



Carbene Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215244

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202215244

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202215244

Kristalline Anionen auf Basis klassischer N-Heterocyclischer Carbene

Arne Merschel⁺, Dennis Rottschäfer⁺, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Mark Ringenberg, Maurice van Gastel, T. Ilgin Demire, Diego M. Andrada,* und Rajendra S. Ghadwal*

Professor Guy Bertrand zum 70. Geburtstag gewidmet.

Abstract: Die ersten stabilen Anionen $K[SIPr^{Bp}]$ (**4a-K**) und $K[IPr^{Bp}]$ (**4b-K**) ($SIPr^{Bp} = BpC\{N(Dipp)CH_2\}_2$, $IPr^{Bp} = BpC\{N(Dipp)CH\}_2$; $Bp = 4-PhC_6H_4$; $Dipp = 2,6-iPr_2C_6H_3$), die von klassischen N-heterocyclischen Carbene (NHCs) abgeleitet sind (d.h. SIPr und IPr), wurden als violette kristalline Feststoffe isoliert. **4a-K** und **4b-K** wurden durch die Reduktion der neutralen Radikale $[SIPr^{Bp}]$ (**3a**) bzw. $[IPr^{Bp}]$ (**3b**) mit KC_8 hergestellt. Die Radikale **3a** und **3b** sowie $[Me-IPr^{Bp}]$ (**3c**) ($Me-IPr^{Bp} = BpC\{N(Dipp)CMe\}_2$) liegen als kristalline Feststoffe vor, wenn die entsprechenden 1,3-Imidazoli(ni)umbromide $(SIPr^{Bp})Br$ (**2a**), $(IPr^{Bp})Br$ (**2b**) und $(Me-IPr^{Bp})Br$ (**2c**) mit KC_8 umgesetzt werden. Die Cyclovoltammogramme von **2a–2c** zeigen zwei reversible Ein-Elektronen-Redoxprozesse im Bereich von -0.5 bis -2.5 V, die den Radikalen **3a–3c** und den Anionen $(\mathbf{4a-4c})^-$ entsprechen. Quantenchemische Berechnungen deuten auf einen geschlossenschaligen Singulett-Grundzustand für $(\mathbf{4a-4c})^-$ mit einer Singulett-Triplett-Energielücke von $17-24$ kcal mol⁻¹ hin.

Einleitung

Organische Moleküle, die mehrere leicht zugängliche Redox-Zustände aufweisen, sind in der Materialwissenschaft aufgrund ihrer Anwendungen bei der Speicherung von Daten^[1] und Energie^[2] sowie bei logischen Operationen, die für die Quanteninformationswissenschaft geeignet sind, von herausragendem Interesse.^[3] In diesem Zusammenhang sind stabile organische Radikale und Diradikale als molekulare Bausteine für optoelektronische^[4] und andere energiebezogene Materialien von besonderer Bedeutung.^[5] Dies liegt an ihren offenschaligen elektronischen Strukturen, die zu interessanten elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften führen.^[6] In der organischen Chemie sind Radikale als reaktive Zwischenprodukte bekannt und im Allgemeinen sehr reaktiv.^[7] Das erste stabile Radikal, das sogenannte

Trityl-Radikal $[Ph_3C]$, wurde von Gomberg im Jahr 1900 isoliert.^[8] Heute ist eine Vielzahl stabiler Radikale bekannt, die allerdings meistens auf einem redoxaktiven (insb. N- und S-) Heteroatom basieren.^[9] Somit blieb die Zahl der stabilen kohlenstoffzentrierten Radikale eher gering.^[9,10]

In den letzten drei Jahrzehnten wurden stabile Singulett-Carbene (d.h. N-heterocyclische Carbene, NHCs; cyclische Alkylamino-Carbene, cAACs) intensiv erforscht, um stabile organische Radikale sowie Hauptgruppenelement-Radikale abzuleiten.^[11] Klassische NHCs **II** (Schema 1) werden in der Regel durch die Deprotonierung von 1,3-Imidazoli(ni)um-Salzen (**I-H**) hergestellt, was formal als Zwei-Elektronen-Reduktionsprozess betrachtet werden kann. Das Ein-Elektronen-(1e)-Reduktionsprodukt von **I-H** wäre das Radikal **III-H**. Bereits 2004 untersuchten Clyburne et al. die Zugänglichkeit eines NHC-Radikals **III-H** ($R = Mes = 2,4,6-$

[*] A. Merschel,⁺ Dr. D. Rottschäfer,⁺ B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler, Priv.-Doz. Dr. R. S. Ghadwal

Anorganische Molekülchemie und Katalyse, Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Centrum für Molekulare Materialien, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
<https://www.ghadwalgroup.de>
E-mail: rghadwal@uni-bielefeld.de

Dr. M. Ringenberg
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

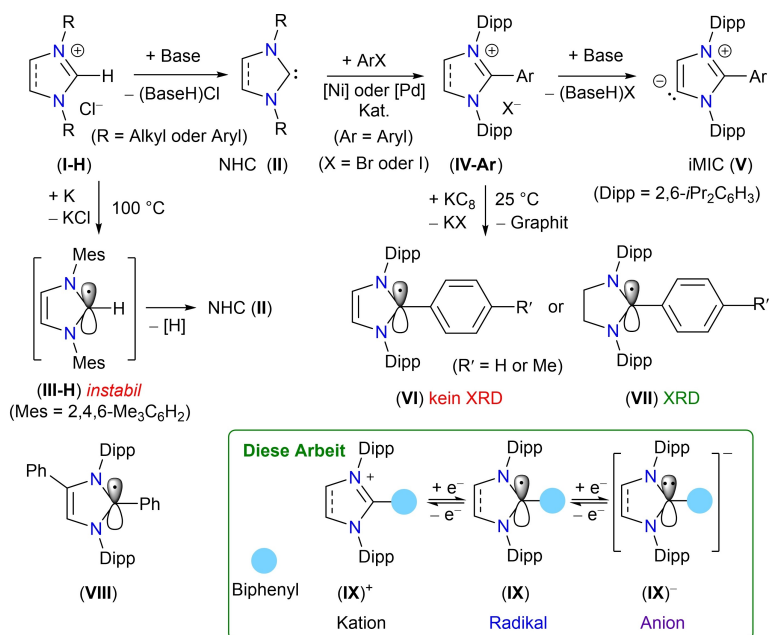
Dr. M. van Gastel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

T. I. Demire, Dr. D. M. Andrada
Allgemeine und Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes
66123 Saarbrücken (Deutschland.)
E-mail: diego.andrada@uni-saarland.de

Dr. D. Rottschäfer⁺
Derzeitige Adresse: Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Str. 4, Marburg (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2022 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. Klassische NHC-Vorläufer (I-H), NHCs (II), ein nicht isolierbares NHC-Radikal (III-H). iMIC-Vorläufer (IV-Ar), iMICs (V) und stabile Radikale (VI, VII, VIII). Stabile Radikale (IX) und Anionen (IX)⁻ abgeleitet von C2-biphenylierten 1,3-Imidazoli(ni)um-Kationen (IX)⁺.

Me₃C₆H₃) durch die Reduktion von I-H mit Kalium in siedendem THF. Dabei erwies sich III-H als instabil und zerfiel in das freie NHC (II) und vermutlich in Wasserstoff,^[12] was darauf hinweist, dass ein Wasserstoffatom als Substituent an der C2-Position von NHCs für den Zugang zu stabilen Radikalen ungeeignet ist. 2015 berichteten wir über die direkte C2-Arylierung von NHCs mittels Palladiumkatalyse, um die C2-arylierten 1,3-Imidazoli(ni)um-Salze IV-Ar zu erhalten,^[13] die sich als geeignete Vorstufen für die Synthese von C5-protonierten mesoionischen Carbenen (iMICs) V und entsprechenden Metallkomplexen erwiesen.^[14] Im Gegensatz zu I-H zeigen die Cyclovoltammogramme (CVs) von IV-Ar einen reversiblen 1e-Reduktionsprozess, der den neutralen Radikalspezies entspricht. Im Jahr 2018 haben wir über die Isolierung der kristallinen Radikale VI und VII ermöglicht durch KC₈-Reduktion von IV-Ar berichtet.^[15]

Bemerkenswert ist, dass C2-arylierte NHC-Radikale bereits früher als Zwischenprodukte bei der n-Typ-Dotierung von organischen Dünnschichttransistoren vorgeschlagen wurden.^[16] Die Stabilität von VI und VII kann hauptsächlich auf die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den C2-Aryl-Substituenten zurückgeführt werden. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde auch über das Radikal VIII berichtet, welches auf dem tetraarylierten 1,3-Imidazol von Bertrand basiert.^[17] Mit einem geeigneten Reagenz können die Radikale VI und VII leicht zu den entsprechenden Vorläufern IV-Ar oxidiert werden, was mit ihren CVs übereinstimmt. Im Prinzip würde eine 1e-Reduktion von VI und VII zu den entsprechenden Anionen (VI/VII)⁻ führen, wodurch ein zusätzlicher Redoxzustand in die Systeme eingeführt würde. Allerdings schließt das Nichtvorhandensein einer entsprechenden Redoxwelle in den CVs von IV-Ar diese Möglichkeit aus. In der Tat wurde bei der Umset-

zung von VI und VII mit KC₈ keine Reaktion beobachtet. Im Gegensatz zu VII zeigten die auf ungesättigten NHC-basierenden Radikale eine begrenzte Stabilität in Lösungen und konnten nicht mittels Einkristall-Röntgenbeugung (*single-crystal X-ray diffraction*, sc-XRD) charakterisiert werden.^[15]

Um den Einfluss des C2-Substituenten auf die Stabilität und die Eigenschaften der Radikale weiter zu untersuchen,^[18] haben wir uns um die Herstellung neuer Salze mit einem größeren Arylsubstituenten an der C2-Stelle der NHCs bemüht. In diesem Forschungsartikel beschreiben wir die Synthese kristalliner Radikale IX sowie Anionen (IX)⁻ durch die schrittweise Eine 1e-Reduktion der entsprechenden C2-biphenylierten 1,3-Imidazoli(ni)um-Kationen (IX)⁺. Es ist bemerkenswert, dass die Verwendung eines Biphenylsubstituenten an der C2-Position der NHCs nicht nur das Reduktionspotenzial von (IX)⁺ (vgl. IV-Ar) senkt, um die Radikale IX zu erhalten, sondern auch einen zusätzlichen stabilen Redoxzustand (d.h. den der Anionen) ermöglicht. Die Isolierung dieser Anionen (IX)⁻ ist einzigartig in der NHC-Chemie.

Ergebnisse und Diskussion

Die gewünschten 1,3-Imidazoli(ni)umbromide (SIPr^{Bp})Br (2a), (IPr^{Bp})Br (2b),^[14d] und (Me-IPr^{Bp})Br (2c) (SIPr^{Bp} = BpC{N(Dipp)CH₂}₂, IPr^{Bp} = BpC{N(Dipp)CH}₂, Me-IPr = BpC{N(Dipp)CMe}₂; Bp = 4-PhC₆H₄; Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) wurden durch direkte C2-Arylierung der entsprechenden NHCs (SIPr (1a), IPr (1b) und Me-IPr (1c)) mit 4-Brombiphenyl (BpBr) unter Verwendung der ursprünglich von uns entwickelten Nickelkatalyse hergestellt (Abbildung 1a).^[14b] 2a, 2b und 2c sind farblose, luftstabile Feststoffe und weisen

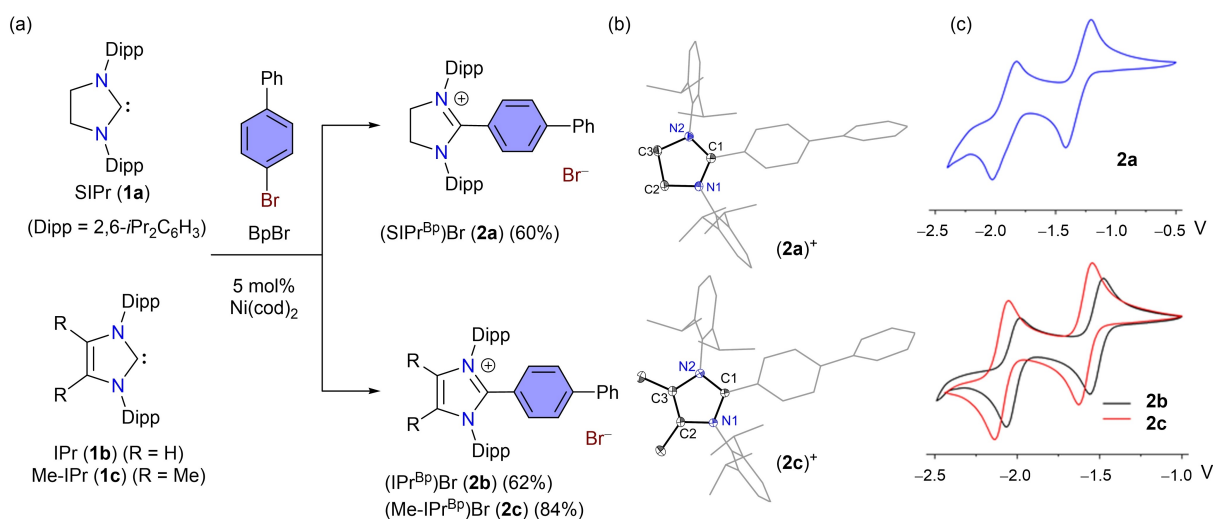


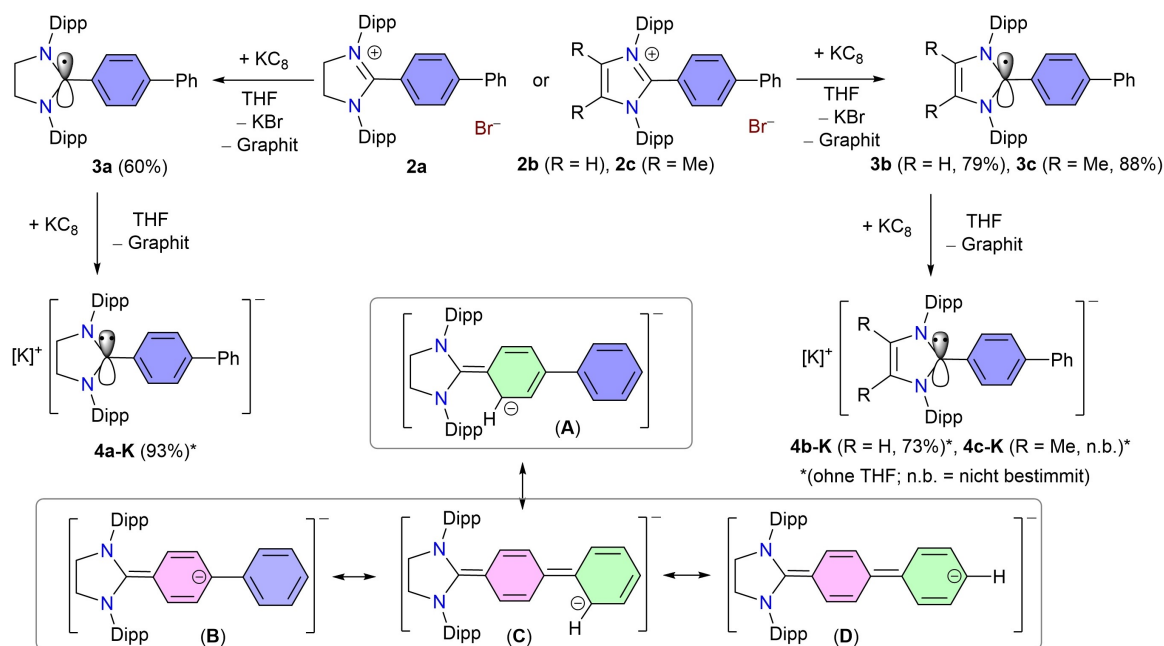
Abbildung 1. (a) Synthese der C2-biphenylierten 1,3-Imidazoli(ni)um-Salze **2a–2c**. (b) Festkörper-Molekularstrukturen von **2a** und **2c**, nur der kationische Teil ist dargestellt. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt und Dipp- sowie Bp-Substituenten als Drahtmodell dargestellt. Die thermischen Verteilungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% eingezeichnet. (c) Cyclovoltammogramme (CVs) von **2a–2c** (in CH₃CN/*n*Bu₄NPF₆, 100 mV s⁻¹, gegen Fc⁺/Fc).

die erwarteten ¹H- und ¹³C NMR -Signale auf. Die ¹H NMR -Spektren von **2a–2c** zeigen jeweils zwei Dubletts und ein Septett für die Isopropylgruppen. Die 1,3-Imidazolium-Rückgratprotonen (CH₂) von **2a** erscheinen als ein Singulett bei 4.58 ppm im ¹H NMR -Spektrum. Das ¹³C{¹H} NMR -Spektrum von **2a** zeigt Resonanzen für die Dipp- und Bp-Gruppen, die auf der Basis heteronuklearer ¹H–¹³C-Mehrfachquantenkohärenzanalysen (HMQC) den entsprechenden Kohlenstoffkernen zugeordnet werden können. sc-XRD-Analysen^[19] von **2a** und **2c** (Abbildung 1b) zeigen die erwartete Atomkonnectivität. Die N1–C1–N2-Bindungswinkel (**2a** 111.9(1), **2b** 107.2(2), **2c** 106.7(1)°) und die N1–C1/N2–C1-Bindungslängen (**2a** 1.323(2)/1.333(2), **2b** 1.35(2)/1.349(2), **2c** 1.352(2)/1.353(2) Å) stimmen mit den verwandten 1,3-Imidazoli(ni)um-Kationen überein.^[13]

Die CVs von C2-monophenylierten Salzen (**IV-Ar**, Ar = Ph oder 4-Tol)^[15] zeigen nur einen einzelnen reversiblen 1e-Reduktionsprozess, der dem Redoxpaar **IV-Ar**/**VI** oder **VII** entspricht (Schema 1). Im Gegensatz dazu zeigen die CVs der C2-biphenylierten Spezies **2a**, **2b** und **2c** (Abbildung 1c) zwei gut voneinander getrennte, reversible 1e-Redoxprozesse im negativen Potenzialbereich von –0.5 bis –2.5 V (gegenüber Fc/Fc⁺). Das erste Reduktionspotenzial ($E_{1/2}$) für **2a** (–1.3 V), **2b** (–1.4 V) und **2c** (–1.6 V) stimmt jeweils mit den entsprechenden neutralen Monoradikalen überein. Sie liegen jedoch auf einem etwas niedrigeren negativen Potenzial als die monophenylierten Derivate (SIPr^{Ph})Br (–1.4 V) und (IPr^{Ph})Br (–1.7 V).^[15] Die Umsetzung von **2a**, **2b** und **2c** mit KC₈ führt zur Bildung der Radikale **3a** (blau), **3b** (grün) und **3c** (grün) als stabile kristalline Feststoffe (Schema 2). Das Vorhandensein der zweiten reversiblen Redoxwelle bei $E_{1/2}$ = –1.9 V (**2a**), –2.0 V (**2b**) und –2.1 V (**2c**) ist bemerkenswert und deutet auf die Möglichkeit einer weiteren Reduktion der Radikale **3a–3c** zu den Anionen hin.^[20] Die Umsetzung einer blauen (oder grünen) THF-Lösung von **3a** (oder **3b/3c**) mit KC₈ führt zur

Bildung des Anions **4a-K** (oder **4b-K/4c-K**) als violetterm Feststoff. Die Zugänglichkeit sowie die Identität der neutralen Radikale **3a–3c** und der Anionen (**4a–4c**)[–] wurden auch durch spektro-elektrochemische (SEC) Untersuchungen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

Die Radikale **3a–3c** sind sowohl in Lösungen als auch im festen Zustand unter einer Inertgasatmosphäre stabil und wurden durch UV/Vis, EPR-Spektroskopie und sc-XRD charakterisiert (Abbildung 2). Im Gegensatz zu **3b** und **3c** zerfallen die zuvor berichteten Radikale **VI** (Schema 1), die auf einem ungesättigten NHC (d. h. IPr)^[15] basieren, langsam in Lösungen und konnten daher nicht durch sc-XRD charakterisiert werden.^[21] Die Verwendung eines Biphenylsubstituenten an der C2-Position von NHCs erhöht also die Stabilität der abgeleiteten Radikale, indem ein zusätzlicher Raum für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons geschaffen wird.^[11] Die Anionen **4a-K–4c-K** sind extrem reaktiv und zerfallen langsam in THF, um teilweise die entsprechenden Radikale **3a–3c** zu bilden, was zur Verbreiterung der NMR-Signale führt. Interessanterweise zeigten frisch hergestellte THF-Lösungen von **4a-K** und **4b-K** in Gegenwart einer kleinen Menge KC₈ (≈1 mg für 0.5 ml Lösung) gut aufgelöste scharfe ¹H- und ¹³C NMR -Signale, was auf ihre diamagnetische Eigenschaft hindeutet. Bei **4c-K** war dieser Versuch leider nicht erfolgreich, vermutlich aufgrund seiner etwas höheren reduzierenden Eigenschaft (–2.1 V) als bei **4a-K/4b-K** (–1.9/–2.0 V). Die ¹H NMR -Spektren von **4a-K** und **4b-K** zeigen die erwarteten Signale für die Biphenyleinheit (*p*-C₆H₄C₆H₅), die im Vergleich zu denen von **2a** und **2b** hochfeldverschoben sind. Die Hochfeldverschiebung der Bp-Protonen von **4a-K** und **4b-K** lässt sich durch die Delokalisierung des freien Elektronenpaares über die Bp-Gruppe erklären, wie in den Resonanzstrukturen **A–D** gezeigt (Schema 2). Dies wird auch durch DFT-Berechnungen bestätigt (siehe unten).



Schema 2. Synthese der Radikale **3a–3c** und der Anionen **4a-K–4c-K**. Ausgewählte Resonanzformen **A–D** des Anions (**4a**)[−].

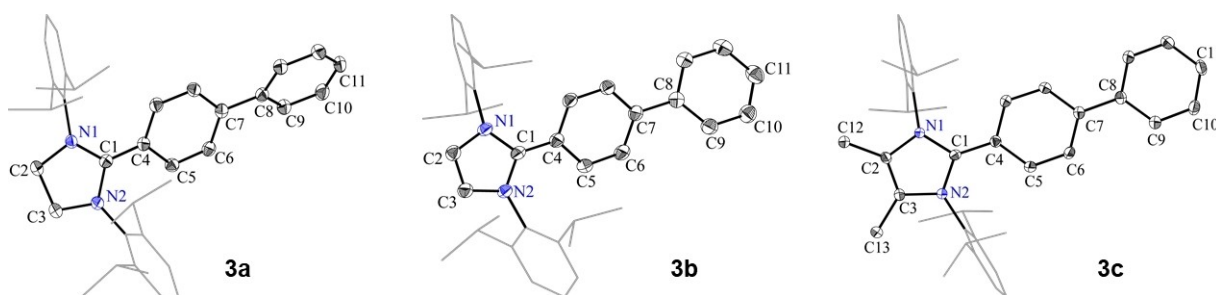


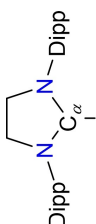
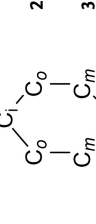
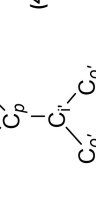
Abbildung 2. Festkörpermolekularstrukturen der Radikale **3a**, **3b** und **3c**. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt und Dipp-Substituenten als Drahtmodell dargestellt. Die thermischen Verteilungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% eingezeichnet.

Einkristalle der Radikale **3a**, **3b** und **3c** für sc-XRD wurden durch Lagerung einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -32°C erhalten. Die Molekularstrukturen von **3a**, **3b** und **3c** im Festkörper sind in Abbildung 2 dargestellt. Wie bereits bei den Monoradikalen **VII** ($\text{R}' = \text{H}$, Schema 1)^[15] beobachtet, sind die C1–C4- ($1.402(1)$ Å) und C1–N1/N2-Bindungslängen ($1.388(1)/1.398(1)$ Å) länger, während der N1–C1–N2-Bindungswinkel ($108.1(1)^\circ$) in **3a** im Vergleich zu **2a** kleiner ist (Tabelle 1). Die Bindungslängen von C1–C4 ($1.402(1)$ Å) und C7–C8 ($1.41(2)$ Å) sind in **3a** kürzer als in **2a** ($1.471(2)$, $1.481(2)$ Å). Darüber hinaus ist die Bindungslängenänderung (BLA) für die C–C-Bindungen der Bp-Ringe in **3a** (0.05 – 0.08 Å) größer als die von **2a** (0.01 Å). Diese Merkmale weisen auf die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die C2-Biphenyleinheit hin, was die bemerkenswerte thermische Stabilität der Radikale **3a–3c** erklärt.

Ein ähnlicher Trend ist bei den Strukturparametern (C1–C2-, C1–N1/N2-Bindungslängen, N1–C1–N2-Bindungswinkel und BLA in Bp-Ringen) von **3b** und **3c** zu beobach-

ten (siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten). Es ist erwähnenswert, dass die Radikale **VI** (Schema 1), die auf einem ungesättigten NHC (d. h. IPr oder Me-IPr) mit einem monophenylierten ($\text{Ar} = \text{Ph}$, 4-Tol oder 4-Me₂NC₆H₄) C2-Substituenten basieren, eine begrenzte thermische Stabilität aufweisen und bei der Lagerung ihrer Lösungen bei Raumtemperatur eine Bindungsaktivierung durchlaufen, um oxidierte Produkte zu bilden (siehe Schema S1 in den Hintergrundinformationen für ein Beispiel).^[15] Dies lässt sich damit erklären, dass die Bildung von **VI** (7π -Elektronen-C₃N₂-Ring) aus **IV-Ar** (planarer C₃N₂-Ring mit 6π -Elektronen) auf Kosten der Aromatizität erfolgt. Dies ist bei SIPr-basierten Radikalen **VII** mit einem nicht-planaren C₃N₂-Ring nicht der Fall. Das Vorhandensein eines zusätzlichen Phenylrings in **3b** und **3c** bietet einen zusätzlichen Raum für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons und trägt somit zu ihrer Stabilität bei. Dies steht auch im Einklang mit der Spin-Dichte-Verteilung in **3a–3c** (siehe unten).

Tabelle 1: Ausgewählte experimentelle [und auf dem BP86-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau der Theorie berechneten] Bindungslängen und Bindungswinkel von **2a**, **3a** und **(4a)**[−]. Für **(4a)**[−] sind die Werte nur für eine der drei Einheiten von [(**4a-K**)₃(THF)₂]₂ angegeben (Abbildung 3).

	C _α –C _i	C _i –C _o	C _o –C _m	C _m –C _p	C _p –C _i	C _i –C _o	C _o –C _m	C _m –C _p
	1.471(2) [1.461]	1.399(2) [1.399(2)]	1.381(2) [1.388(2)]	1.399(2) [1.399(2)]	1.481(2) [1.479]	1.398(2) [1.402(2)]	1.385(2) [1.387(3)]	1.384(3) [1.387(3)]
	1.402(1) [1.419]	1.431(1) [1.430(1)]	1.368(1) [1.373(1)]	1.414(1) [1.412(2)]	1.469(1) [1.472]	1.406(2) [1.403(1)]	1.386(1) [1.385(2)]	1.388(2) [1.386(2)]
	1.366(2) [1.396] {1.389}[a]}	1.460(2) [1.457] {1.459}[a]}	1.366(2) [1.383] {1.377}[a]}	1.433(2) [1.434] {1.448}[a]}	1.440(2) [1.454] {1.449}[a]}	1.424(2) [1.434] {1.438}[a]}	1.378(2) [1.397] {1.397}[a]}	1.398(2) [1.411] {1.406}[a]}

[a] Im Hexamer [(**4a-K**)₃(THF)₂]₂, siehe Abbildung 3.

Die für sc-XRD geeigneten Einkristalle von **4a-K** wurden durch viertägige Lagerung einer gesättigten *n*-Heptan-Lösung von **4a-K** bei 4 °C erhalten. Die Molekularstruktur von **4a-K** ist C_i-symmetrisch und weist eine hexamere zyklische Struktur mit vier THF-Molekülen auf, d.h. [(**4a-K**)₃(THF)₂]₂ (Abbildung 3). Zwei Kaliumatome tragen ein THF-Molekül, während das weitere Kaliumatom von den *ortho*- und *ipso*-Kohlenstoffatomen des Biphenylsubstituenten von zwei (**4a**)[−] Anionen koordiniert wird. Die durch THF koordinierten Kaliumatome stehen in engem Kontakt mit den Aryl-Kohlenstoffatomen eines Dipp-Substituenten. Somit ist jedes Kaliumatom formal achtfach koordiniert. Die C1–C4-, C40–C43- und C79–C82-Bindungslängen (av. 1.366(2) Å) von **4a-K** sind kürzer als die entsprechenden Bindungen von **2a** (1.471(2) Å) und **3a** (1.402(1) Å), was auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hinweist (siehe unten für NBO-Analysen). Dies deutet darauf hin, dass sich die negative Ladung in **4a-K** hauptsächlich an den *o,o'*- und *p,p'*-Kohlenstoffatomen der Biphenylgruppe befindet (siehe Resonanzstrukturen **A-D**, Schema 2), was mit Berechnungen übereinstimmt (siehe unten). Alle drei Kaliumatome haben enge Kontakte mit den *o,o'*- sowie *p,p'*-Kohlenstoffatomen der Biphenylsubstituenten. Die interatomaren C–K-Abstände reichen von 2.911(1) bis 3.522(1) Å, die in Abbildung 3 als gestrichelte Linien dargestellt sind. Wie erwartet ist die BLA für die Bp-Ringe von **4a-K** (0.03–0.08 Å), wie in **3a** (0.05–0.08 Å), größer als die von **2a** (0.01 Å).

Die optimierten Strukturen von **3a–3c** (Abbildung S35) auf den Theorieniveaus BP86-D3(BJ)/def2-SVP sowie BP86-D3(BJ)/def2-TZVP stimmen gut mit den durch sc-XRD bestimmten Strukturen überein (Abbildung 2). Die berechneten *Natural Partial Charges* (NPA) für **3a–3c** (Tabelle 2, Tabelle S6) deuten darauf hin, dass die Bp-Einheit mit −0.31 (**3a**), −0.35 (**3b**) und −0.38 (**3c**) negativ geladen ist, wobei der innere Ring den größten Teil der negativen Ladung trägt (siehe Abbildung S39). Das bei 298 K in THF gemessene EPR-Spektrum von **3a** (Abbildung 4a, siehe Hintergrundinformationen zu **3b** und **3c**) zeigt ein charakteristisches Dublettsignal. Die EPR-Spektren von **3a–3c** wurden mit Hilfe der berechneten Kopplungskonstanten erfolgreich simuliert (Tabelle S12). Die Hyperfein-Kopplungskonstanten (*hfc*) stimmen gut mit denen, die für **VI** und **VII** berechnet wurden, überein.^[15] Die einfach besetzten Molekülorbitale (SOMOs, *Singly Occupied Molecular Orbital*) von **3a–3c** (Abbildung 4b, Abbildung S37) zeigen eine phasenverschobene Kombination des *p*-Orbitals von C_α mit den benachbarten Stickstoff-Lone-Pair-Orbitalen, während es eine phasengleiche Kombination zwischen dem *p*-Orbital von C_α und C_i gibt, die gut mit dem Charakter der C_α–C_i-Doppelbindung übereinstimmt (*Wiberg Bond Index* = 1.27e). Auffallend ist die starke Konjugation innerhalb des Biphenylsubstituenten. Die Darstellungen der Mulliken-Spindichten für **3a–3c** (Abbildung 4c, Abbildung S38) zeigen, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich am Carben-Kohlenstoffatom (27–39 %) und am *para*-C-Atom (26–27 %) des inneren Benzolrings lokalisiert ist. Interessanterweise befinden sich ≈15 % der ungepaarten Elektronen an den C_{ortho}- und C_{para}-Atomen des terminalen

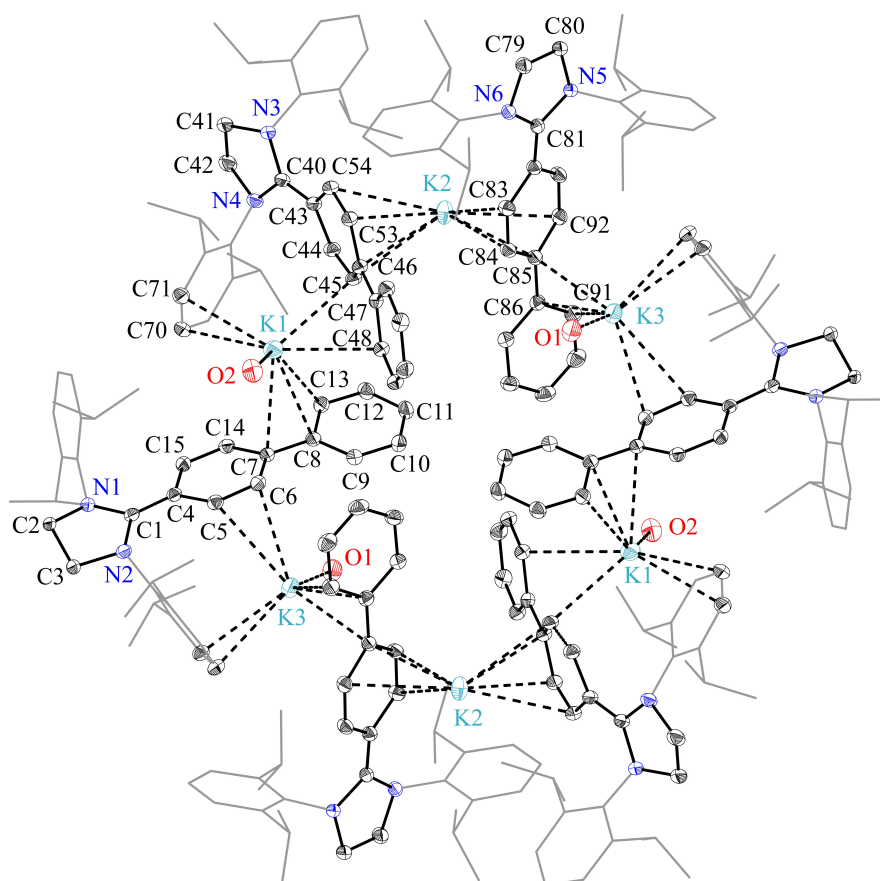


Abbildung 3. Festkörpermolekularstruktur von $[(4a-K)_3(THF)_2]_2^-$. Dipp-Gruppen sind als Drahtgittermodelle dargestellt, Wasserstoffatome und geringfügig besetzte fehlgeordnete Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen, und nur das Sauerstoffatom von THF ist zur Verdeutlichung dargestellt. Die thermischen Verteilungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% eingezeichnet. Verwendeter Symmetriecode: $1-x, 1-y, -z$.

Tabelle 2: Ausgewählte NPA-Ladungen (Q) und WBIs von **2a**, **3a** und **(4a)⁻**.

	NPA-Ladungen (Q)							
	C_α	N	Bp	C_i/C_r	C_o/C_o'	C_m/C_m	C_p/C_p'	
	2a	0.51	-0.33	0.15	-0.16/-0.08	-0.16/-0.19	-0.20/-0.20	0.01/-0.19
	3a	0.37	-0.41	-0.31	-0.18/-0.05	-0.22/-0.21	-0.20/-0.21	-0.08/-0.24
	(4a)⁻	0.23	-0.44	-0.80	-0.19/-0.04	-0.27/-0.24	-0.20/-0.22	-0.18/-0.31
	WBI							
	$N-C_\alpha$	$C_\alpha-C_i$	C_i-C_o	C_o-C_m	C_m-C_p	C_p-C_r	C_r-C_o'	
2a	1.29	1.10	1.34	1.48	1.36	1.09	1.37	
3a	1.09	1.27	1.23	1.55	1.30	1.12	1.35	
(4a)⁻	1.00	1.42	1.16	1.61	1.25	1.20	1.29	

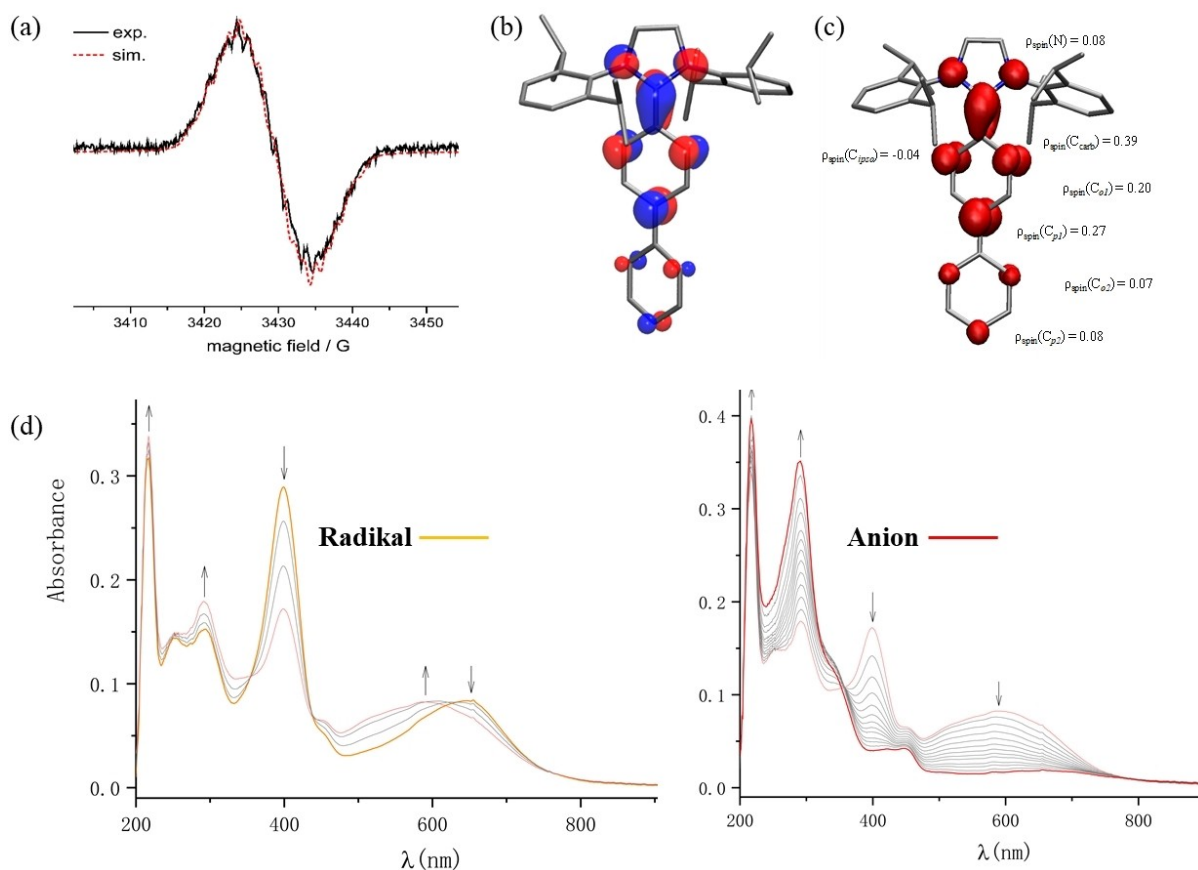


Abbildung 4. (a) X-Band-EPR-Spektrum in THF bei 298 K ($\nu=9.63$ GHz, $P_{mw}=2$ mW, Mod. Amp. 0.3 mT), (b) SOMO-Diagramm und (c) Mulliken-Spindichtevertellung (Isowert 0.003 a.u.) für **3a**. (d) UV/Vis-SEC-Spektren (spektroelektrochemische Spektren) des Radikals (**3a**) und des Anions (**4a⁻**), aufgenommen mit **2a** in 0.1 M $[(n\text{Bu}_4)\text{N}]\text{PF}_6$ in Acetonitril (siehe Hintergrundinformationen für Einzelheiten).

Phenylrings. Diese Zahl zeigt den elektronenziehenden Effekt des *para*-Phenylsubstituenten am C_6H_4 -Ring, der die Gesamtstabilität der C2-biphenylierten Radikale **3a–3c** erhöht und die Möglichkeit bietet, ein zusätzliches Elektron in das SOMO einzubringen, um stabile Anionen (**4a–c**)⁻ zu erhalten. Insbesondere die SOMOs von **3a** (-2.81 eV) und **3b** (-2.61 eV) haben eine niedrigere Energie als die entsprechenden C2-phenylierten Radikale **VII** (-2.67 eV) und **VI** (-2.40 eV).^[15] Die UV/Vis-Spektren von **3a–3c** (Abbildung 4d, Abbildung S19–S21) zeigen drei Hauptabsorptionsbanden (λ_{max} (in nm)=314, 393, 637 (**3a**); 301, 438, 684 (**3b**), 308, 406, 679 (**3c**)). Nach TD-DFT-Untersuchungen (Tabellen S9–11) sind diese Absorptionsbanden von **3a** mit den Übergängen HOMO-1→LUMO+1, HOMO→LUMO+5 bzw. HOMO→LUMO zuzuordnen (HOMO=Highest Occupied Molecular Orbital; LUMO=Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Auf der Basis von TD-DFT-Analysen (Tabelle S12–S14) sind die UV/Vis-Absorptionsbanden (λ_{max} (in nm)=294, 400 und 600 nm) im SEC-Spektrum des Anions **4a⁻** (Abbildung 4d) mit HOMO-1→LUMO, HOMO→LUMO+5/LUMO+8 bzw. HOMO→LUMO in Zusammenhang zu bringen (siehe Hintergrundinformationen für **4b⁻** und **4c⁻**).

Um die elektronischen Strukturen von **4a–K–4c–K** zu untersuchen, haben wir quantenchemische Berechnungen

auf dem BP86-D3(BJ)/def2-SVP-Theorieniveau für die anionischen Spezies (**4a–4c**)⁻ ohne Einbeziehung des Gegenkations durchgeführt. Der Vergleich mit der berechneten $[(\mathbf{4a-K})_3(\text{THF})_2]_2$ -Struktur zeigt ähnliche Bindungslängen (Tabelle 1). Wie bereits erwähnt, führt die 1e-Reduktion von **3a** zu **4a–K** zur Verlängerung der C1–N1/N2-Bindung und zur Verkürzung der C1–C4-Bindungslänge (Tabelle 1). Die NPA-Ladungen (Tabelle 2) zeigen, dass die negative Ladung hauptsächlich an der Biphenyleinheit lokalisiert ist (**4a⁻**: -0.80 e, **4b⁻**: -0.74 e, **4c⁻**: -0.77 e). Somit werden die Anionen (**4a–4c**)⁻ durch die Delokalisierung des Elektronen-Einzelpaares über den Biphenylring stabilisiert. Die Berechnungen sagen einen Singulett-Grundzustand der Anionen (**4a–4c**)⁻ voraus (Tabelle 3). Dies stimmt mit ihren gut aufgelösten NMR-Signalen überein, die bei Raumtemperatur gemessen wurden (siehe oben). Wir haben auch den diradikalischen Charakter der Modellspezies (**4aM–4cM**)⁻, in denen die Dipp-Substituenten von (**4a–4c**)⁻ durch Methylgruppen ersetzt sind, durch CASSCF+NEVPT2(12,12)-Rechnungen untersucht. Unser aktiver Raum umfasst die wichtigste Biphenylgruppe. Der CI-Vektor hat einen Beitrag von 0.82 für die (222222000000)-Konfiguration und 0.03 für die (222220200000)-Konfiguration, was auf eine schwache Multikonfiguration der anionischen Spezies (**4aM–4cM**)⁻ hinweist (Tabelle S8). Der diradikalische Charakter,

Tabelle 3: Singulett-Triplett-Energielücke ($\Delta E_{S,T}$, in kcal mol⁻¹) für die Anionen (**4a–4c**)⁻ und deren Modellsysteme (**4aM–4cM**)⁻, in denen die Dipp-Substituenten durch Methylgruppen ersetzt wurden.

Methode	(4a) ⁻	(4aM) ⁻	(4b) ⁻	(4bM) ⁻	(4c) ⁻	(4cM) ⁻
B3LYP + D3(BJ)/def2-TZVPP ^[a]	24.0	34.1	19.5	26.1	16.9	28.6
PBE0 + D3(BJ)/def2-TZVPP ^[a]	25.0	35.3	20.0	25.7	17.2	30.6
M06-2X/def2-TZVPP ^[a]	32.2	40.9	25.6	33.5	22.7	35.4
CASSCF(12,12)/def2-TZVP	–	40.3	–	41.9	–	40.3
CASSCF + NEVPT2(12,12)/def2-TZVP	–	37.1	–	34.4	–	36.2

[a] Einzelner Punkt der optimierten Geometrie auf dem BP86 + D3(BJ)/def2-SVP Theorieniveau.

der mit diesen Werten nach Bachler et al.^[22] berechnet wurde, beträgt 6.7 %.

Die Bemühungen, Einkristalle von **4b-K** zu erhalten, waren erfolglos, da es in Lösungen langsam zu **3b** zerfällt. Wir unternahmten Versuche zur Synthese einer Verbindung mit einem organischen Kation durch Reaktion von **4b-K** mit (Ph₄P)Cl. Die Reaktion führte jedoch zur Bildung des Radikals **3b** und PPh₃ anstelle des erwarteten Kationenaustauschprodukts **4b-PPh₄** (Schema 3). Dies deutet auf eine stark reduzierende Eigenschaft von (**4b**)⁻ hin, die eine P–C_{Ph}-Bindungsspaltung von (Ph₄P)⁺ induziert, um **3b** und PPh₃ zusammen mit dem C–C-Kopplungsprodukt Biphenyl (PhPh) zu bilden.^[23] Der Abbau von (Ph₄P)⁺ mit Lithiumamiden über radikalische Pfade ist literaturbekannt.^[24] Die reduzierende Eigenschaft von **3b** wurde mit Ph₂PCl und Ph₂P(O)Cl weiter erforscht, was zu den Homokupplungsprodukten (Ph₂P)₂ (³¹P NMR = –14.9 ppm)^[25] oder [Ph₂P(O)]₂ (³¹P NMR = 26.6 ppm)^[26] und dem Salz (**2b**)Cl führte. Die Behandlung von **4a-K** mit AgOTf führt zur reinen Bildung des Radikals **3a**, das mit zusätzlichem AgOTf zu (**2a**)OTf weiterreagiert (siehe Tabelle S1 für die Titration von **4a-K** mit AgOTf).

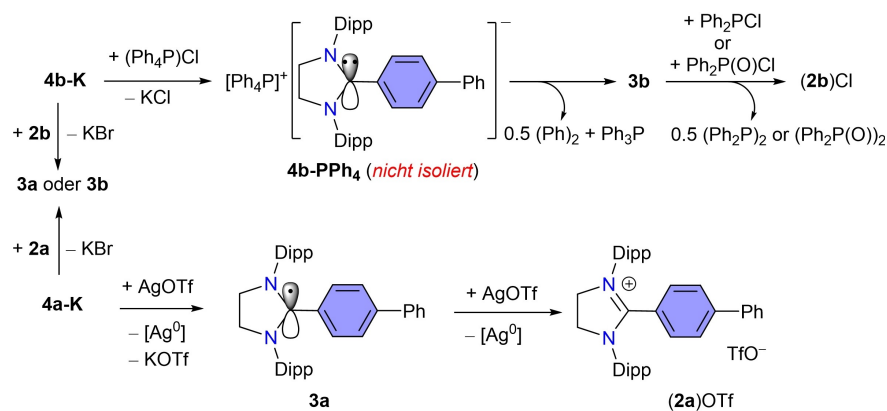
Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit C2-biphenylierten 1,3-Imidazoli(ni)um-Salzen **2a–2c** drei stabile Redoxzustände erreicht werden können, die bei der sequentiellen

Ein-Elektronen-Reduktion mit KC₈ stabile Radikale **3a–3c** und Anionen **4a-K–4c-K** bilden. Die Verwendung eines Biphenylsubstituenten an der C2-Stelle der klassischen NHCs erhöht die Stabilität der entsprechenden Radikale (**3a–3c**) im Vergleich zu monophenylierten (Ar=Ph oder substituiertes Monoaryl) Derivaten. Bemerkenswerterweise wird dadurch auch ein zusätzlicher stabiler Redoxzustand in die Systeme eingeführt, nämlich die Anionen (**4a–4c**)⁻. Die Isolierung von kristallinen Anionen ist ein Novum in der NHC-Chemie. Die Radikale **3a–3c** wurden durch EPR-Spektroskopie und sc-XRD charakterisiert. Die Anionen **4a-K** und **4b-K** wurden durch NMR-Spektroskopie charakterisiert, und die Molekularstruktur von **4a-K** im Festkörper wurde durch sc-XRD ermittelt. Es wurden Reaktivitätsstudien von **3a**, **3b** und **4a-K**, **4b-K** gegenüber Ph₂PCl, Ph₂P(O)Cl und (Ph₄P)Cl durchgeführt. Die leichte Zugänglichkeit von **4a-K** und **4b-K** wird voraussichtlich neue Facetten in der NHC- und der metallorganischen Chemie eröffnen.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die großzügige Unterstützung (GH 129/4-2 und GH 129/9-1). Die Autoren bedanken sich bei Professor Norbert W. Mitzel für seine kontinuierliche Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.



Schema 3. Reaktion von **4b-K** mit (Ph₄P)Cl zu Ph₃P und **3b**. Reduktive Homokupplung von Ph₂PCl und Ph₂P(O)Cl mit **3b**. Reaktionen von **4a-K** und **3a** mit AgOTf zu **3a** bzw. (**2a**)OTf.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Carbanionen · Carbene · Mehrfache Redox-Zustände · N-Heterozyklus · Radikale

- [1] K. V. Raman, A. M. Kamerbeek, A. Mukherjee, N. Atodiresei, T. K. Sen, P. Lazić, V. Caciuc, R. Michel, D. Stalke, S. K. Mandal, S. Blügel, M. Münzenberg, J. S. Moodera, *Nature* **2013**, *493*, 509–513.
- [2] a) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 197–204; b) S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438–9484; c) T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li, D. S. Seferos, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6345–6404; d) J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 686–711; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 702–729; e) Y. Ding, C. Zhang, L. Zhang, Y. Zhou, G. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 69–103; f) P. Poizot, J. Gaubicher, S. Renault, L. Dubois, Y. Liang, Y. Yao, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6490–6557.
- [3] a) T. Nishinaga, *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley, Hoboken, **2016**; b) G. Schweicher, G. Garbay, R. Jouclas, F. Vibert, F. Devaux, Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905909.
- [4] a) Q. Peng, A. Obolda, M. Zhang, F. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7091–7095; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7197–7201; b) E. Neier, R. Arias Ugarte, N. Rady, S. Venkatesan, T. W. Hudnall, A. Zakhidov, *Org. Electron.* **2017**, *44*, 126–131; c) X. Ai, E. W. Evans, S. Dong, A. J. Gillett, H. Guo, Y. Chen, T. J. H. Hele, R. H. Friend, F. Li, *Nature* **2018**, *563*, 536–540; d) X. Hu, W. Wang, D. Wang, Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11232–11242; e) H. Guo, Q. Peng, X.-K. Chen, Q. Gu, S. Dong, E. W. Evans, A. J. Gillett, X. Ai, M. Zhang, D. Credgington, V. Coropceanu, R. H. Friend, J.-L. Brédas, F. Li, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 977–984; f) E. Cho, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17782–17786; g) P. Murto, H. Bronstein, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 7368–7403.
- [5] a) D. A. Wilcox, V. Agarkar, S. Mukherjee, B. W. Boudouris, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2018**, *9*, 83–103; b) L. Ji, J. Shi, J. Wei, T. Yu, W. Huang, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908015.
- [6] a) S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336–3355; b) I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 303–349; c) Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. Lopez Navarrete, J. Casado, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578–6596; d) T. Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu, J. Wu, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2186–2199; e) Y. Huang, E. Egap, *Polym. J.* **2018**, *50*, 603–614.
- [7] M. Newcomb, in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz), Wiley, Hoboken, **2005**, S. 121–163.
- [8] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- [9] R. G. Hicks, *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Wiley, Hoboken, **2010**.
- [10] a) Y. Kim, E. Lee, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19110–19121; b) K. Kato, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8978–8986; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9074–9082; c) R. S. Ghadwal, *Synlett* **2019**, *30*, 1765–1775; d) H. Song, E. Pietrasiak, E. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2213–2223.
- [11] a) J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766–18769; b) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030; c) J. Park, H. Song, Y. Kim, B. Eun, Y. Kim, D. Y. Bae, S. Park, Y. M. Rhee, W. J. Kim, K. Kim, E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4642–4645; d) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266; e) K. C. Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1080–1111; f) J. Back, J. Park, Y. Kim, H. Kang, Y. Kim, M. J. Park, K. Kim, E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15300–15303; g) M. M. Hansmann, M. Melaimi, D. Munz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2546–2554; h) J. Messelberger, A. Grünwald, P. Pinter, M. M. Hansmann, D. Munz, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6107–6117; i) S. Kundu, S. Sinhababu, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *10*, 4727–4741; j) T. Ullrich, D. Munz, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3485–3518; k) Z. Feng, S. Tang, Y. Su, X. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5930–5973; l) K. Breitwieser, H. Bahmann, R. Weiss, D. Munz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206390; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202206390; m) R. S. Ghadwal, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 457–470.
- [12] a) I. McKenzie, J.-C. Brodovitch, P. W. Percival, T. Ramnial, J. A. C. Clyburne, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11565–11570; b) T. Ramnial, I. McKenzie, B. Gorodetsky, E. M. W. Tsang, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2004**, 1054–1055.
- [13] R. S. Ghadwal, S. O. Reichmann, R. Herbst-Irmer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4247–4251.
- [14] a) D. Rottschäfer, C. J. Schürmann, J.-H. Lamm, A. N. Paesch, B. Neumann, R. S. Ghadwal, *Organometallics* **2016**, *35*, 3421–3429; b) N. K. T. Ho, B. Neumann, H.-G. Stammler, V. H. Menezes da Silva, D. G. Watanabe, A. A. C. Braga, R. S. Ghadwal, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12027–12031; c) A. Merschel, D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Organometallics* **2020**, *39*, 1719–1729; d) D. Rottschäfer, T. Glodde, B. Neumann, H. G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2027–2030; e) 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.
- [15] D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. v. Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4765–4768; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4855–4858.
- [16] a) P. Wei, J. H. Oh, G. Dong, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8852–8853; b) B. D. Naab, S. Guo, S. Olthof, E. G. B. Evans, P. Wei, G. L. Millhauser, A. Kahn, S. Barlow, S. R. Marder, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15018–15025.
- [17] A. Das, J. Ahmed, N. M. Rajendran, D. Adhikari, S. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1246–1252.
- [18] Die Radikale **VI**, die auf einem ungesättigten NHC basieren, haben eine kürzere Halblebensdauer in Lösung als diejenigen, die von einem gesättigten NHC (SIPr) abgeleitet sind. Weitere Informationen finden Sie in den Hintergrundinformationen.
- [19] Detaillierte Angaben zur Röntgenbeugung finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Hinterlegungsnummern 2208077 (**2a**), 2208078 (**2c**), 1947129 (**3a**), 1947127 (**3b**), 1947128 (**3c**) und 2208079 (**4a-K**) 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.
- [20] Die Bildung eines Carbens bei der Deprotonierung eines 1,3-Imidazoliumsalzes ist ein formaler Zwei-Elektronen-Redox-Prozess.
- [21] Siehe die Hintergrundinformationen für ein mögliches Zersetzungsprodukt von **VI**, das mittels sc-XRD identifiziert wurde.

- [22] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179–4193.
- [23] M. Zhou, T. Qin, in *Free Radicals: Fundamentals and Applications in Organic Synthesis 2, Bd. 2020/5*, Georg Thieme, Stuttgart, **2021**.
- [24] O. A. Rebrova, N. A. Nesmeyanov, V. V. Mikul'shina, O. A. Reutov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1975**, *24*, 326–329.
- [25] V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694–4696; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4832–4834.
- [26] J. E. Nycz, R. Musiol, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 310–316.
- Manuskript erhalten: 18. Oktober 2022
Akzeptierte Fassung online: 18. November 2022
Endgültige Fassung online: 22. Dezember 2022
-