die Titanocenspezies reproduzierbar zu detektieren und einen schnellen Umsatz zu erreichen. Zu dem Zeitpunkt, an dem **[4]** auf die Hälfte abgesunken ist, sollte die gleiche Menge an PhSiH₃ verbraucht und [Ti] unter idealen Bedingungen konstant sein. Ein zweites Experiment wurde unter den zu diesem Zeitpunkt identischen Bedingungen gestartet. Trägt man die Datenpunkte für das zweite Experiment zusammen mit denen der ersten Reaktion auf, zeigt sich eine gute Überlappung. Dies zeigt eine nur leichte Zersetzung oder Inhibition des Katalysators zu Beginn der Reaktion.^[11]

Die Reaktionsordnungen des Katalysators, **4**, und PhSiH₃ wurden mithilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. Die Reaktion ist näherungsweise erster Ordnung in Bezug auf den Katalysator, aber überraschenderweise inverser Ordnung in **4**.

Wegen störender Silanbanden im IR-Spektrum wurde die Reaktionsordnung des Silans bestimmt, indem [PhSiH₃] variiert und [Cp₂TiH] über In-situ-Vis-Spektroskopie bei 601 nm beobachtet wurde. Die Überlappung aller Graphen ist mit einer Reaktionsordnung von Null bezüglich des Silans vereinbar. Zur Bestätigung wurden zwei weitere Kontrollexperimente durchgeführt. Zum einen wurde die Reaktionsordnung des Silans durch den Einsatz variabler Überschusskonzentrationen („different excess experiment“) bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen). Diese Versuchsreihe, die den Einfluss von [PhSiH₃] untersucht, bestätigt nochmals eine Reaktion nullter Ordnung. Zum anderen zeigt die Reaktion von **7** (Schema 3) eine inverse Reaktionsordnung für das Epoxid (Tabelle 1).

Offensichtlich ist der Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung von Epoxiden komplexer als ursprünglich vermutet. Weder die Epoxidöffnung noch der intramolekulare HAT noch die σ -Bindungsmetathese können der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Eine Erklärung für diese Kinetik ist die Bildung eines Ruhezustands des Kata-



Schema 3. Titanocen-katalysierte Hydrosilylierung mit **3** nach „Allylaktivierung“ und 1.5 Äquiv. (bzw. 2.3 Äquiv. für **9**) PhSiH₃.

Tabelle 1: Reaktionsordnungen der Titanocen-katalysierten Hydrosilylierung von **4** nach „Allylaktivierung“. Werte in Klammern beziehen sich auf **7**.

Reaktant	Reaktionsordnung
[Ti]	$1.2 \pm 0.3^{[a]}$
PhSiH ₃	$0.1 \pm 0.4^{[b]}$
Epoxid 4 (oder 7)	$-1.4 \pm 0.3^{[c]} (-1.3 \pm 0.2)^{[d]}$

Methode der Anfangsgeschwindigkeiten, Bedingungen: [a] [Ti] 3.3–13 mM, 67 mM Epoxid **4**, 103 mM PhSiH₃. [b] Wegen störender Silanbanden im IR-Spektrum wurde für diese Reaktionsordnung die [Ti]-Spezies in situ mit Vis-Spektroskopie verfolgt. [Ti] 2 mM, 37.5 mM Epoxid **4**, 38.0–47.6 mM PhSiH₃. [c] [Ti] 6.7 mM, 67–267 mM Epoxid **4**, 103 mM PhSiH₃. [d] [Ti] 6.7 mM, 67–183 mM Epoxid **7**, 103 mM PhSiH₃.

lysators, der das Epoxid reversibel bindet, ohne es zu öffnen. Ein plausibler Vorschlag ist die Bindung des Epoxids an Cp₂TiOR (OR wird nach Epoxidöffnung und HAT gebildet, Schema 1).

Rechnungen zeigen, dass [Cp₂Ti-OEt] einen stabileren Epoxid-Komplex als [Cp₂Ti-H] bildet (Abbildung 4). Die Öffnung dieses Komplexes zum β -Metalloxyradikal ist deutlich langsamer. In Übereinstimmung mit den Rechnungen zeigt das Experiment, dass [Cp₂TiOEt]₂ **4** nicht öffnet. (siehe die Hintergrundinformationen). Dies weist darauf hin, dass der Epoxidkomplex des Titanocen(III)-Alkoholats tatsächlich der Ruhezustand des Katalysators ist.

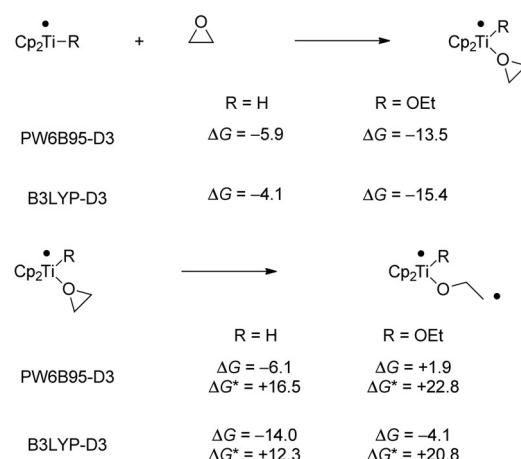


Abbildung 4. Rechnungen zur Komplexierung und Öffnung von Ethylenoxid durch [Cp₂Ti-H] bzw. [Cp₂Ti-OEt] (Freie Enthalpien in kcal mol⁻¹).

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde eine Lösung von Cp₂TiAllyl mit PhSiH₃ und **4** versetzt und sofort in flüssigem N₂ gefroren (Abbildung 5, schwarz). Diese Probenpräparation wurde jeweils mit PhSiH₃ und 2,2-D₂-**4** (rot), PhSiD₃ und **4** (grün) und PhSiD₃ und 2,2-D₂-**4** (blau) wiederholt. Die gefrorenen Lösungen wurden mit gepulster Q-Band-EPR und Elektron-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie (ENDOR-EPR-Spektroskopie) vermessen (Abbildung 5a).^[12] Die Spektren der verschiedenen Proben umfassen einen Bereich von ca. 30 mT mit deutlichen Maxima bei g-Werten von ca. 1.9857 und 1.9651 (siehe die Hintergrundinformationen), die aus mehreren paramagnetischen Spezies resultieren. Die Werte liegen in einem für Titanocene typischen Bereich.^[4,13]

Abbildung 5a zeigt die ENDOR-Spektren der Proben mit ¹H-Hyperfeinstruktur. Bei Verwendung von 2,2-D₂-**4** statt **4** konnte die Protonenresonanz bei einer hfc-Konstante von 2.5 MHz nicht mehr detektiert werden. Analog dazu verringert sich die Resonanz bei 1.0 MHz unter Verwendung von PhSiD₃, obwohl dieser Effekt deutlich schwächer ist. Die kleinere hfc-Konstante weist auf einen größeren Elektron-Kern-Abstand hin. Beide Resonanzen werden unterdrückt, wenn beide Reagenzien deuteriert sind. Außerdem können beim Einsatz deuterierter Reagenzien die Deuteronenresonanzen zu den entsprechenden hfc-Konstanten beobachtet werden (Abbildung 5b). Diese Effekte in den ENDOR-

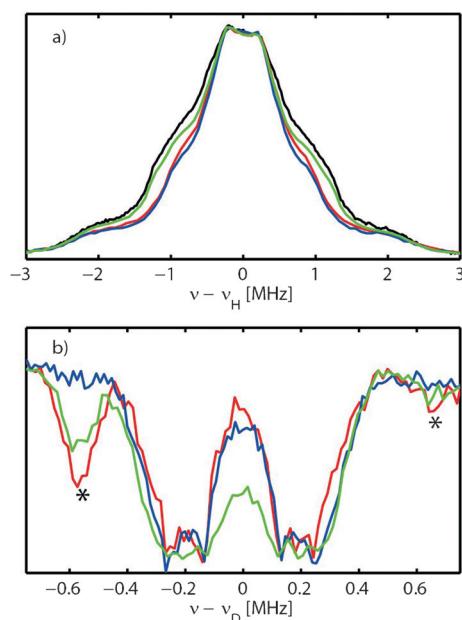


Abbildung 5. Q-Band-Davies-ENDOR-Spektren der Protonen^[12b] (a) und Mims-ENDOR-Spektren der Deuteronen^[12c] (b) der Reaktion mit verschiedenen deuterierten Reagenzien. Schwarz: Keine Deuterierung. Rot: 2,2-D₂-4. Grün: PhSiD₃. Blau: 2,2-D₂-4, PhSiD₃. Die Sternchen in (b) markieren Oberschwingungen der Protonenfrequenz.

Spektren deuten darauf hin, dass ein Ligand am Ti^{III}-Zentrum das Alkoxid ist, das nach Epoxidöffnung und HAT gebildet wird. Ob ein zusätzliches Epoxid am Titan gebunden ist, kann durch die ENDOR-Spektren nicht hinreichend beantwortet werden. Allerdings widersprechen die Spektren dieser Vermutung nicht. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse deuten also darauf hin, dass ein Epoxid-Komplex des [Cp₂TiOR] tatsächlich den Ruhezustand des Katalysators darstellt.

Schließlich wurde die Reaktion an weiteren Substraten untersucht (Schema 3). Die Alkohole wurden in hohen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten (falls zutreffend) erhalten.

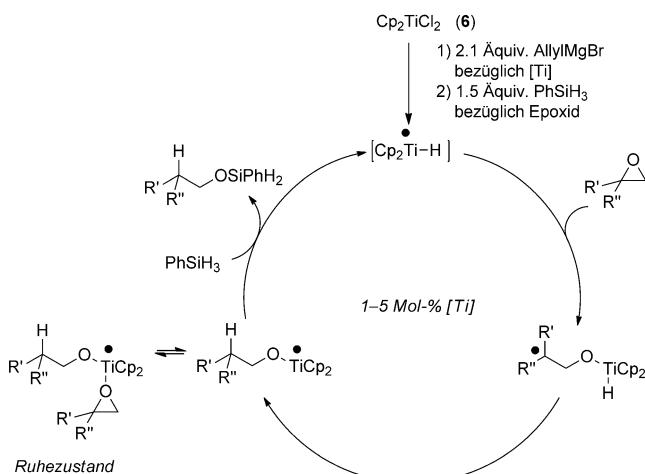


Abbildung 6. Katalysezyklus für die Hydrosilylierung von 6 mit der „Allylaktivierung“.

Es konnte also eine neue Methode für die In-situ-Erzeugung von [Cp₂Ti-H] aus Cp₂TiCl₂ oder substituierten Titanocen, AllylMgBr und PhSiH₃ konzipiert und entwickelt werden. Dieses System weist eine hohe Aktivität und Diastereoselektivität in der Epoxid-Hydrosilylierung auf und ist ein Beispiel für eine atomökonomische Radikalreaktion.^[14] Durch Kombination kinetischer, EPR-spektroskopischer, experimenteller und theoretischer Methoden wurde ein ungewöhnlicher Ruhezustand identifiziert, der zu einer inversen Reaktionsordnung bezüglich des Substrats führt (Abbildung 6).

Danksagung

Wir danken der DFG (SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“ und Ga 619/11-1), der Jürgen Manchot Stiftung (Stipendien an S.K. und D.S.G.H.), und der National Science Foundation (CHE-1123815, R.A.F.) für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: H-Atom-Transfer · Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen · Radikale · Titan

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7671–7675
Angew. Chem. **2016**, *128*, 7801–7805

- [1] a) A. Gansäuer, M. Klatte, G. M. Brändle, J. Friedrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8891–8894; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9021–9024; b) Y.-Q. Zhang, N. Funken, P. Winterscheid, A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6931–6934; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7035–7038.
- [2] Jüngere Beispiele zur Titanocen(III)-Katalyse: a) X. Zheng, J. He, H. H. Li, A. Wang, X. J. Dai, A. E. Wang, P. Q. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13739–13742; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13943–13946; b) J. Streuff, M. Feurer, G. Frey, A. Steffani, S. Kacprzak, J. Weweler, L. H. Leijendekker, D. Krakert, D. A. Plattner, H. Dietmar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14396–14405; c) J. Streuff, A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14232–14242; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14438–14448.
- [3] a) C. Aitken, J. F. Harrod, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11–C13; b) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11703–11714; c) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8952–8965; d) S. Xin, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 999–1002; e) K. Rahimian, J. F. Harrod, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 330–336; f) J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5640–5644.
- [4] E. Samuel, J. F. Harrod, D. Gourier, Y. Dromzee, F. Robert, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3252–3259.
- [5] a) H. A. Martin, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 115–128; b) H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6871–6877; c) E. Klei, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 97–107; d) E. Klei, J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, E. J. Kwak, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 327–339.
- [6] Das Programm Paket TURBOMOLE 7.0^[a] wurde zur Geometrieeoptimierung in der Gasphase und Berechnung thermostatischer Korrekturen auf dem TPSS^[b]-D3^[c,d]/def2-TZVP^[e]-Niveau und zur Berechnung von Einzelpunktenergien auf dem PW6B95^[f]-D3- oder B3LYP^[g,h]-D3-Niveau zusammen mit dem def2-QZVP-Basisatz^[e] verwendet. Lösungsmittelleinflüsse auf ΔG wurden mittels COSMO-RS^[i,j] („continuum solvation model“) berücksichtigt. a) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100; b) J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; c) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich,

- H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; d) S. Grimm, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; e) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; f) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656–5667; g) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; h) P. J. Stephens, J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627; i) A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 2224–2235; j) F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, *48*, 369–385.
- [7] *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance, Theory and Applications* (Hrsg.: S. K. Misra), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [8] a) H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4306–4307; b) V. Kupfer, U. Thewalt, M. Horácek, L. Petrusová, K. Mach, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 540–544; c) S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 85–90; d) R. Gyepes, K. Mach, I. Císařová, J. Louček, J. Hiller, P. Sindelár, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 33–41.
- [9] Ausgewählte Übersichtsartikel zur RPKA: a) D. G. Blackmond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4302–4320; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4374–4393; b) D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10852–10866.
- [10] Jüngere Anwendungsbeispiele zur RPKA: a) A. J. Wagner, S. D. Rychnovsky, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5504–5507; b) M. Scott, A. Sud, E. Boess, M. Klussmann, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 12033–12040; c) N. R. Patel, R. A. Flowers II, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5834–5841; d) Y. N. Ji, R. E. Plata, C. S. Regens, M. Hay, M. Schmidt, T. Razler, Y. P. Qiu, P. Geng, Y. Hsiao, T. Rosner, M. D. Eastgate, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13272–13281; e) P. Ruiz-Castillo, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3085–3092.
- [11] a) R. D. Baxter, D. Sale, K. M. Engle, J.-Q. Yu, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4600–4606; b) J. J. Devery III, J. J. Douglas, J. D. Nguyen, K. P. Cole, R. A. Flowers II, C. R. J. Stephenson, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 537–541.
- [12] a) A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, **2005**; b) E. R. Davies, *Phys. Lett. A* **1974**, *47*, 1–2; c) W. B. Mims, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1965**, *283*, 452–457.
- [13] a) W. W. Lukens, Jr., M. R. Smith III, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1719–1728; b) A. Cangönül, M. Beheldorf, A. Gansäuer, M. van Gastel, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11859–11866.
- [14] a) A. Gansäuer, A. Fleckhaus, M. A. Lafont, A. Okkel, K. Kotis, A. Anoop, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16989–16999; b) A. Gansäuer, M. Beheldorf, D. von Laufenberg, A. Fleckhaus, C. Kube, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers II, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4739–4742; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4819–4823; c) A. Gansäuer, C. Kube, K. Daasbjerg, R. Sure, S. Grimm, G. D. Fianu, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1663–1671; d) A. Gansäuer, D. von Laufenberg, C. Kube, T. Dahmen, A. Michelmann, M. Beheldorf, R. Sure, M. Seddiqzai, S. Grimm, D. V. Sadasivam, G. D. Fianu, R. A. Flowers II, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 280–289; e) A. Gansäuer, S. Hildebrandt, A. Michelmann, T. Dahmen, D. von Laufenberg, C. Kube, G. D. Fianu, R. A. Flowers II, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7003–7006; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7109–7112.

Eingegangen am 3. Februar 2016

Online veröffentlicht am 29. April 2016