


Distannabenzol Hot Paper

Ein offenschaliges Singulett-Sn^I-Diradikal und H₂-Spaltung

Mahendra K. Sharma, Dennis Rottschäfer, Timo Glodde, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer und Rajendra S. Ghadwal*

Professor Thomas M. Klapötke zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Das erste Sn^I-Diradikal [(ADC^{Ph})Sn]₂ (**4**) auf Basis eines anionischen Dicarbengerüsts (ADC^{Ph} = {CN-(Dipp)}₂CPh; Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) wurde als grüner, kristalliner Feststoff durch KC₈-Reduktion des entsprechenden Bis-Chlorstannylens [(ADC^{Ph})SnCl]₂ (**3**) isoliert. Der sechsgliedrige C₄Sn₂-Ring von **4**, der sechs π-Elektronen enthält, zeigt einen diatropen Ringstrom, sodass **4** auch als das erste 1,4-Distannabenzol-Derivat bezeichnet werden kann. DFT-Rechnungen deuten auf einen offenschaligen Singulett(OS)-Grundzustand von **4** mit einer bemerkenswert kleinen Singulett-Triplett-Energielücke (ΔE_{OS-T} = 4.4 kcal mol⁻¹) hin, was mit CASSCF-Rechnungen (ΔE_{S-T} = 6.6 kcal mol⁻¹ und Diradikal-Charakter $\gamma = 37\%$) übereinstimmt. Das Diradikal **4** spaltet bei Raumtemperatur H₂ auf und liefert das Bis-Hydridostannyl [(ADC^{Ph})SnH]₂ (**5**). Die weitere Reaktivität von **4** wurde mit PhSeSePh und MeOTf untersucht.

Moleküle, die zwei ungepaarte Elektronen in zwei entarteten (oder nahezu entarteten) Orbitalen enthalten, werden als Diradikale bezeichnet, die einen Singulett- oder Triplett-Grundzustand haben können.^[1] Stabile Diradikale sind vielversprechende synthetische Ziele in der Grundlagenforschung^[2] und ziehen das Interesse anderer Bereiche, wie etwa der Materialforschung, auf sich, was im Wesentlichen auf die faszinierenden elektronischen Strukturen, ihre Reaktivitäten sowie ihre physikalischen Eigenschaften zurückzuführen ist.^[3] Viergliedrige Nicht-Kekulé-Ringsysteme (E₂X₂; E = Hauptgruppenelement, X = N oder O) vom Typ der Nieckeschen Diradikaloide^[4] sind klassische Beispiele von Singulett-Diradikalen, die ausschließlich aus Hauptgruppenelementen auf-

 Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6414–6418
 Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202017078
 Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202017078

gebaut sind.^[5] Im Jahr 2004 isolierten Power et al.^[6] das erste Germanium-Diradikaloid, (ArGeNSiMe₃)₂ (Ar = 2,6-(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)C₆H₃). Zur gleichen Zeit berichteten Lappert et al.^[7] über das erste Zinn-Analogon (**I**) (Abbildung 1). Interessanterweise berichteten Power et al. zwar auch über ein weiteres Ge-Derivat,^[8] doch blieb **I** das einzige bekannte Beispiel für ein stabiles Zinn-Diradikaloid. Die Stabilität von **I** und anderen Nieckeschen Diradikaloiden wird weitgehend auf das Vorhandensein eines aromatischen 6π-Elektronensystems wie Benzol zurückgeführt.^[4–9]

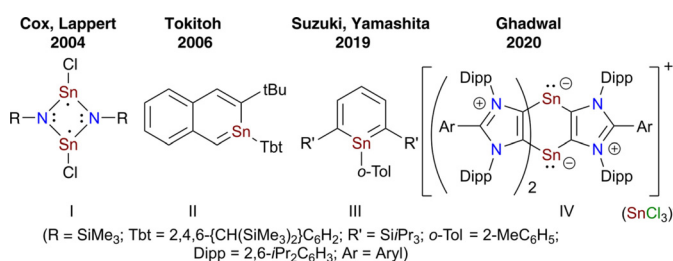




Abbildung 1. Strukturell charakterisierte relevante Zinnverbindungen.


Benzolanaloga der allgemeinen Form C_{6-n}E_n mit Si-, Ge- oder Sn-Bausteinen sind faszinierende Moleküle,^[10] deren Isolierung für den Synthetiker aufgrund ihrer inhärent hohen Reaktivität eine beachtliche Herausforderung darstellt.^[11] Im Gegensatz zu einer Anzahl stabiler Sila- und Germanabenzol-Derivaten^[11,12] sind isolierbare monomere Stannabenzole wie **II** und **III**^[11d,j] eher die Ausnahme geblieben.^[13] So ist bis heute kein stabiles Distannabenzol mit einem C₄Sn₂-Ring beschrieben worden. Die hohe Reaktivität von schweren Benzol-Derivaten, die einen C_{6-n}E_n-Ring erhalten, ist höchstwahrscheinlich auf ihre offenschalige elektronische Struktur zurückzuführen, die aus ineffizienten Kohlenstoff-Element-π-Bindungen resultiert. Daher empfiehlt sich für den Zugang zu Verbindungen dieses Typs neben kinetischer Stabilisierung durch sperrige Substituenten auch die Verwendung innovativer elektronenreicher Liganden.^[14]

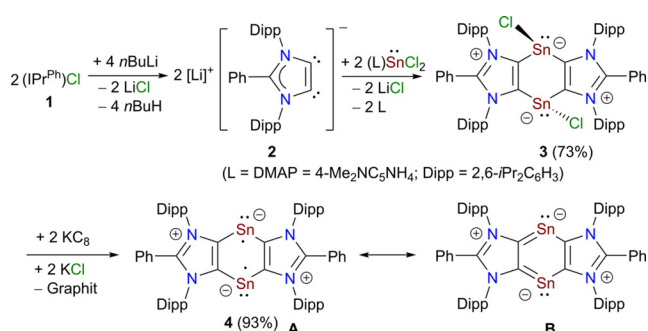
Wir haben kürzlich Sn^I-Verbindungen vom Barrelentyp (**IV**)^[15] auf Basis eines anionischen Dicarbens (ADC^{Ar})^[16] (ADC^{Ar} = {CN(Dipp)}₂CAr; Ar = Aryl; Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) hergestellt. Es war naheliegend, dieses Syntheseprinzip auf entsprechende C₄Sn₂-Ringe auszudehnen. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Reaktivität der ersten Sn^I-Verbindung [(ADC^{Ph})Sn]₂ (**4**), die einen C₄Sn₂-Ring enthält (Schema 1).

[*] Dr. M. K. Sharma, Dr. D. Rottschäfer, T. Glodde, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer, Priv.-Doz. Dr. R. S. Ghadwal
 Anorganische Molekülchemie und Katalyse
 Anorganische Chemie und Strukturchemie
 Zentrum für Molekulare Materialien
 Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
 Universitätsstraße 25, 33615, Bielefeld (Deutschland)
 E-Mail: rghadwal@uni-bielefeld.de
 Homepage: www.ghadwalgroup.de

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern

 (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202017078> 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 NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Scheme 1. Synthese von **3** und **4**. Diradikal- (A) und Benzoid- (B) Formen von **4**.

Das Li(ADC^{Ph}) (**2**) ist durch die doppelte Deprotonierung des C2-arylierten 1,3-Imidazoliumsalzes (IPr^{Ph})Cl (**1**; IPr^{Ph} = {HCN(Dipp)}₂CPh; Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) mit *n*BuLi zugänglich (Schema 1). Die Umsetzung einer frisch hergestellten Lösung von **2** mit (DMAP)SnCl₂ (DMAP = Me₂NC₅H₄N) führte zur Bildung des erwarteten Bis-Chlorstannylens **3** in 73 % Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff. Es ist zu beachten, dass die Verwendung von (DMAP)SnCl₂ essentiell für die selektive Herstellung von **3** ist, da die Reaktion von **2** mit SnCl₂, unabhängig vom Verhältnis, fast ausschließlich [(ADC^{Ph})₃Sn₂]SnCl₃ (**IV**) ergibt.^[15] Verbindung **3** wurde durch NMR und Röntgenbeugung charakterisiert (Abbildung 2). Die KC₈-Reduktion von **3** führte zur Bildung von Verbindung **4** (siehe Hintergrundinformationen), die als grüner, kristalliner Feststoff in 93 % Ausbeute isoliert wurde.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Signalsätze (vier Dubletts und zwei Septetts) für die Isopropylgruppen neben den Signalen, die auf die Arylprotonen zurückzuführen sind. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein scharfes Singulett bei –62.8 ppm, das mit dem von (NHC)SnCl₂ (–59.4 bis –68.7 ppm) vergleichbar ist (NHC = N-heterocyclisches Carben).^[17] Im Gegensatz zu **3** zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **4** bei 298 K (Abbildung S4) relativ breite Signale. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **4** weist ein Hochfeldsignal bei –426.0 ppm ($\omega_{1/2}$ = 187 Hz) auf, das jedoch im Vergleich zu dem von **3** (–62.8 ppm, $\omega_{1/2}$ = 30 Hz) recht breit ist. Die Verbreiterung der NMR-Signale von **4** ist wahrscheinlich auf seine offenschalige elektronische Struktur zurückzuführen (siehe unten). In der Tat zeigen ¹H-NMR-Studien bei variabler Temperatur von 298 K bis 224 K (Abbildung S5) eine kontinuierliche Verschärfung der Signale. Bei 224 K sind die

¹H-NMR-Signale von **4** gut aufgelöst und können den ADC^{Ph}-Einheiten zugeordnet werden (Abbildung S6).

Die Festkörper-Molekülstrukturen von **3** und **4** (Abbildung 2) zeigen das Vorhandensein eines sechsgliedrigen C₄Sn₂-Rings mit Zinnatomen an den 1,4-Positionen. Das Molekül in **3** und **4** befindet sich jeweils in einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Chloratome von **3** sind *trans*-förmig über dem gefalteten C₄Sn₂-Ring angeordnet. Die Summe der Bindungswinkel am Sn1 (Σ Sn1 = 268°) ist im Einklang mit dem Vorhandensein eines stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares am Sn-Atom. Die Sn1-Cl1-Bindung (2.517(1) Å) in **3** ist länger als die in (IPr)SnCl₂ (2.439(3) und 2.426(2) Å).^[17a] Die Sn1-C2/C3#-Bindungen (2.229(1) bzw. 2.234(1) Å) von **3** sind jedoch kürzer als die von (IPr)SnCl₂ (2.341(8) Å).^[17a] Dies könnte an der größeren σ -Donoreigenschaft von ADCs im Vergleich zu klassischen NHCs liegen.^[18] Der transannulare Sn-Sn-Abstand in **3** beträgt ca. 4.4 Å, während der C-Sn-C-Bindungswinkel zu 90.9(1)° bestimmt wird (siehe Tabelle S3).

Die Sn-C2/C3#-Bindungslängen von **4** (2.202(3) und 2.205(3) Å) sind etwas kleiner als die von **3** (2.229(1), (2.234(1) Å), **IV** (2.24 bis 2.27 Å)^[15] und der Sn⁰-Verbindung (IPr)₂Sn₂ von Jones (2.297 Å),^[19] übertreffen jedoch die Sn-C-Bindungslänge in den Stannabenzol-Derivaten **II** und **III** (2.02–2.08 Å) mit formalen Sn³⁺-Zentren^[11d,j] sowie die Sn=C-Bindungslängen von Stannenen (2.00–2.07 Å).^[20] Es sollte jedoch beachtet werden, dass die Bindungen in niedervalenten Verbindungen immer länger sind als die von verwandten höhervalenten Derivaten, da die Bindungorbitale in Ersteren einen geringeren s-Charakter aufweisen.^[10a,21] Die C2-C3-Bindungslänge von **4** (1.380(4) Å) ist vergleichbar mit der von **3** (1.376(1) Å). Diese Strukturparameter von **4** deuten darauf hin, dass die ungepaarten Elektronen an den Sn-Atomen (siehe Diradikalform A, Schema 1) geringfügig über den C₄Sn₂-Ring delokalisiert sind und ein aromatisches 6 π -Elektronen-System bilden (siehe Benzoidform B). Das ¹³C{¹H}-NMR-Signal für den C₄Sn₂-Teil von **4** (186.9 ppm) ist im Vergleich zu dem von **3** (171.5 ppm) entschirmt, was auf einen Ringstromeffekt der sechs π -Elektronen in **4** hinweist. Die berechneten „Nucleus Independent Chemical Shift“ (NICS)-Werte (Tabelle S9) von **4** (NICS(0) = –7.5 und NICS(1) = –10.2 ppm) deuten auf das Vorhandensein eines diatropen Ringstroms im C₄Sn₂-Ring hin.^[22]

Die optimierten Geometrien von **3** und **4** (Abbildung S29) auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau der Theorie stimmen vollständig mit ihren durch Röntgenbeugung bestimmten Fest-

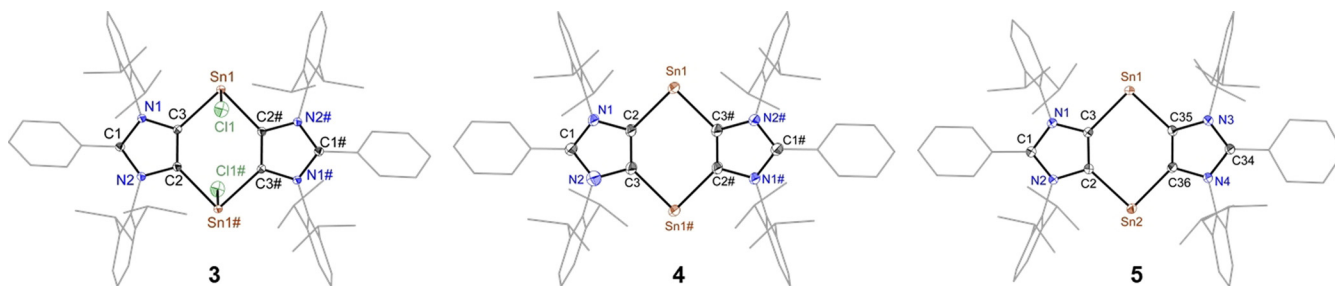


Abbildung 2. Festkörper-Molekülstrukturen von **3**, **4** (die ein Inversionszentrum haben) und **5** (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle S3 angegeben.

körper-Molekülstrukturen überein (Abbildung 2). DFT-Berechnungen zeigen einen Singulett-Grundzustand mit geschlossener Schale (CS) für **4**, der Triplett-Zustand ist jedoch nur um 3.3 kcal mol⁻¹ weniger stabil. Interessanterweise zeigt die uneingeschränkte DFT einen offenschaligen Singulett-Zustand (OS) für **4**, der 1.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die CS-Lösung. Die Kohn-Sham-Grenzorbitalanalyse (Abbildung S31) von **4**^{CS} legt nahe, dass das HOMO (-2.731 eV) hauptsächlich einem π -Orbital der Sn-C-Bindungen entspricht, während das HOMO-1 (-4.937 eV) und das HOMO-2 (-5.257 eV) die σ -Orbitale an den Sn-Atomen sind, die mit freien Elektronenpaaren besetzt sind.

Um einen klaren Einblick in die elektronische Struktur von **4** zu erhalten, haben wir anspruchsvolle Multireferenzrechnungen basierend auf der CASSCF-Methode (Complete Active Space Self-Consistent Field) an der DFT-optimierten Struktur durchgeführt. Die CASSCF(10,10)/def2-TZVPP-Berechnungen zeigen, dass der Singulett-Zustand (S_0) energetisch um 6.6 kcal mol⁻¹ günstiger als der Triplett-Zustand (T_0) ist (Abbildung S35). Die Besetzung der HOMO-4 und HOMO-3 (Abbildung S36), die den Lone-Pair-Orbitalen der Sn-Atome entsprechen, beträgt jeweils 1.99 (Tabelle S12). Die nächsten drei Orbitale (HOMO-2, HOMO-1, HOMO) zeigen Besetzungen größer als 1.00 (1.09–1.93), was mit einer delokalisierten elektronischen Struktur übereinstimmt (Abbildung 3). Die folgenden drei Orbitale (LUMO, LUMO + 1, LUMO + 2) sind teilweise besetzt, mit Besetzungszahlen von 0.39, 0.34 bzw. 0.25. Die Spin-Dichte-Matrix (Tabelle S14) zeigt eine Spin-Dichte von 0.48 für das HOMO. LUMO + 1, LUMO + 2 und LUMO + 3 haben Spin-Dichten von 0.17, 0.16 bzw. 0.17, was mit einer offenschaligen Singulett-Diradikal-Struktur von **4** im Einklang ist. Auch der berechnete Diradikal-Charakter ($\gamma = 0.37$) stützt eindeutig die Singulett-Diradikal-Struktur von **4**. Für CAS-Berechnungen wurden die ersten drei energetisch niedrigsten Zustände für jeden Singulett- und Triplett-Zustand berücksichtigt (Tabelle S13). Die Berechnungen zeigen eine sehr kleine Energielücke von 6.6 kcal mol⁻¹ für den vertikalen $S_0 \rightarrow T_0$ -Übergang. Das UV/Vis-Spektrum von **4** in THF weist drei Hauptabsorptionen auf (Abbildungen S21, S22). Basierend auf CAS-Berechnungen

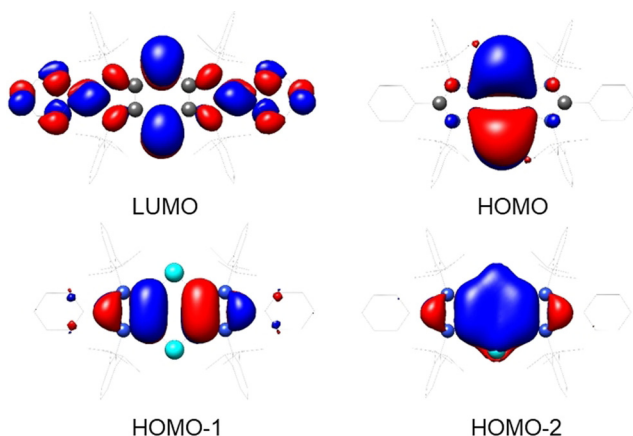


Abbildung 3. Ausgewählte Molekülorbitale von **4**, berechnet auf dem CASSCF(10,10)/def2TZVPP-Theorieniveau. Das Isowert wurde willkürlich mit 0,02 gewählt. Wasserstoffatome wurden weggelassen.

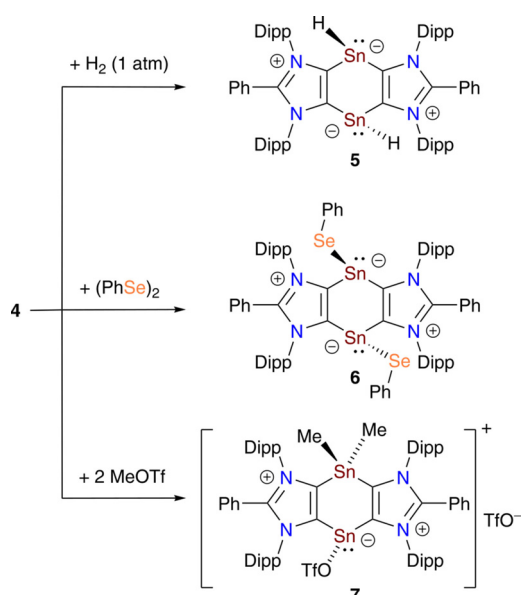
können die Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 656$ und 881 nm den Übergängen $S_0 \rightarrow S_2$ (673 nm) bzw. $S_0 \rightarrow S_1$ (790 nm) zugeordnet werden.

Sowohl DFT- als auch CASSCF-Rechnungen belegen den Singulett-Grundzustand von **4**, der einen beträchtlichen Diradikal-Charakter aufweist (Tabelle S15). Das EPR-Spektrum von **4** bei 100 K (Abbildung S23) zeigt ein strukturloses Dublett, das vermutlich auf die Anwesenheit von Spuren monoradikalischer Spezies zurückzuführen ist. Interessanterweise zeigt das EPR-Spektrum von **4** bei 100 K ein Halbfeldsignal: ein Zeichen von Triplett-Diradikalen, was mit den Berechnungen übereinstimmt und darauf hindeutet, dass der Triplett-Zustand thermisch besetzt ist.

Die OS-Diradikal-Eigenschaft von **4** legt nahe, auch die chemische Reaktivität der Verbindung zu untersuchen. Die homolytische Wasserstoff-Spaltung wurde als Benchmark-Reaktion von Diradikalen betrachtet.^[1c] Das Versetzen einer [D₈]THF-Lösung von **4** in einem J-Young-NMR-Röhrchen mit H₂-Gas (1 atm) führte sofort zum Farbwechsel von Grün nach Rot. NMR-Analysen zeigten den vollständigen Verbrauch von **4** und die Bildung des Sn^{II}-Hydrids **5** (Schema 2). Berechnungen auf dem B3LYP-D3BJ/6-31G(d)-Niveau legen nahe, dass $\mathbf{4} + \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{5}$ ($\Delta G = -8.0$ kcal mol⁻¹) thermodynamisch begünstigt ist. Die Verbindung **5** kann auch auf einem alternativen Weg unter Verwendung von **3** und K[sBu₃BH] (siehe Hintergrundinformationen) als roter, kristalliner Feststoff hergestellt werden. **5** wurde mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung charakterisiert (Abbildung 2). Die Strukturparameter von **5** unterscheiden sich von denen von **4**, sind aber gut mit denen von **3** vergleichbar. Allerdings konnten die Wasserstoffatome an den schweren Sn-Atomen nicht lokalisiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** zeigt ein Singulett bei 6.74 ppm, was mit Sn^{II}-Hydriden übereinstimmt.^[23] Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **5** zeigt ein Dublett bei -355.6 ppm (¹J_{Sn,H} = 136 Hz), das auf die Kopplung mit dem Wasserstoffatom zurückzuführen ist und durch ¹H-¹¹⁹Sn-HSQC-Experimente weiter bestätigt werden konnte (Abbildung S12).

Die Behandlung von **4** mit PhSeSePh ergab das gelbe kristalline Bis-Stannylen **6** in 99% Ausbeute (Schema 2). Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **6** zeigt ein Singulett bei -155.3 ppm, das gegenüber dem von **3** (-62.8 ppm) zu hohem Feld verschoben ist. Das ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Spektrum von **5** weist ein scharfes Signal bei 437 ppm auf. Die Molekülstruktur von **6** (Abbildung S27) ist vergleichbar mit der von **3**. Bemerkenswerterweise ergibt die Behandlung von **4** mit MeOTf die gemischtvalente Sn^{IV}/Sn^{II}-Verbindung **7** als farblosen kristallinen Feststoff in 88% Ausbeute (Schema 2). Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **7** zeigt zwei Signale bei -93.0 und -171.3 ppm, die den Sn^{II}- bzw. Sn^{IV}-Atomen zugeordnet werden können. Die Strukturparameter von **7** (Abbildung S28) sind im Einklang mit einer gemischtvalenten Sn^{II}/Sn^{IV}-Verbindung. Wie erwartet sind die Sn-C_{ADC}-Bindungslängen (2.236(2) und 2.238(2) Å) am Sn^{II}-Zentrum ähnlich denen von **3** (2.229(1), 2.234(1) Å) und **6** (2.22–2.25 Å), während die gleichen am Sn^{IV}-Atom (2.143(2) und 2.143(3) Å) eher kleiner sind.

Zusammenfassend haben wir über das erste Sn^I-Diradikal **4**, das auch als 1,4-Distannabenzol-Derivat betrachtet werden



Scheme 2. Reaktionen von **4** mit H_2 , $(\text{PhSe})_2$ und MeOTf .

kann, als einen grünen, kristallinen Festkörper berichtet. Berechnungen deuten auf den offenschaligen Singulett-Grundzustand für **4** mit einem beträchtlichen Diradikal-Charakter ($y = 37\%$) hin. Das Auftreten eines Halbfeld-EPR-Signals weist auf eine thermische Population der Triplett-Spezies hin, was mit den Berechnungen übereinstimmt. Es wurde gezeigt, dass die Spaltung von H_2 mit **4** bei Raumtemperatur zum Sn^{II} -Hydrid **5** führt. Weitere Reaktivitätsstudien von **4** wurden mit PhSeSePh und MeOTf durchgeführt und lieferten **6** bzw. **7**. Alle Verbindungen wurden in Lösung durch spektroskopische Methoden charakterisiert und ihre Strukturen durch Röntgenbeugung bestimmt.

Die Hinterlegungsnummern 1992953, 1992954, 1992955, 1992956 und 2051225 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.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung. Ein großer Dank geht an Professor Norbert W. Mitzel für seine Ermutigung. Dr. Maurice van Gastel (MPI Mülheim) sei für die Messung von EPR-Spektren gedankt. Ebenfalls danken wir dem Paderborn Center for Parallel Computing (PC2) für die uns zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Aromatizität · Diradikal · Distannabenzol · H_2 -Spaltung · Offenschalige Systeme

- [1] a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92–111; *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86–106; b) M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088; c) T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11291–11351.
- [2] a) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184; b) Y. Jung, M. Head-Gordon, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 522–525; c) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043; d) M. Abe, J. Ye, M. Mishima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808–3820; e) Y. Su, X. Wang, X. Zheng, Z. Zhang, Y. Song, Y. Sui, Y. Li, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2857–2861; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2901–2905; f) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880; g) M. Nakano, in *Excitation Energies and Properties of Open-Shell Singlet Molecules: Applications to a New Class of Molecules for Nonlinear Optics and Singlet Fission*, Springer International Publishing, Cham, **2014**, S. 9–26; h) A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673; i) K. C. Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1080–1111; j) D. Rottschäfer, N. K. T. Ho, B. Neumann, H.-G. Stammer, M. van Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5838–5842; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5940–5944; k) D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammer, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4970–4976; l) S. Yoshidomi, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3920–3933.
- [3] a) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871–893; b) Y. Wang, M. Frascioni, J. F. Stoddart, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 927–935; c) X. Hu, W. Wang, D. Wang, Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11232–11242; d) J. Messelberger, A. Grünwald, P. Pinter, M. M. Hansmann, D. Munz, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6107–6117; e) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 85–120; f) T. Stuyver, T. Zeng, Y. Tsuji, P. Geerlings, F. De Proft, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 7298–7304.
- [4] a) W. W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1495–1506; b) W. W. Schoeller, E. Niecke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2015–2023.
- [5] a) 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; b) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881; c) Y. Jung, T. Heine, P. v. R. Schleyer, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3132–3138; d) P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8285–8290; e) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481; f) T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140; g) S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162; h) A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 668–672; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 678–682; i) Z. Li, X. Chen, D. M. Andrada, G. Frenking, Z. Benko, Y. Li, J. R. Harmer, C. Y. Su, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5744–5749; *Angew.*

- Chem.* **2017**, *129*, 5838–5843; j) D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9044–9047.
- [6] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [7] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierrssens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500–4504; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604.
- [8] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164–14165.
- [9] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3802–3804; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3932–3934.
- [10] a) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; c) P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4127–4138.
- [11] a) N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6914–6920; b) Y. Mizuhata, S. Fujimori, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4588–4592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4659–4663; c) T. Sugahara, J.-D. Guo, D. Hashizume, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2263–2267; d) C. Kaiya, K. Suzuki, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7749–7752; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 7831–7834; e) Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279*, 2080–2082; f) M. A. Hofmann, U. Bergsträßer, G. J. Reiß, L. Nyulászi, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1261–1263; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1318–1320; g) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkevitcz, *Science* **2010**, *327*, 564–566; h) C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4860–4862; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4978–4981; i) K. Ota, R. Kinjo, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2558–2574; j) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050–1051.
- [12] a) N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 86–94; b) N. Tokitoh, K. Wakita, T. Matsumoto, T. Sasamori, R. Okazaki, N. Takagi, M. Kimura, S. Nagase, *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, *55*, 487–507; c) T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, J.-D. Guo, S. Nagase, R. Streubel, N. Tokitoh, *Organometallics* **2015**, *34*, 2106–2109.
- [13] a) Y. Mizuhata, S. Fujimori, N. Noda, S. Kanesato, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14436–14444; b) S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17039–17045.
- [14] a) D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, T. Sergeieva, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2021**, <https://doi.org/10.1002/chem.202003617>; b) M. K. Sharma, F. Ebeler, T. Glodde, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 121–125.
- [15] M. K. Sharma, T. Glodde, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11113–11118.
- [16] D. Rottschäfer, S. Blomeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 11078–11085.
- [17] a) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; b) B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103–3109.
- [18] a) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753; b) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492; c) A. Merschel, D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Organometallics* **2020**, *39*, 1719–1729; d) A. Merschel, T. Glodde, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2969–2973; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3006–3010.
- [19] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9855–9857.
- [20] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546–548; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559–560; b) Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2005**, 5876–5878; c) A. Fatah, R. El Ayoubi, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudíé, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2007–2013.
- [21] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [22] a) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888; b) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893.
- [23] a) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777–779; b) L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602–2605; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2664–2667.

Manuskript erhalten: 23. Dezember 2020

Akzeptierte Fassung online: 18. Januar 2021

Endgültige Fassung online: 5. Februar 2021