Hauptgruppenchemie

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 21784–21788 Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202108370 Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202108370

Reversible und irreversible [2+2]-Cycloadditionen von Heteroallenen an ein Gallaphosphen

Mahendra K. Sharma, Christoph Wölper, Gebhard Haberhauer und Stephan Schulz*

Professor Matthias Driess zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Gallaphosphen $L(Cl)GaPGaL \mathbf{1}$ $(L = HC[C-(Me)N(2,6-i-Pr_2C_6H_3)]_2)$ reagiert mit Carbodiimiden $[C(NR)_2; R = i-Pr, Cy]$ und Isocyanaten [RNCO; R = Et, i-Pr, Cy] unter [2+2]-Cycloaddition zu den viergliedrigen Metallaheterocyclen $LGa(Cl)P[\mu-C(X)NR]GaL$ $(X = NR, R = i-Pr \mathbf{2}, Cy \mathbf{3}; X = O, R = Et \mathbf{4}, i-Pr \mathbf{5}, Cy \mathbf{6})$. Verbindungen $\mathbf{4-6}$ reagieren mit CO_2 reversibel unter [2+2]-Cycloaddition bei Raumtemperatur zu den sechsgliedrigen Metallaheterocyclen $LGa(Cl)P[\mu-C(O)N(R)GaL$ $(R = Et \mathbf{7}, i-Pr \mathbf{8}, Cy \mathbf{9})$, die mittels IR-, heteronuklearer $({}^{1}H, {}^{13}C[{}^{1}H], {}^{31}P[{}^{1}H])$ NMR-Spektrosskopie und Elementaranalyse charakterisiert wurden. Quantenchemische Rechnungen lieferten ein vertieftes Verständnis zur Energetik der Reaktionen.

Die Aktivierung ungesättigter Moleküle durch reversible Addition an reaktiven Metallzentren ist typisch für Übergangsmetalle und spielt eine zentrale Rolle in zahlreichen katalytischen Prozessen. Im Gegensatz dazu sind vergleichbare Reaktionen für Hauptgruppenelemente deutlich weniger bekannt und gewannen erst kürzlich zunehmend an Interesse, vorzugsweise bei dem Bestreben, ein übergangsmetallähnliches Verhalten einschließlich katalytischer Reaktivität für Hauptgruppenmetallverbindungen zu entwickeln.^[1,2] Reversible Cycloadditionsreaktionen ungesättigter Moleküle an π -gebundenen Hauptgruppenelementverbindungen, die oftmals nur eine kleine, mitunter einstellbare HOMO-LUMO-Lücke bzw. eine biradikalische Bindungsnatur aufweisen, sind hierbei besonders interessant.^[1] 2009 berichteten



https://doi.org/10.1002/ange.202108370 zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird. Power et al. über die erste reversible [2+2+2]-Cycloaddition von Ethylen an ein Distannin,^[3] gefolgt von reversiblen [2+2]-Cycloadditionsreaktionen ungesättigter Moleküle an Digermine (Schema 1 a,b),^[4] Ditetrele (Schema 1 c,d)^[5] und Digallene.^[6] Dagegen sind entsprechende Reaktionen heteroatomarer Hauptgruppenelementverbindungen mit π -Bindung bislang nahezu unbekannt.^[7]

Metallapniktene RMPnR (M = B-Tl; Pn = N-Bi) mit M-Pn-Doppelbindung sind isovalenzelektronisch zu Alkenen und haben aufgrund ihrer faszinierenden elektronischen Struktur und Reaktivität zunehmende Aufmerksamkeit erregt.^[8-15] Im Gegensatz zu Verbindungen mit B-Pn- (Pn = N, P, As)^[8] und M-N-Doppelbindungen (M=Al, Ga, In)^[9] wurden die schwereren Homologen mit M-Pn-Doppelbindung (M = Al, Ga; Pn = P, As, Sb) erst kürzlich synthetisiert,^[10-14] während ihre Reaktivität nahezu unbekannt ist.^[13-15] Aufgrund der deutlichen Bindungspolarität der M-Pn-Bindungen^[16] sind sie vielversprechende Kandidaten für die Bindungsaktivierung kleiner Moleküle und ungesättigter Substrate.^[13-16] Tatsächlich berichteten Coles et al. über die irreversible [2+2]-Cycloaddition von CO2 am Indiumimidanion K[In(NON^{Ar})(NMes)] (NON^{Ar} = $[O(SiMe_2NAr)_2]^{2-}$, $Ar = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$, $Mes = 2,4,6-Me_3C_6H_2$,^[17] während wir eine reversible [2+2+2]-Cycloaddition von CO2 an LGa-(Cl)PGaL 1 ($L = HC[C(Me)N(Ar)]_2$) beobachteten.^[14] DFT-Rechnungen zeigten, dass die Addition des zweiten Äquivalentes $CO_2 (\Delta G_{(f\ddot{u}r_2 \times CO_2 \text{-}Addition)} = -7.5 \text{ kcal mol}^{-1})$ gegenüber der Addition des ersten CO₂-Moleküls ($\Delta G_{(für 1 \times CO_2 - Addition)} =$



Schema 1. a–d) Ausgewählte reversible [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von schweren Hauptgruppenelementverbindungen mit Mehrfachbindung (isoelektronisch zum Gallaphosphen 1); e) [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Gallaphosphen 1 mit Heteroallenen.

Angew. Chem. 2021, 133, 21953-21957

O 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

 $-1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) energetisch bevorzugt ist, was die ausschließliche Isolierung des [2+2+2]-Cycloadditionsproduktes erklärt. Diese ersten vielversprechenden Ergebnisse veranlassten uns dazu, weitere Reaktionen des Gallaphosphens 1 mit ungesättigten organischen Substraten zu untersuchen (Schema 1 e).

Die Zugabe äquimolarer Mengen der Carbodiimide (*i*-PrN)₂C (DIC) bzw. (CyN)₂C (DCC) zu roten Lösungen des Gallaphosphens **1** in Toluol bei Raumtemperatur führte zur sofortigen Bildung farbloser Lösungen der entsprechenden [2+2]-Cycloadditionsprodukte LGa(Cl)P[μ -C(NR)NR]GaL (R=*i*-Pr **2**, Cy **3**), die in nahezu quantitativen (>99%) Ausbeuten isoliert wurden (Schema 2), während mit dem



Schema 2. Reversible [2+2]-Cycloaddition der Carbodiimide an Gallaphosphen 1.

sterisch anspruchsvolleren Carbodiimid $(DippN)_2C$ $(Dipp = 2,6-i-Pr_2C_6H_3)$ keine Reaktion erfolgte. Die Reaktionen mit DIC und DCC liefern selektiv die [2+2]-Cycloadditionsprodukte **2** und **3**, auch wenn DIC und DCC im Überschuss eingesetzt wurden. Die Reaktionen sind temperaturabhängig und vollständig reversibel wie in-situ ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Studien zeigten. Erhitzen der Lösungen auf 90 °C führte zur quantitativen Regeneration des Gallaphosphens **1** und des entsprechenden Carbodiimids (Abbildung S9–S12). Nach unserem Kenntnisstand repräsentieren diese Reaktionen die ersten reversiblen, temperaturabhängigen [2+2]-Cycloadditionsreaktionen an einer schweren Gruppe-13/15-Verbindung mit π -Bindung.

Um zu prüfen, ob die erwartete [2+2]-Cycloadditionsreaktion an der C-O- oder der C-N-Doppelbindung erfolgt, setzten wir das Gallaphosphen **1** mit verschiedenen Isocyanaten um. Alle Reaktionen verliefen bei Raumtemperatur selektiv unter [2+2]-Cycloaddition der C-N-Doppelbindung (Schema 3) in nahezu quantitativer (>98%) Ausbeute zu LGa(Cl)P[μ -C(O)NR]GaL (R=Et **4**, *i*-Pr **5** und Cy **6**), während mit sterisch anspruchsvolleren Isocyanaten (R = *t*-Bu, Dipp) keine Reaktion erfolgte. Verbindungen **4–6** werden auch in Gegenwart eines Überschusses der Isocyanate gebildet, und die Cycloaddition der Isocyanate ist im Gegensatz zu den Reaktionen von **1** mit CO₂ bzw. Carbodiimiden vollständig irreversibel.

Verbindungen **2–6** sind farblose kristalline Feststoffe, die unter Inertgas bei Raumtemperatur über Monate zersetzungsfrei gelagert werden können, während Luftzufuhr zur sofortigen Zersetzung führt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (siehe SI) sind vergleichbar mit denen der LGa-substituierten Gallapniktene,^[12,14] Dipniktane,^[18] Dipniktene,^[19] Radikale^[20] und anderer ähnlicher Komplexe.^[21] Die ³¹P{¹H}-NMR-



Schema 3. [2+2]-Cycloadditionen der Isocyanate an das Gallaphosphen 1.

Spektren zeigen scharfe Singuletts (2 –108.6; 3 –105.3; 4 –112.0; 5 –114.8; 6 –115.4 ppm), die im Vergleich zu 1 (–245.8 ppm) zu tieferem Feld und gegenüber L(Cl)GaP[μ -C(O)O]₂GaL (–52.1 ppm)^[14] zu höherem Feld verschoben sind.

Die molekularen Strukturen der Verbindungen **2** und **6** im Festkörper wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).^[22] Geeignete Einkristalle wurden aus gesättigten Toluol/*n*-Hexan-Lösungen bei -30 °C (siehe SI für Details) erhalten. Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ und Verbindung **6** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$.^[22]



Abbildung 1. Molekulare Strukturen von Verbindung **2** (links) und **6** (rechts). Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome, Fehlordnungspositionen von **6** sowie Lösungsmittelmoleküle (Toluol in **2** and *n*-Hexan in **6**) sind nicht dargestellt.

In beiden Verbindungen nehmen die planaren viergliedrigen GaPCN-Ringe eine nahezu senkrechte Orientierung zu dem sechsgliedrigen C₃N₂Ga2-Ring ein. Das Galliumatom ist jeweils verzerrt-tetraedrisch und das Phosphoratom trigonal-pyramidal koordiniert. Die Ga1-P1-Ga2-Bindungswinkel in 2 $(131.1(2)^\circ)$ und 6 $(133.1(1)^\circ)$ sind im Vergleich zu denen in 1 (113.87(2)°)^[14] und [L(Br)Ga]₂PBr (118.94(8)°)^[19c] stark aufgeweitet. Die Ga-P-Bindungslängen in 2 (Ga1-P1 2.3084(4) Å, Ga2-P1 2.3115(4) Å) und 6 (Ga1-P1 2.296(2) Å, Ga2-P1 2.266(2) Å) stimmen mit der Summe der berechneten Kovalenzradien für Einfachbindungen (Ga 1.24 Å; P 1.11 Å)^[23] überein und liegen im Bereich bekannter Ga-P-Einfachbindungen ähnlicher Systeme,^[24] sind jedoch länger als Ga-P-Doppelbindungen des neutralen Gallaphosphens 1 (2.16(6) Å)^[14] und des Gallaphosphenkations [LGaP-(^{Me}cAAC)] (2.2393(6) Å).^[25]

Gespannte Ringsysteme sind wertvolle Synthone in der organischen Synthese.^[26a] Die Einführung von Heteroatomen

in derartige Ringe verursacht eine ladungsinduzierte Asymmetrie und die Ausbildung reaktiver Zentren,^[26b] was die gespannten viergliedrigen Heterocyclen in 2-6 zu vielversprechenden Kandidaten für die Aktivierung kleiner Moleküle macht. Wir untersuchten daher Reaktionen der Verbindungen 2-6 mit CO₂, die bereits bei Raumtemperatur erfolgten, erkennbar an der sofortigen Farbänderung der Reaktionslösung. Die Reaktionen von 2 und 3 ergaben komplexe Reaktionsmischungen infolge einfacher und zweifacher CO₂-Additionsreaktion bei gleichzeitiger Freisetzung der entsprechenden Carbodiimide (Schema S1), aus denen aufgrund der nahezu gleichen Löslichkeiten der gebildeten Verbindungen keine sauberen Produkte isoliert werden konnten (Abbildungen S29-S32). Im Gegensatz dazu reagierten die Verbindungen 4-6 mit CO2 selektiv zu L- $(Cl)GaP[\mu-C(O)O][\mu-C(O)NR]GaL (R = Et 7, i-Pr 8, Cy 9;$ Schema 4). Die Reaktionen sind temperaturabhängig und



Schema 4. Temperaturabhängige Bindungs-/Freisetzungsreaktionen der Verbindungen 4, 5 und 6 mit CO₂.

vollständig reversibel bei Erhitzen auf 90°C, wie in-situ ¹Hund ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Studien zeigten (Abbildung S45–S50), und erlauben die quantitative Regeneration der Verbindungen **4–6** unter Freigabe von CO₂. Die reversible Bindung von CO₂ in der Hauptgruppenmetallchemie wurde zuvor bei frustrierten Lewis-Paaren, organischen Lewis-Basen^[27] und für das Gallaphosphen **1**^[14] beobachtet. Zudem wurde eine derartige Reaktion für das Calix[4]pyrrolatoaluminatanion mit einem quadratisch-planaren Al^{III}-Kation nachgewiesen, welches reversibel CO₂ und Aldehyde bindet.^[28] Temperaturabhängige Ringerweiterungs- und Ringkontraktionsreaktionen sind dagegen bislang beispiellos in der Hauptgruppenmetallchemie.

Verbindungen 7, 8 und 9 sind in gängigen organischen Lösungsmitteln lösliche, farblose Feststoffe. Die ${}^{13}C{}^{1}H{}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Dubletts für die NCOund OCO-Einheiten und die ${}^{31}P{}^{1}H{}$ -NMR-Spektren Singuletts bei -40.0 ppm (7), -34.5 ppm (8) und -35.0 ppm (9), welche im Vergleich zu den Startverbindungen 4 (-112.0 ppm), 5 (-114.8 ppm) sowie Verbindung 6 (-115.4 ppm) und L(CI)GaP-[µ-C(O)O]₂-GaL (-52.1 ppm) tieffeldverschoben sind.^[14]

Die molekularen Strukturen der Verbindungen **8** und **9** im Festkörper wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2).^[22] Geeignete Einkristalle wurden aus gesättigten Lösungen in Toluol nach Lagerung bei Raumtemperatur erhalten.

Die Ga1-P1-Bindungslängen in **8** (2.3272(15) Å) und **9** (2.3215(5) Å) sind vergleichbar mit denen in Verbindungen **2**



Abbildung 2. Molekulare Strukturen von **8** (links) und **9** (rechts). Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle (Toluol in **9**) sind nicht dargestellt.

und 6. Die P-C- (1.8524(18)-1.861(5) Å) und Ga2-N5-Bindungslängen (1.887(5)-1.8963(14) Å) von 8 und 9 sowie die Ga2-O2-Bindungslängen sind mit 1.840(4) Å (8) und 1.8337-(12) Å (9) nahezu identisch.

Die Energetik der [2+2]-Cycloadditionsreaktionen des Gallaphosphens 1 mit CO₂, dem Isocyanat EtNCO sowie den Carbodiimiden MeNCNMe (DMC) und *i*-PrNCN*i*-Pr (DIC) zu den entsprechenden viergliedrigen Metallaheterocyclen 2, 4 und 10–12 (Schema 5 a) wurde mittels detaillierter quantenchemischer DFT-Rechnungen auf B3LYP-D3BJ/def2-TZVP-Niveau untersucht.^[29] Die beiden Carbodiimide wurden ausgewählt, um gezielt den sterischen Einfluss der Alkylgruppe des Carbodiimides (kleine Methylgruppe versus große Isopropylgruppe) in den Cycloadditionsreaktionen zu ermitteln. In einem zweiten Schritt wurden anschließend die energetischen Parameter der Cycloadditionsreaktionen der



Schema 5. a) Berechnung der [2+2]-Cycloadditionsreaktionen des Gallaphosphens 1 mit CO₂, dem Isocyanat (EtNCO) sowie den Carbodiimiden DMC und DIC zu den viergliedrigen Metallaheterocyclen 2, 4 und 10–12. b) Addition von CO₂ an 2, 4, 10 und 12 zu den sechsgliedrigen Metallaheterocyclen 7 und 13–15. Die Rechnungen wurden mittels B3LYP-D3BJ/def2-TZVP durchgeführt, und die Energiewerte sind in kcal mol⁻¹ angegeben. viergliedrigen Metallaheterocyclen 2, 4, 10 und 12 mit CO_2 zu den sechsgliedrigen Metallaheterocyclen 7 und 13–15 (Schema 5b) berechnet.

Die Reaktionsenergie (ΔE) der [2+2]-Cycloadditionsreaktion des Gallaphosphens 1 mit CO_2 beträgt -15.4 kcal mol⁻¹ und ist somit energetisch am ungünstigsten. Die Addition von EtNCO kann entweder über die C-N- (4) oder über die C-O-Doppelbindung (11) erfolgen, wobei die Rechnungen zeigten, dass die C-N-Cycloaddition an 1 um 6.8 kcalmol⁻¹ günstiger ist als die C-O-Cycloaddition. Die Reaktion der Carbodiimide ist energetisch am günstigsten, wobei die Reaktionsenergien -33.4 und -35.7 kcalmol⁻¹ betragen. Eine unterschiedliche Reihenfolge wird für die berechneten freien Gibbs-Energien (ΔG) gefunden. Hier ist die Cycloaddition der C-N-Doppelbindung des DIC ungünstiger $(-8.3 \text{ kcal mol}^{-1})$ als die von EtNCO $(-10.2 \text{ kcal mol}^{-1})$. Dies bedeutet, dass ausgehend von 1 die Bildung von 2 aufgrund entropischer Gründe ungünstiger ist als die Bildung von 4. Vermutlich ist die freie Drehbarkeit der großen organischen Gruppen in 2 stark eingeschränkt und der Entropieverlust während der Cycloaddition entsprechend hoch. Dies erklärt auch die reversible Bildung von 2 und 13, während 4 irreversibel ausgehend von 1 gebildet wird. Zu beachten ist, dass die Reversibilität der Bildung von 13 auf enthalpische Gründe zurückzuführen ist, während sie im Falle von 2 vornehmlich entropischer Natur ist.

Um zu untersuchen, ob die [2+2]-Cycloadditionsreaktionen konzertiert oder schrittweise ablaufen, wurden die Übergangszustände für die Addition von CO_2 (**TS**₁₋₁₀) und EtNCO $(TS_{1\rightarrow4})$ an 1 mittels B3LYP-D3BJ/def2-TZVP// B3LYP-D3BJ/6-31G* berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Additionsreaktionen in einem Schritt stattfinden, wobei die freien Gibbs-Energien 14.0 ($TS_{1\rightarrow 10}$) und 8.8 kcal mol^{-1} (TS₁₋₄) betragen. Aufgrund der stark polarisierten Bindungen unterscheiden sich die Abstände zwischen den Reaktionszentren in den Übergangszuständen deutlich voneinander: Die Ga-O- und Ga-N-Abstände (**TS**_{1→10}: 2.376 Å; $TS_{1\rightarrow4}$: 2.272 Å) sind weitaus kleiner als die P-C-Abstände $(TS_{1\to 10}: 2.698 \text{ Å}; TS_{1\to 4}: 3.173 \text{ Å})$. Wir haben außerdem die thermodynamischen Parameter für die Addition von CO2 an die viergliedrigen Metallaheterocyclen 2, 4, 10 und 12 (Schema 5b) untersucht. Die Reaktionsenergien (ΔE) für die CO2- und EtNCO-Addukte 4 und 10 betragen -13.4 und -13.9 kcalmol⁻¹, was annähernd der Energie entspricht, die bei der Cycloaddition von CO₂ an das Gallaphosphen **1** frei wird $(-15,4 \text{ kcal mol}^{-1})$. Die Werte für die Gibbs-Energien der Addition von CO₂ an die viergliedrigen Ringe 4 und 10 sind sogar niedriger als die für die Addition von CO₂ an die P-Ga-Doppelbindung von 1; das bedeutet, dass der erste Schritt (Addition von CO_2 oder EtNCO an **1**) zu einer Aktivierung des resultierenden Systems in Bezug auf eine CO2-Addition führt. Die berechneten freien Gibbs-Energien (ΔG) für die Bildung von 7 und 13 betragen $-5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und -5.7 kcal mol⁻¹; folglich ist der absolute Wert recht klein und erklärt die experimentell beobachtete Reversibilität der CO2-Addition an 4 und 10. Die Cycloaddition von CO_2 an die RNCNR-Addukte 2 und 12 ist deutlich ungünstiger im Vergleich zur Cycloaddition von CO₂ an die zuvor beschriebenen Systeme. Beides sind endergonische Reaktionen, was mit dem experimentell ermittelten Reaktionsverhalten von 2 in Gegenwart von CO_2 übereinstimmt, wonach die Produkte 15 und 13 unter Freisetzung von DIC gebildet werden.

Zusammenfassend haben wir über die erste [2+2]-Cycloadditionsreaktion eines schweren Gruppe-13/15-Metallapniktens mit Heteroallenen berichtet. Gallaphosphen 1 reagiert bei Raumtemperatur selektiv mit den C-N-Doppelbindungen von Carbodiimiden und Isocyanaten unter Bildung der viergliedrigen Metallaheterocyclen 2-6. Die Reaktionen mit den Carbodiimiden sind vollständig reversibel und liefern bei Temperaturerhöhung das Gallaphosphen 1 und die entsprechenden Carbodiimide. Verbindungen 2-6 sind vielversprechende Synthone für CO2-Aktivierungsreaktionen. Reaktionen von Verbindungen 4-6 mit CO₂ ergaben Verbindungen 7, 8 und 9, wobei die Reaktionen wiederum vollständig reversibel sind und CO₂ bei Erhitzen von 7-9 auf 90°C freigesetzt wird. DFT-Rechnungen zeigen, dass die reversible Addition von CO₂ an die viergliedrigen Metallaheterocyclen auf die niedrigen Reaktionsenergien zurückzuführen ist, während die Reversibilität der Addition von Carbodiimiden mit großen Substituenten an 1 auf dem Entropieverlust bei der Cyclisierungsreaktion beruht.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung der vorgestellten Arbeiten bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHU 1069/27-1) sowie der Universität Duisburg-Essen (S.S.; G.H.). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: [2+2]-Cycloaddition · CO₂-Aktivierung · Gallaphosphen · Hauptgruppenelemente · Heteroallene

[2] a) R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 10414–10416; Angew. Chem. 2011, 123, 10598–10600;
b) F. Lips, J. C. Fettinger, A. Mansikkamäki, H. M. Tuononen, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 634–637; c) T. Y. Lai, K. L. Gullett, C.-Y. Chen, J. C. Fettinger, P. P. Power, Organometallics 2019, 38, 1421–1424; d) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5208–5209; e) A. J. Boutland, A. Carroll, C. Alvarez Lamsfus, A. Stasch, L. Maron, C. Jones, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 18190–18193; f) D. Wu, R. Ganguly, Y. Li, S. N. Hoo, H. Hirao, R. Kinjo, Chem. Sci. 2015, 6, 7150–7155; g) J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11032–11035; h) C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, J. Am. Chem. Soc. 1998,

a) P. P. Power, *Nature* 2010, 463, 171–177; b) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* 2011, 44, 627–637; c) C. Weetman, S. Inoue, *Chem-CatChem* 2018, 10, 4213–4228; d) R. L. Melen, *Science* 2019, 363, 479–484; e) C. Weetman, *Chem. Eur. J.* 2021, 27, 1941–1954; f) T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 4176–4197; g) D. W. Stephan, *Science* 2016, 354, 6317.

120, 9384–9385; i) C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 6638–6642; Angew. Chem. 2018, 130, 6748–6752; j) C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, Chem. Sci. 2019, 10, 2452–2458.

- [3] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Science* 2009, 325, 1668–1670.
- [4] a) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* 2018, 54, 519–522; b) T. J. Hadlington, J. Li, M. Hermann, A. Davey, G. Frenking, C. Jones, *Organometallics* 2015, 34, 3175–3185.
- [5] a) J. A. Hardwick, K. M. Baines, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6600-6603; Angew. Chem. 2015, 127, 6700-6703; b) J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, Inorg. Chem. 2015, 54, 6020-6027.
- [6] C. A. Caputo, J.-D. Guo, S. Nagase, J. C. Fettinger, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7155-7164.
- [7] a) V. Nesterov, R. Baierl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 14576–14580.
- [8] a) G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, R. T. Paine, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 682-684; Angew. Chem. 1990, 102, 715-717;
 b) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettinger, P. P. Power, Chem. Commun. 2006, 3800-3802; c) A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, D. Hashizume, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 4814-4818; Angew. Chem. 2017, 129, 4892-4896.
- [9] a) N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2172-2174; Angew. Chem.
 2001, 113, 2230-2232; b) R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 1694-1695; c) R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12498-12509; d) J. Li, X. Li, W. Huang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, Chem. Eur. J. 2012, 18, 15263-15266; e) M. D. Anker, M. Lein, M. P. Coles, Chem. Sci.
 2019, 10, 1212-1218; f) M. D. Anker, R. J. Schwamm, M. P. Coles, Chem. Commun. 2020, 56, 2288-2291; g) A. Heilmann, J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 4897-4901; Angew. Chem. 2020, 132, 4927-4931.
- [10] M. Fischer, S. Nees, T. Kupfer, J. T. Goettel, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 4106–4111.
- [11] C. von Hänisch, O. Hampe, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2095–2097; Angew. Chem. 2002, 114, 2198–2200.
- [12] a) C. Ganesamoorthy, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, E. Bill, G. E. Cutsail III, S. Schulz, *Nat. Commun.* 2018, *9*, 87–95; b) C. Helling, C. Wölper, S. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, *140*, 5053–5056; c) J. Krüger, C. Ganesamoorthy, L. John, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* 2018, *24*, 9157–9164; d) C. Helling, C. Wölper, Y. Schulte, G. Cutsail III, S. Schulz, *Inorg. Chem.* 2019, *58*, 10323–10332; e) J. Schoening, L. John, C. Wölper, S. Schulz, *Dalton Trans.* 2019, *48*, 17729–17734.
- [13] a) D. W. N. Wilson, J. Feld, J. M. Goicoechea, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 20914–20918; Angew. Chem. 2020, 132, 21100– 21104; b) D. Wilson, W. Myers, J. M. Goicoechea, Dalton Trans. 2020, 49, 15249–15255.
- [14] M. K. Sharma, C. Wölper, G. Haberhauer, S. Schulz, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 6784–6790; Angew. Chem. 2021, 133, 6859–6865.
- [15] J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 3572–3575; Angew. Chem. 2021, 133, 3615–3618.
- [16] T.-W. Shih, M.-C. Li, M.-D. Su, Inorg. Chem. 2015, 54, 5154– 5161.
- [17] M. D. Anker, M. Lein, M. P. Coles, Chem. Sci. 2019, 10, 1212– 1218.
- [18] C. Helling, C. Wölper, S. Schulz, Eur. J. Inorg. Chem. 2020, 4225–4235.
- [19] a) L. Song, J. Schoening, C. Wölper, S. Schulz, P. R. Schreiner, Organometallics 2019, 38, 1640–1647; b) J. Krüger, J. Schoening,

Angew. Chem. 2021, 133, 21953-21957

C. Ganesamoorthy, L. John, C. Wölper, S. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644, 1028–1033; c) L. Tuscher, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, Chem. Eur. J. **2018**, 24, 3241–3250.

- [20] a) J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* 2020, *59*, 11142–11151; b) C. Helling, C. Wölper, G. E. Cutsail III, G. Haberhauer, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* 2020, *26*, 13390–13399; c) C. Helling, G. E. Cutsail III, H. Weinert, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, *59*, 7561–7568; *Angew. Chem.* 2020, *132*, 7631–7638.
- [21] a) J. Krüger, C. Wölper, L. John, L. Song, P. R. Schreiner, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019, 1669–1678; b) L. Tuscher, C. Helling, C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* 2017, *23*, 12297–12304; c) C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* 2017, *23*, 2461–2468; d) L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 10657–10661; *Angew. Chem.* 2015, *127*, 10803–10807.
- [22] Die vollständigen kristallographischen Daten aller hier beschriebenen strukturell charakterisierten Verbindungen sowie die zentralen Bindungslängen und -winkel (Tabelle S1 und Abbildungen S47-S51) sind in der Supporting Information enthalten. Die Hinterlegungsnummern 2089048 (2), 2089049 (6), 2089050 (8) und 2089051 (9) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/ structures.
- [23] P. Pyykkö, M. Atsumi, Chem. Eur. J. 2009, 15, 186-197.
- [24] a) N. Burford, P. J. Ragogna, K. N. Robertson, T. S. Cameron, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 382–383; b) G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, Inorg. Chem. 2010, 49, 7976–7980; c) A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, Chem. Eur. J. 2009, 15, 12114–12120; d) B. Li, S. Bauer, M. Seidl, M. Scheer, Chem. Eur. J. 2019, 25, 13714–13718.
- [25] a) B. Li, C. Wölper, G. Haberhauer, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1986–1991; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2014–2019;
 b) V. Jancik, L. W. Pineda, A. C. Stückl, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1511–1515.
- [26] a) A. Luque, J. Paternoga, T. Opatz, *Chem. Eur. J.* 2021, 27, 4500-4516; b) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* 2014, 114, 7815-7880.
- [27] a) C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, *48*, 6643– 6646; *Angew. Chem.* 2009, *121*, 6770–6773; b) F. Buß, P. Mehlmann, C. Mück-Lichtenfeld, K. Bergander, F. Dielmann, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, *138*, 1840–1843; c) C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thury, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 3465–3468; *Angew. Chem.* 2010, *122*, 3543–3546; d) L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononend, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* 2015, *51*, 3942–3956.
- [28] F. Ebner, L. M. Sigmund, L. Greb, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 17118–17124; Angew. Chem. 2020, 132, 17266–17272.
- [29] a) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200–206; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.

Manuskript erhalten: 23. Juni 2021 Veränderte Fassung erhalten: 28. Juli 2021 Akzeptierte Fassung online: 29. Juli 2021 Endgültige Fassung online: 26. August 2021

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

www.angewandte.de 21957