



Synthese und Reaktivität eines Dialanverbrückten Diradikals

Debabrata Dhara, Lukas Endres, Ivo Krummenacher, Merle Arrowsmith, Rian D. Dewhurst, Bernd Engels, Rüdiger Bertermann, Maik Finze, Serhiy Demeshko, Franc Meyer, Felipe Fantuzzi,* und Holger Braunschweig*

Abstract: Die Radikale des leichtesten Elements der Gruppe 13, Bor, sind gut bekannt und werden in zahlreichen Formen beobachtet. Im Gegensatz zu Bor ist die Radikalchemie mit den schwereren Elementen der Gruppe 13 (Aluminium, Gallium, Indium und Thallium) noch sehr wenig erforscht, was in erster Linie auf die synthetischen Herausforderungen zurückzuführen ist, die mit diesen Elementen verbunden sind. In diesem Artikel berichten wir über die Synthese und Isolierung planarer und verdrehter Konformere eines doppelt CAAC (cyclisches Alkyl(amino)carben)-Radikal-substituierten Dialans. Eine umfassende Charakterisierung durch spektroskopische Analysen und Röntgenkristallographie bestätigt ihre Identität, während quantenchemische Berechnungen ihren offenschaligen Charakter belegen und weitere Einblicke in ihre elektronischen Strukturen liefern. Die dialanverbrückten Diradikale weisen eine hohe Oxidationsanfälligkeit auf, wie elektrochemische Messungen sowie Reaktionen mit *o*-Chloranil und einer Vielzahl organischer Azide zeigen. Diese Studie eröffnet eine bisher unbekannte Klasse von Dialuminiumsystemen und erweitert den Bereich der Diradikalchemie und ihrer möglichen Anwendungen.

Einleitung

Im Jahr 1904 machte Thiele eine bahnbrechende Entdeckung auf dem Gebiet der Radikalchemie, indem er aus *p*-Chinodimethan ein stabiles Diradikaloid (später als „Thiele-Kohlenwasserstoff“ bezeichnet) synthetisierte und damit einen wichtigen Meilenstein in der Radikalchemie setzte.^[1] Später wurde durch die Anwendung ähnlicher Strategien von einer Vielzahl von Radikalen, Diradikalen und Radikaloiden berichtet.^[2,3] Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden aus verschiedenen Blickwinkeln gründlich untersucht, darunter die Bildung chemischer Bindungen in der organischen Chemie, der Biochemie und der Materialchemie.^[4–6]

Obwohl die Radikalchemie im Gebiet der organischen Verbindungen umfangreich erforscht wurden, haben erst jüngste Fortschritte einen spannenden Weg in der Radikal-

chemie eröffnet, welcher Elemente der Hauptgruppe als zentrale Komponenten einbezieht.^[7–11] Bisher wurden Elemente der Gruppe 13 in erster Linie als Elektronenakzeptoren für ein freies Elektronenpaar wahrgenommen und seltener als Spinträger eingesetzt.^[10,12] In den letzten Jahren jedoch hat die Gestaltung der sterischen und elektronischen Faktoren um das Radikalzentrum zur Identifizierung zahlreicher Bor-basierter Radikale, Diradikale und Diradikaloiden geführt.^[10,12–24] Diese Verbindungen haben sich für verschiedene Anwendungen als nützlich erwiesen, wie für chemische Sensoren, Reagenzien für die organische Synthese, Polymerisationsinitiatoren und als wesentliche Elemente in ausgedehnten magnetischen Systemen und darüber hinaus.^[12,25]

Im Gegensatz zu den relativ gut erforschten Bor-basierenden Diradikalen ist das Wissen über die Existenz und die Eigenschaften analoger Radikale und Diradikale, welche die

[*] Dr. D. Dhara, L. Endres, Dr. I. Krummenacher, Dr. M. Arrowsmith, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. R. Bertermann, Prof. Dr. M. Finze, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074, Würzburg, Deutschland
E-mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Dr. D. Dhara, L. Endres, Dr. I. Krummenacher, Dr. M. Arrowsmith, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. R. Bertermann, Prof. Dr. M. Finze, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Nachhaltige Chemie und Katalyse mit Bor
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074, Würzburg, Deutschland
L. Endres, Prof. Dr. B. Engels
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Emil-Fischer-Str. 42, 97074 Würzburg, Deutschland

Dr. S. Demeshko, Prof. Dr. F. Meyer
Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen, Deutschland
Dr. F. Fantuzzi
School of Chemistry and Forensic Science
University of Kent
Canterbury, Park Wood Rd, CT2 7NH, Großbritannien.
E-mail: f.fantuzzi@kent.ac.uk

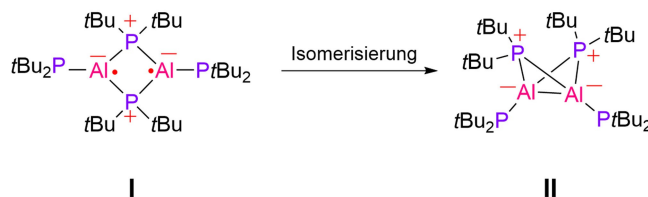
© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

schwereren Elemente der Gruppe 13 einbeziehen, jedoch nach wie vor gering.^[9,26]

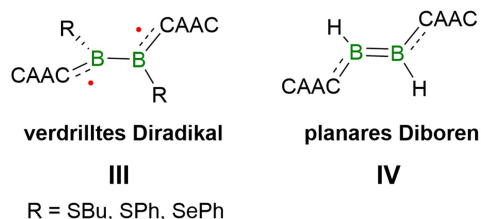
Im Jahr 1993 berichteten Pöschke und Kollegen über Dialan-Radikalanionen, $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+ [[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Al}_2]^{\bullet-}$ ^[27] (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin), welche die sterische Abschirmung durch sperrige Substituenten nutzen. Mit einem ähnlichen Ansatz berichteten Power und Uhl unabhängig voneinander über analoge Dialan-Radikalanionen, $[\text{Li}([12]\text{Krone-4})_2]^+ [\text{Tip}_4\text{Al}_2]^{\bullet-}$ sowie $[\text{K}(\text{dme})_3]^+ [[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Al}_2]^{\bullet-}$ (Tip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂, DME = 1,2-Dimethoxyethan).^[28,29] Ähnliche Digallan-Radikalanionen^[30] wurden ebenfalls von Power und Mitarbeitern durch kinetische Stabilisierung nachgewiesen. 2005 zeigten Sekiguchi et al.^[31] dass es durch die Einführung ausreichend voluminöser peripherer Gruppen um das Zentralatom möglich ist, einkernige, dreifach koordinierte aluminium- und galliumzentrierte Radikalanionen zu isolieren, bei denen sowohl das ungepaarte Elektron als auch die negative Ladung auf den Aluminium- und Galliumatomen zentriert sind. Im Jahr 2014 waren Aldridge und Mitarbeiter die ersten, die neutrale Monoradikale auf der Basis von Ga, In und Tl unter Verwendung sperriger Borylsubstituenten erhielten; die Aluminiumversion blieb jedoch unzugänglich, was wahrscheinlich auf die starke Neigung zur Disproportionierung in Aluminiumspezies zurückzuführen ist.^[32] Beispiele für monomere neutrale Aluminiumradikale wurden erstmals von Roesky und Mitarbeitern dokumentiert, welche die π -Akzeptorfähigkeit von CAACs nutzen, bei denen die Spindichte größtenteils vom Carben-Kohlenstoffatom getragen wird.^[33,34]

Im Allgemeinen sind Diradikale sogar noch instabiler als Monoradikale, da sie bifunktionell sind und somit die Paarung ihrer Elektronen sowohl durch intermolekulare als auch intramolekulare Vorgänge möglich ist.^[35,36] 2009 synthetisierten Schnöckel und Mitarbeiter ein cyclisches, aluminiumzentriertes Al_2P_2 Triplett-Diradikal **I** (Abbildung 1), das sich für eine vollständige Charakterisierung als zu instabil erwies, da es leicht zu der geschlossenschaligen Singulett-Verbindung **II** (Abbildung 1), einem thermodynamisch stabilen Produkt, isomerisierte.^[36] Der radikalische Charakter wird durch die Bildung einer Element-Element-Bindung eliminiert. Nichtsdestotrotz ist ein weiteres, ähnliches Diradikal, welches auf einem B_2P_2 -Kern basiert, bemerkenswert stabil.^[35] Im Jahr 2011 berichtete unsere Gruppe, dass verdrehte Diboren-verwandte Verbindungen (**III**), die durch CAAC-Donorliganden stabilisiert werden,^[21] einen diradikalischen Charakter ausweisen, während ihre planaren Analoga (**IV**) konventionelle Diborene mit ausgeprägten $\text{B}=\text{B}$ Doppelbindungen sind.^[37,38] Diese Beobachtungen ähneln denen, die bei verdrehten Alkenen mit offener Schale im Vergleich zu planaren Alkenen mit geschlossener Schale gemacht wurden.^[39,40] Quantenchemische Berechnungen legen nahe, dass ein Gleichgewicht zwischen sterischen und elektronischen Faktoren notwendig ist, um die verdrehten Diradikale gegenüber den geschlossenschaligen Diborenen zu stabilisieren.^[41] Unseres Wissens nach gibt es keine bekannten Beispiele für Gruppe 13 Diradikale mit direkten Element-Element-Bindungen außer **III**. Obwohl theoretische Berechnungen eine beträchtliche Menge an offenscha-

A) Beispiele eines Diradikals auf Aluminiumbasis



B) Verdrehtes Diradikal und planares Diboren-Analogon



C) Diese Studie

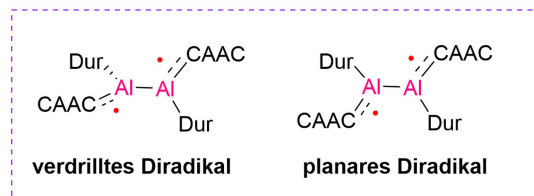


Abbildung 1. Ausgewählte Beispiele für Diradikale auf Aluminiumbasis (A), Diradikale auf Borbasis und Diboren (B), sowie die in dieser Arbeit hergestellten verdrehten und planaren Diradikale auf Aluminiumbasis (C) (CAAC = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden, Dur = 2,3,5,6-Me₄C₆H).

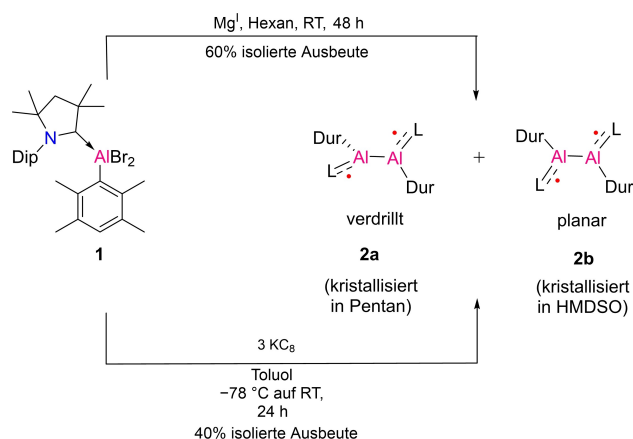
ligen Singulett-Diradikalen in Dimetallenen der Gruppe 13 ($\text{RE}=\text{ER} \leftrightarrow \text{RE}^{\bullet}-\bullet\text{ER}$, $\text{E} = \text{Al, Ga, In, Tl}$; $\text{R} = \text{H, Me, } t\text{Bu, Ph}$) vorausgesagt haben,^[42] sind experimentelle Beweise für dieses Phänomen noch nicht bekannt.

Wir berichten hiermit über die Isolierung eines neutralen, acyclischen Dialans mit zwei benachbarten CAAC-Radikaleinheiten. Im Festkörper liegt dieses Diradikal in zwei Konformeren vor: einer *trans*-planaren und einer verdrehten Konformation (Abbildung 1C), die vom Kristallisationslösungsmittel abhängen. Im Gegensatz zu den Boranaloga (**III** & **IV**, Abbildung 1) weisen beide Konformationen des Dialansystems einen diradikalischen Charakter auf, was experimentell und theoretisch bestätigt wird. Beide Formen des Diradikals haben stark reduzierende Eigenschaften, wie die Reaktionen mit *o*-Chloranil und organischen Aziden zeigen.

Ergebnisse und Diskussion

Das CAAC-stabilisierte Durylaluminiumdibromid **1** wurde in Anlehnung an ein modifiziertes Literaturverfahren synthetisiert.^[43] Die Reaktion von DurLi (Dur = 2,3,5,6-Me₄C₆H)^[44] mit einer äquivalenten Menge AlBr_3 in einer

Mischung aus Diethylether und Hexan (1:3) führte zum etherkoordinierten Durylaluminiumdibromid $[(Et_2O)AlBr_2Dur]$, welches dann mit CAAC (1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) zur Bildung von **1** führte (siehe Hintergrundinformationen). Die Bildung sowohl von $[(Et_2O)AlBr_2Dur]$ als auch von **1** wurde durch Festkörper-Strukturbestimmungen sowie durch NMR-Spektroskopie in Lösung und im Festkörper bestätigt. Im Festkörper- $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **1** wurde eine breite Resonanz bei 236 ppm dem Carben-Kohlenstoffkern zugeordnet, der in Lösung aufgrund der starken Quadrupol-Wechselwirkung mit dem ^{27}Al -Kern nicht erkennbar war. Die Diradikale **2a** und **2b** wurden durch eine Wurtz-Kupplungsreaktion synthetisiert (Schema 1).^[45] Einem festen Gemisch aus **1** und drei Äquivalenten KC_8 wurde bei $-80^\circ C$ Toluol zugesetzt. Das Gemisch konnte sich über 6 h auf Raumtemperatur erwärmen und wurde anschließend weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei es sich von farblos über braunrot bis dunkelvioletts verfärbte. Ein Aliquot der Reaktionsmischung zeigte keine messbaren NMR-Signale, was auf die Bildung einer Radikalspezies hindeutet. Die Verdampfung des Lösungsmittels und die Extraktion des Rohprodukts mit Pentan ergaben eine schwarze kolloidale Lösung, die nach langsamer Verdampfung im Glovebox-Gefrierschrank dunkelvioletts Kristalle von **2a** in 40 % Ausbeute ergab. Die Reduktion von **1** in Hexan mit dem $Mg(I)$ -Dimer von Jones,^[46] welche 48 Stunden zur Vollständigkeit dauerte, verbesserte die Ausbeute auf etwa 60 % Gesamtausbeute (Schema 1). Die Umkristallisation von **2a** aus HMDSO (Hexamethyldisiloxan) führte ausschließlich zu dem dunkelvioletts *trans*-planaren Konformer **2b**, aus dem **2a** durch Umkristallisation aus Pentan wiedergewonnen werden kann. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen, die sich aus intramolekularen sterischen Effekten und Unterschieden in der Polarität der Kristallisationslösungsmittel ergeben.^[47] Die Bildung der Konformere **2a/b** wurde durch Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen bestätigt (Abbildung 2), welche zeigten, dass das verdrehte Konformer **2a** mit einem



Schema 1. Synthese von **2a** und **2b** aus **1** (Dip = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃; $Mg^I = \{(^{Mes}Nacnac)Mg\}_2$, $^{Mes}Nacnac = HC(MeCNMe)_2$, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂).

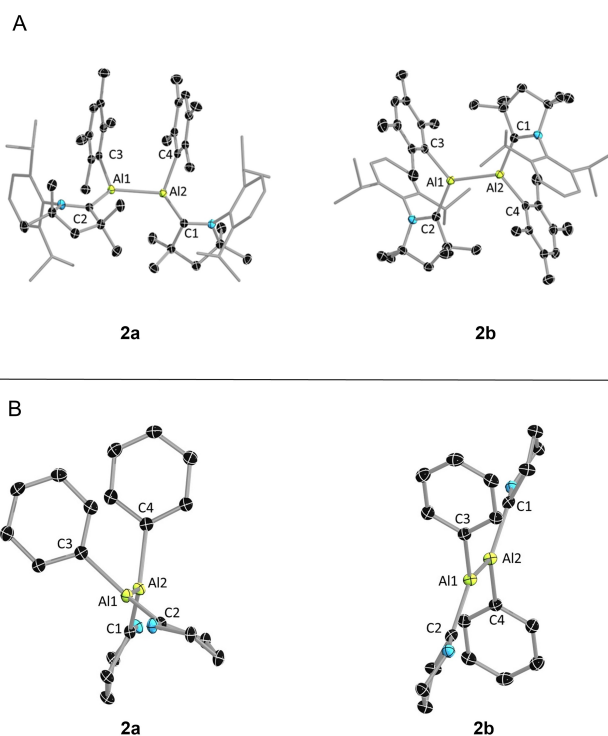


Abbildung 2. A) Molekulare Festkörperstrukturen von **2a** und **2b**. Die Strukturen werden mit thermischen Ellipsoiden ($-100^\circ C$) auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome und ein mit **2a** kokristallisiertes Pentanmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. B) Sägezahn-Projektionsansicht von **2a** und **2b** (alle Methylgruppen und Arylgruppen, die an das CAAC- und das Durylgerüst gebunden sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$]: für **2a**: Al–Al2 2.573(1), Al2–C1 = Al1–C2, 1.935(1), Al1–C3 = Al2–C4 1.986(1), C2–Al1–Al2–C1 80.50(8), C3–Al1–Al2–C4 51.27(6), C1–Al2–Al1–C3 114.11(7), Al1–Al2–C1 129.86(4), C1–Al2–C4 123.04(5), Al1–Al2–C4 105.44(4). Für **2b**: Al–Al2 2.595(1), Al2–C1 = Al1–C2, 1.956(1), Al1–C3 = Al2–C4 1.990(1), C2–Al1–Al2–C1 180.00(7), C3–Al1–Al2–C4 180.00(7), C1–Al2–Al1–C3 10.56(7), Al1–Al2–C1 124.17(5), C1–Al2–C4 117.09(6), Al1–Al2–C4 117.94(4).

Pentanmolekül im Festkörper kokristallisiert, während das planare Konformer **2b** kein kokristallisiertes Lösungsmittel aufweist. Die Al–Al-Bindungsabstände in **2a** (2.573(1) Å) und **2b** (2.595(1) Å) sind deutlich länger als in dem NHC-stabilisierten Dialumen $[Tip(NHC)Al=Al(NHC)Tip]$ (2.403(1) Å, NHC=1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden),^[48] aber innerhalb des Bereichs der Abstände, die für andere Al–Al-Einfachbindungen berichtet wurden.^[49,50] Die Al–C_{CAAC} Abstände in **2a** (Al1–C2 = Al2–C1 = 1.935(1) Å) und **2b** (Al1–C2 = Al2–C1 = 1.956(1) Å) sind kürzer als in den NHC-stabilisierten Dialumenen (ca. 2.059–2.062 Å),^[48,51] aber näher an den typischen Al–C_{CAAC}-Bindungsabständen (ca. 1.925 Å) eines doppelt CAAC-stabilisierten Al(I)-Hydrids^[52] und CAAC-stabilisierten Aluminiumradikals (ca. 1.951 Å).^[33,34,26] Dies bedeutet, dass die Al–C_{CAAC}-Bindungsabstände in den Bereich zwischen typischen Al–C-Einzel- und -Doppelbindungsabständen fallen, was auf das Vorhandensein eines gewissen Grades an Mehrfachbindung hinweist.^[53] Die Al–C_{Dur}-Bindungsabstände in **2a** (1.986(1) Å)

und **2b** (1.990(1) Å) sind näher an den Al–C-Einfachbindungsabständen, die im Dialumen [Tip(NHC)Al=Al(NHC)Tip] (Al–C_{Tip} (2.029(1) Å) beobachtet wurden.^[48] Der Diederwinkel C1–Al1–Al2–C2 beträgt 80.5° in **2a** und 180.0° in **2b**, was einen signifikanten Unterschied in ihrer geometrischen Konformation ausmacht. In ähnlicher Weise beträgt der Diederwinkel C3–Al1–Al2–C4 51.3° in **2a** und 180.0° in **2b**. Diese Beobachtungen zeigen, dass **2b** eine vollständig planare Struktur annimmt, die mit den berichteten Dialumenen^[48] und den meisten Diborenen^[54] übereinstimmt. Hingegen ist **2a** ein verdrehtes Konformer, welches an die Struktur des CAAC-stabilisierten Diborans **III** erinnert.^[21]

Die dunkelvioletten Lösungen von **2a/b** zeigten beide keine messbaren NMR-Signale. Die Festkörper-IR-Spektren zeigten auch keine Schwingungsbanden, welche auf die Al–H-Bindung zurückzuführen wären (ca. 1593–1835 cm^{−1}),^[51,52] was die Anwesenheit eines an das Aluminiumzentrum gebundenen Hydrids ausschließt. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum (489 nm) ist für beide Konformere identisch und stimmt mit der violetten Farbe der Verbindung überein.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass analoge Reduktionen von NHC-stabilisierten Arylaluminiumdihalogeniden mit Kaliumgraphit zu einer planaren Dialumenverbindung mit

ausgeprägter Al=Al-Bindung,^[48,51] einem selbststabilisierten Dialumen^[55] oder einem C–H aktivierten Dialan^[50] führten, im Kontrast zu unseren vorliegenden Ergebnissen. Bei Analoga mit schweren Elementen der Gruppe 13 führte die Reduktion eines NHC-stabilisierten Digallans ebenfalls zu einem NHC-stabilisierten Digallen, welches sich bei der Oxidation in ein radikalisches Kation und Dikation auf Digallenbasis umwandelte.^[56] Das Fehlen einer Al–Al-Mehrfachbindung, das aus den Strukturdaten hervorgeht, und das Fehlen von NMR-Signalen von **2a/b** legen nahe, dass es sich um Triplett- oder Singulett-Diradikale handeln könnte, die durch starke σ -Donation und π -Akzeptanz der CAAC-Liganden kaptodativ^[57] stabilisiert werden.^[53]

Um ihre diradikalische Beschaffenheit zu untersuchen, wurde eine Toluollösung von **2a/b** CW-X-Band ESR-Spektroskopiemessungen unterzogen. Das X-Band-ESR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigte eine einzelne, intensive, breite Resonanz bei $g_{\text{iso}} = 2.0029$ ohne aufgelöste Hyperfeinaufspaltung. Das ESR-Spektrum in gefrorenem Toluol bei 70 K zeigte einen relativ starken Halbfeldübergang und teilweise aufgelöste Nullfeldaufspaltungen im Bereich von $g = 2$ (Abbildung 3A), die für einen Triplett-Zustand charakteristisch sind. Das simulierte Spektrum liefert Nullfeld-Aufspaltungsparameter von $D = 468 \text{ MHz}$ (0.01561 cm^{-1}) und $E = 23 \text{ MHz}$ (0.00078 cm^{-1}). Anhand der relativen Intensität

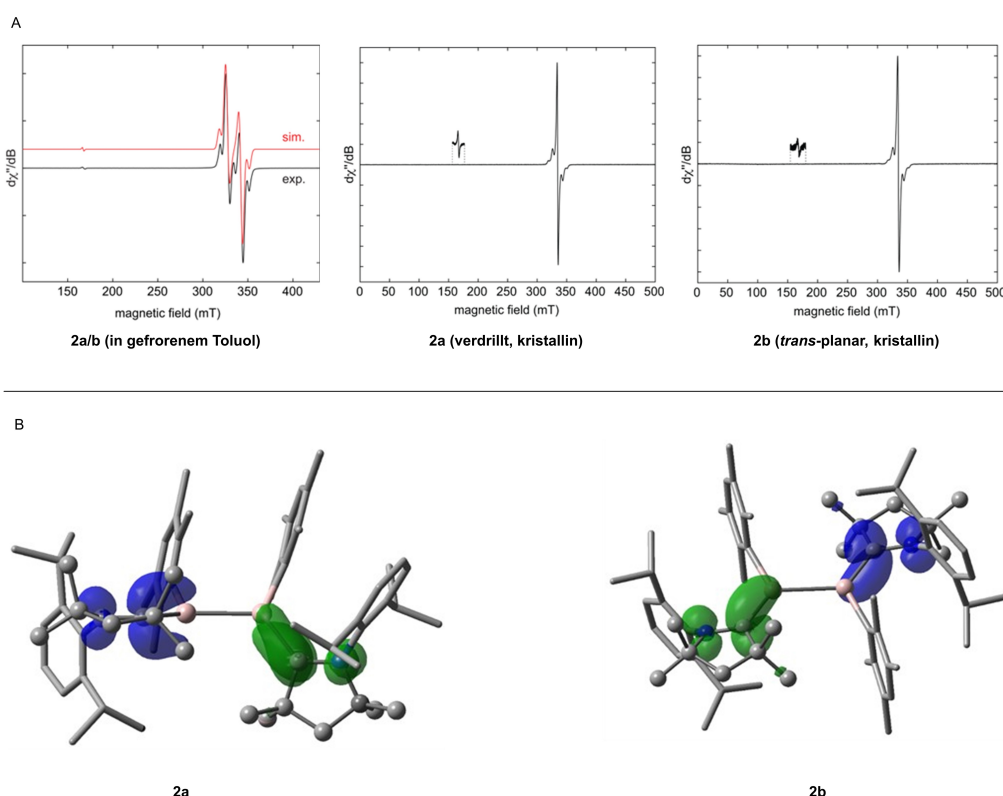


Abbildung 3. A) X-Band-ESR-Spektrum von **2a/b** in gefrorener Lösung und im Festkörper (die rote Linie im Spektrum der gefrorenen Lösung zeigt das simulierte Spektrum an; simulierte Spektren von **2a** und **2b** im Festkörper: siehe Hintergrundinformationen). B) Alpha (grün) und beta (blau) Mulliken-Spindichten von **2a** und **2b** in ihren offensichtlichen Singulett-Grundzuständen, welche die Spinpolarisation veranschaulichen. Theoretisches Niveau: U ω B97X-D^[69]/Def2-TZVP^[70]/PCM(Toluol)^[71]//U ω B97X-D/Def2-SVP.^[70] Isowerte: 0.003 au. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

des Halbfelds zum erlaubten Übergang wurde der Abstand r zwischen den ungepaarten Spins auf ca. 5.33 Å geschätzt, während die Punkt-Dipol-Näherung einen Wert von ca. 5.50 Å ergab.^[58] Aus der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass dies nicht mit dem Al–Al-Abstand (**2a**: 2.573(1) Å; **2b**: 2.595(1) Å) übereinstimmt, sondern viel besser mit dem C_{CAAC}...C_{CAAC} Abstand (**2a**: ca. 5.41 Å; **2b**: ca. 5.85 Å). Dies deutet darauf hin, dass die beiden ungepaarten Elektronen über das Al–C_{CAAC}–N π -Bindungssystem delokalisiert sind und sich hauptsächlich auf den CAAC-Carbenzentren befinden.

Somit kann das System als ein Dialan beschrieben werden, welches zwei CAAC-Radikalzentren verbindet. Die Festkörper-ESR-Daten für **2a** bei 70 K ergaben einen Nullfeld-Aufspaltungsparameter von $D = 445$ MHz (0.0155 cm⁻¹) und einen E-Wert von 13 MHz (0.00045 cm⁻¹), während die entsprechenden Werte für **2b** $D = 468$ MHz (0.01561 cm⁻¹) und $E = 23$ MHz (0.00078 cm⁻¹) betrugten, was darauf hindeutet, dass sie nur marginale Unterschiede aufweisen (Abbildung 3A). Es ist zu beachten, dass das planare Dialan **2b** im Gegensatz zum planaren Diboren **IV** einen diradikalischen Charakter aufweist. Während eine Analyse der ESR-Signalintensität nicht zuverlässig war, um die elektronischen Grundzustände der Diradikale zu bestimmen, deuten magnetische Untersuchungen der kristallinen Substanzen **2a** und **2b** mit einem supraleitenden Quanteninterferenz-Magnetometer (SQUID) darauf hin (siehe Hintergrundinformationen), dass beide Konformere einen Singulett-Grundzustand mit einem thermisch zugänglichen Triplett-Zustand aufweisen (**2a**: $2J = -213$ cm⁻¹ (-0.61 kcal mol⁻¹) vs. **2b**: $2J = -483$ cm⁻¹ (-1.38 kcal mol⁻¹)).

Um weitere Einblicke in die elektronischen Strukturen der isolierten Diradikale und die ungewöhnlichen experimentellen Ergebnisse zu erhalten, wurden auch quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Die Verbindungen **2a/b** könnten möglicherweise drei verschiedene elektronische Grundzustände besitzen: ein geschlossenschaliges Singulett mit Al=Al-Bindung, ein offenschaliges Singulett oder einen Triplett-Zustand. Um diese Möglichkeiten zu untersuchen, wurden Geometrieoptimierungen unter Verwendung des unrestricted-Formalismus der Dichtefunktionaltheorie (UDFT) durchgeführt, wie in den Hintergrundinformationen beschrieben. Die Anwendung von UDFT-Berechnungen mit gebrochener Symmetrie für offenschalige Singulett-Biradikale hängt von mehreren kritischen Überlegungen ab. Insbesondere wenn die Überlappung zwischen den Orbitalen mit offener Schale minimal ist – was darauf hindeutet, dass die einzelnen Elektronen auf unterschiedlichen Atomzentren lokalisiert sind – werden die inhärenten Ungenauigkeiten der UDFT vernachlässigbar.^[59a] Dieses Szenario mit minimaler Überlappung verschleiert oft die grundlegenden Einschränkungen der UDFT bei der Modellierung von offenschaligen Singulett-Biradikalen aufgrund ihrer verbesserten Fähigkeit, die Spinpolarität darzustellen, ein Merkmal, bei dem restricted DFT-Methoden typischerweise versagen. Nichtsdestotrotz ist es wichtig, diese Ergebnisse durch weitere Multireferenzberechnungen zu bestätigen, wann immer dies möglich ist. Diesen Schritt haben wir ebenfalls unternommen.

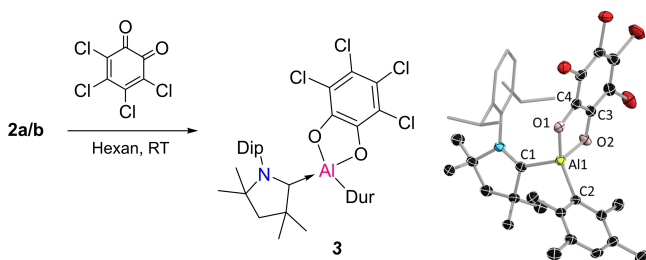
Die Grenzorbitale der geschlossenschaligen Singulett-Zustände, offenschaligen Singulett-Zustände und Triplett-Zustände von **2a** und **2b**, welche mittels (U)DFT berechnet wurden, sind in Abbildung S44 (Hintergrundinformationen) dargestellt. Für beide Systeme weisen die Berechnungen der Bindungsordnungen nach Mayer (MBO)^[59b] für die niedrigsten Singulett-Zustände auf das Vorhandensein einer Al–Al-Einfachbindung und einen partiellen Al–C-Doppelbindungscharakter hin. Letzterer ist in der planaren Struktur **2b** (Al–Al: 0.90; Al–C: 1.17) stärker ausgeprägt als in der verdrehten Struktur **2a** (Al–Al: 0.99; Al–C: 1.07). Eine weitere Analyse der adiabatischen Energien zeigt, dass der geschlossenschalige Singulett-Zustand eine wesentlich höhere Energie aufweist als der offenschalige Singulett-Zustand, die sich für **2a** und **2b** um 28.3 bzw. 23.2 kcal mol⁻¹ unterscheiden. Die Energie der offenschaligen Singulett-Zustände ist geringfügig niedriger als die der Triplett-Zustände (um 0.1 kcal mol⁻¹ für **2a** und 0.3 kcal mol⁻¹ für **2b**). Darüber hinaus liegen die berechneten Erwartungswerte des Gesamtspins $\langle S^2 \rangle$ für die offenschaligen Singulett-Zustände von **2a** und **2b**, welche auf dem UDFT-Niveau vor der Auslöschung der primären Spinverunreinigung berechnet wurden, bei 1.004 und 0.997. Diese Werte, welche in der Nähe von 1 liegen, deuten auf eine biradikalische Beschaffenheit der Systeme hin. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei eindimensionalen Ansätzen eine biradikalische, offenschalige Singulett-Wellenfunktion effektiv eine vollständige Mischung aus den korrekten Singulett- ($\langle S^2 \rangle = 0$) und Triplett-Wellenfunktionen ($\langle S^2 \rangle = 2$) ist.^[59c]

Diese Ergebnisse werden durch zustandsspezifische Multireferenzberechnungen auf hohem Niveau bestätigt, die auf der *second-order N-electron valence state perturbation theory* (NEVPT2) mit *domain-based local pair natural orbitals* (DLPNOs) unter der Verwendung von *complete active space self-consistent field* (CASSCF) Wellenfunktionen basieren, einer Methode, die unter dem Namen DLPNO-NEVPT2/CASSCF bekannt ist (siehe Hintergrundinformationen).^[60–65] Diese Berechnungen zeigen, dass beide Konformere einen offenschaligen Singulett-Grundzustand mit einem signifikanten biradikalischen Charakter von $y_0 = 0.82$ (verdrehtes **2a**) und $y_0 = 0.87$ (planares **2b**) aufweisen.^[66–68] Die Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand für beide Konformere ist außergewöhnlich klein (**2a**: 0.6 kcal mol⁻¹; **2b**: 0.3 kcal mol⁻¹), was sie zu nahezu isoenergetischen Zuständen macht. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen SQUID-Messungen überein. Berechnungen der Spindichte der offenschaligen Singulett-Grundzustände zeigen eine elektronische Delokalisierung, welche sich vom Aluminiumzentrum bis zum CAAC-Stickstoff (Al–C–N) erstreckt (Abbildung 3B).

Die Spindichte ist bei beiden Systemen hauptsächlich an den Carben-Kohlenstoffatomen lokalisiert (57 %), während die Aluminium- und Stickstoffatome nur 16 % bzw. 20 % beitragen (Abbildung 3B). Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei den CAAC-stabilisierten, borbasierten Diradikal-Systemen **III** beobachtet, bei denen sich die ungepaarten Elektronen überwiegend in den π -Orbitalen des CAAC-Kohlenstoffs befinden (50 % für R=SBu und 45 % für R=SPh).^[21] Die berechneten Abstände zwischen den beiden an

den Carben-Kohlenstoffatomen befindlichen Spinzentren betragen 5.38 Å und 5.78 Å für **2a** und **2b** (Abbildung 3B). Diese Ergebnisse stimmen mit der experimentellen Bestimmung des Abstands zwischen den beiden Radikalzentren (~5.33 Å) überein, welche durch ESR-Messung ermittelt wurde.

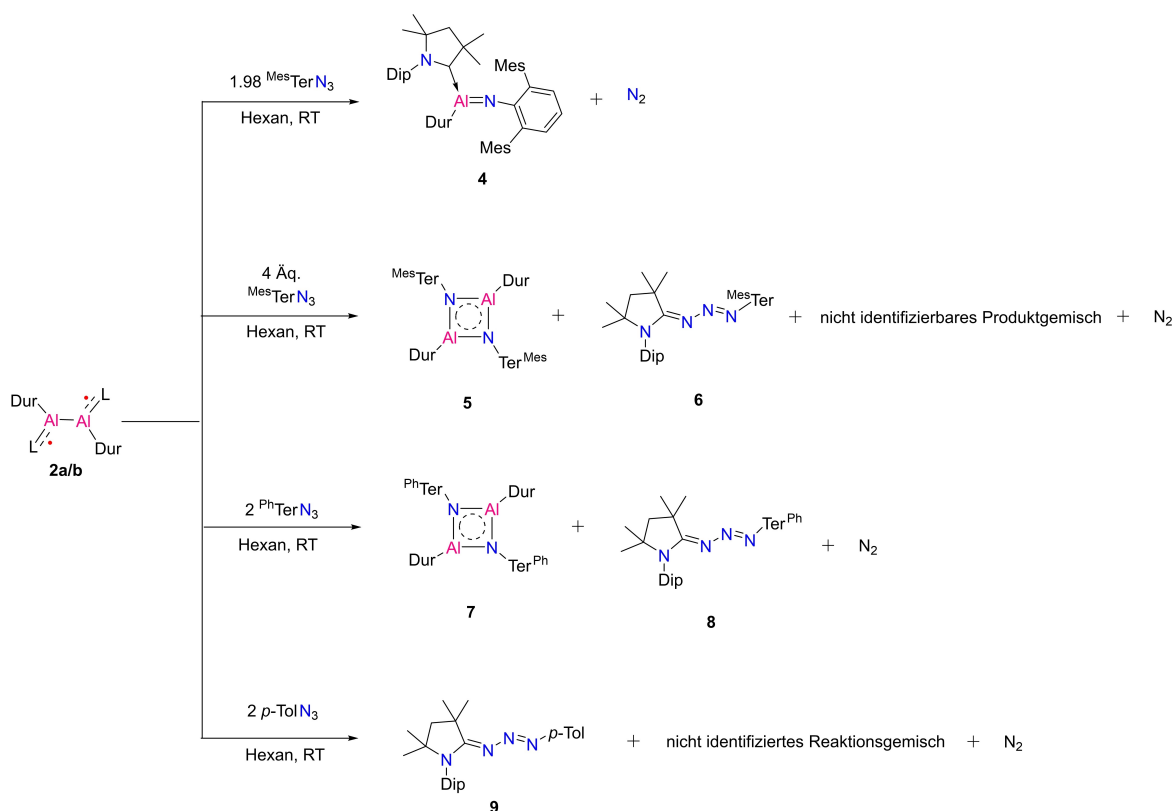
Da die CV-Messungen von **2a/b** auf eine mühelose Oxidation schließen ließen (siehe Hintergrundinformationen), wurde ihre zweifache chemische Oxidation erprobt. Die Reaktion von **2a/b** mit dem milden Oxidationsmittel *o*-



Schema 2. Reaktion des Diradikals **2a/b** mit *o*-Chloranil und Molekülstruktur von **3**. Die Festkörperstruktur wurde mit thermischen Ellipsoiden (–100 °C) auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 50 % dargestellt. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.415(5), C2–O1 1.351(4), C1–O2 1.333(4), Al1–C1 2.075(4); Al1–C2 1.985(3), O1–Al1 1.817(3), Al1–O2 1.794(3), O1–Al1–O2 91.41(12), C1–Al1–O1 112.20(14), C1–Al1–C2 112.64(14), O2–Al1–C2 116.23(14).

Chloranil führte zum Bruch der Al–Al-Bindung und zur Oxidation beider Aluminiumzentren, wodurch die Verbindung **3** entstand (Schema 2). Die Festkörperstruktur von **3** (Schema 2, unten) zeigt ein Aluminiumcatechol, welches durch eine CAAC-Einheit stabilisiert ist. Die Verbindung **3** erwies sich als unlöslich in Benzol und Toluol sowie als instabil in CH₂Cl₂, CH₃CN und THF. In CHCl₃ war sie geringfügig stabil, weshalb ihre Identität zusätzlich zu den Festkörper-NMR-Spektren durch ¹H-NMR-Spektroskopie in CDCl₃ bestätigt wurde. Das Festkörper-¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigte eine C_{CAAC}-Resonanz bei 233.1 ppm, die im Vergleich zu der von **1** (236.1 ppm) leicht Hochfeld verschoben ist.

Es hat sich gezeigt, dass eine Vielzahl von niedervalenten Aluminium- und Borverbindungen mit organischen Aziden reagieren und Iminoalan- bzw. Iminoboranprodukte ergeben, die häufig von den sterischen Profilen der Reaktanten abhängen.^[72–77] Die Reaktion von zwei Äquivalenten Mes^{Ter}N₃ (Mes^{Ter}=2,6-Mes₂C₆H₃, Mes=2,4,6-Me₃C₆H₂) mit **2a/b** ergab das Aluminiumimid **4** (Schema 3). Die Festkörperstruktur von **4** (Abbildung 4) zeigt einen Al–N-Bindungsabstand von 1.668(3) Å, der zwischen der berichteten Al–N-Dreifachbindung (1.625(4) Å)^[76] und der Doppelbindung (1.705(2) Å)^[75] liegt. Der Al1–C1-Bindungsabstand (2.105(4) Å) ist ähnlich zu den Al–C_{CAAC}-Bindungsabständen, die für andere Carben-stabilisierte Aluminium(III)-Verbindungen berichtet wurden, und etwas länger als der Al–C_{Dur}-Abstand. Da **4** in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln außer Hexan und Pentan instabil ist, wurde



Schema 3. Reaktionen des Diradikals **2a/b** mit Aziden (Mes^{Ter}=2,6-Mes₂C₆H₃, Ph^{Ter}=2,6-Ph₂C₆H₃, *p*-Tol=4-MeC₆H₄).

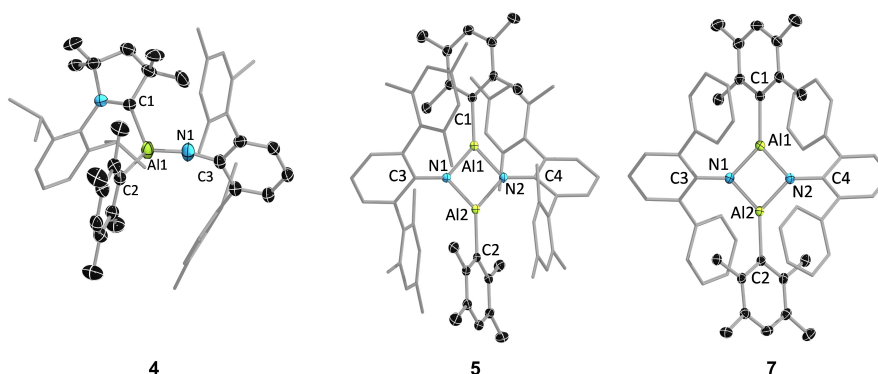


Abbildung 4. Molekülstrukturen von **4**, **5** und **7** mit thermischen Ellipsoiden ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 50%. Alle Wasserstoffatome sowie ein Pentanmolekül (Kristallisationslösungsmittel von **5**) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: für **4**: Al–N1 1.668(3), Al1–C1 2.105(4), Al1–C2 1.973(3), N1–C3 1.366(5); Al1–N1 166.7(3), C1–Al1–N1 112.68(15), C2–Al1–N1 124.01(14), C1–Al1–C2 120.28(14). Für **5**: Al1–Al2 2.6007(9), Al1–C1 1.9645(16), N1–C3 1.403(3), Al2–N1 1.828(1), Al1–N2 1.826(1); N1–Al1–N2 89.48(6), Al1–N1–Al2 90.38(8), C1–Al1–Al2–C2 160(5). Für **7**: Al1–Al2 2.588(1), Al1–C1 1.944(1), Al2–C2 1.942(1), N1–C3 1.391(3), N2–C4 1.389(1), Al2–N1 1.813(1), Al2–N2 1.814(1); N1–Al1–N2 89.00(6), Al1–N1–Al2 91.09(6), C1–Al1–Al2–C2 169.0(5) Al1–N1–Al2–N2 0.41(6).

seine Identität durch Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt, welche eine $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Carben(CAAC)-Resonanz bei 235.9 ppm zeigte. Die analoge Reaktion mit einem Überschuss (vier Äquivalente) an MesTerN_3 führte zu nur wenigen Kristallen der planaren, cyclischen Al_2N_2 -Spezies **5** und des linearen Triazen-Derivats **6** (Schema 3). Es sei darauf hingewiesen, dass die Zugabe von zusätzlichem MesTerN_3 zum Iminoalan **4** zu keiner weiteren Reaktion oder Nachweis von **5** oder **6** führte.

Um einen tieferen Einblick in die Reaktivität von **2a/b** zu erhalten, wurden **2a/b** mit weniger sperrigen organischen Aziden umgesetzt. Die Reaktion mit PhTerN_3 (Schema 3, $\text{PhTer} = 2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$) ergab ein Gemisch aus dem dimeren Iminoalan **7** und dem Triazen-Derivat **8** (60:40, bestimmt durch NMR-Spektroskopie), während die Reaktion mit dem viel kleineren 1-Azido-4-methylbenzol zur Bildung des Triazen-Derivats **9** zusammen mit einem nicht identifizierbaren Produktgemisch führte (Schema 3). Die Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Reaktandenverhältnis) führte in beiden Fällen nicht zur Bildung eines monomeren Iminoalans analog zu **4**. Wie andere dimere Iminoalane zeigen auch **5** und **7** planare Geometrien, die nahezu perfekte Quadrate sind (Abbildung 4; für **5**: N1–Al1–N2 $89.48(6)^{\circ}$, Al1–N1–Al2 $90.38(8)^{\circ}$; für **7**: N1–Al1–N2 $89.00(6)^{\circ}$, Al1–N1–Al2 $91.09(6)^{\circ}$). Die Al–N-Bindungsabstände (**5**: ca. 1.827 Å, **7**: ca. 1.814 Å) sind vergleichbar mit denen anderer dimerer Iminoalane (ca. 1.810 Å).^[72,73,75,77]

Zusammenfassung

Es ist uns gelungen, ein bisher unbekanntes diradikalisches System zu synthetisieren, zu isolieren und zu charakterisieren, welches auf zwei CAAC-Zentren basiert, die durch eine Al–Al-Einheit verbunden sind, und welches im Festkörper in zwei verschiedenen Konformeren vorliegt: verdreht und *trans*-planar. Quantenchemische Berechnungen in Kombination mit experimentellen Befunden zeigen, dass beide Kon-

formere in ihren Grundzuständen offenschalige Singulett sind, mit äußerst geringen Energielücken zwischen Singulett und Triplett. Dieses sehr elektronenreiche Diradikal lässt sich mühelos mit einem Orthochinon und einer Reihe von Aziden oxidieren.

Kristallographische Daten: Die Hinterlegungsnummern <https://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structures?id=doi:10.1002/anie.202401052>, 2290330 (für $[(\text{Et}_2\text{O})\text{AlBr}_2(\text{Dur})]$), 2290337 (für **1**), 2290397 (für **2a**), 2290344 (für **2b**), 2290355 (für **3**), 2290373 (für **4**), 2290371 (für **5.pentane**), 2290353 (für **6**), 2290598 (für **7**), 2290364 (für **8**), 2290367 (für **9**), 2290368 (für **10**) enthalten die ergänzenden kristallographischen Daten für diese Arbeit. Diese Daten werden kostenlos gemeinsam vom Cambridge Crystallographic Data Centre und dem Fachinformationszentrum Karlsruhe <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> zur Verfügung gestellt.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird gedankt (BR1149/26-1 und 466954611). D.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Herrn Christoph Mahler für seine Hilfe bei der Massenspektrometrie. L.E. dankt dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) für ein Kekulé-Stipendium. F.F. dankt der University of Kent für die finanzielle Unterstützung. Die Autoren bedanken sich für die ihnen zur Verfügung gestellten Rechenzeit auf dem Hochleistungsrechner Noctua2 am NHR-Zentrum PC2. Diese werden auf Grundlage der Beschlüsse der GWK zum Nationalen Hochleistungsrechnen an Hochschulen (NHR) durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung und die am NHR beteiligten Landesregierungen (www.nhr-verein.de/unsere-partner), abgerufen am 17. Oktober 2023) gefördert. Die Anschaffung des SQUID-Magnetometers wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Projektnummer INST

186/1329-1 FUGG) und das Niedersächsische Ministerium für Wissenschaft und Kultur (MWK) ermöglicht. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Dialan • Diradikal • Carben • Iminoalan • niedervalente Aluminiumchemie

- [1] J. Thiele, H. Balhorn, *Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 1463–1470.
- [2] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7011–7088.
- [3] a) T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. D. Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 11291–1135; b) A. Hinz, J. Bresien, F. Breher, A. Schulz, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 10468–10526.
- [4] Z. X. Chen, Y. Li, F. Huang, *Chem* **2021**, 7, 288–332.
- [5] L. A. Pham-Huy, H. He, C. Pham-Huy, *Int. J. Biomed. Sci.* **2008**, 4, 89–96.
- [6] A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871–893.
- [7] K. C. Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1080–1111.
- [8] Z. Feng, S. Tang, Y. Su, X. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 5930–5973.
- [9] T. Chivers, J. Konu, *Stable and Persistent Radicals of Group 13–17 Elements. Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Elsevier Ltd, 2013, 349–373; doi: 10.1016/b978-0-08-097774-4.00116-9.
- [10] Y. Su, R. Kinjo, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 346–378.
- [11] D. Dhara, P. K. Pal, R. Dolai, N. Chrysochos, H. Rawat, B. J. Elvers, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Schulzke, V. Chandrasekhar, U. D. Priyakumar, A. Jana, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9546–9549.
- [12] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zališ, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5082–5091; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5184–5193.
- [13] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 615–616; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 611–612.
- [14] J. Fiedler, S. Zališ, A. Klein, A. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3039–3043.
- [15] J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9054–9055.
- [16] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1723–1725; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1753–1755.
- [17] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 870–871; *Angew. Chem.* **1981**, 93, 903–904.
- [18] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4235–4236.
- [19] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. Oscar, C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2977–2980; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3031–3034.
- [20] A. Maiti, F. Zhang, I. Krummenacher, M. Bhattacharyya, S. Mehta, M. Moos, K. Lambert, B. Engels, A. Mondal, H. Braunschweig, P. A. Ravat, A. Jana, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 3687–3692.
- [21] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1197; <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02998-3>.
- [22] A. Gärtner, M. Arrowsmith, M. Dietz, I. Krummenacher, R. Bertermann, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21363–21370.
- [23] M. Dietz, M. Arrowsmith, K. Drepper, A. Gärtner, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Finze, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 15001–15015.
- [24] N. Kumar, R. R. Reddy, N. Eghbarieh, A. Masarwa, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 13–25.
- [25] P. Renaud, Boron, in *radical chemistry*, in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**. DOI: 10.1002/9780470971253.rad020.
- [26] M. M. Siddiqui, S. Banerjee, S. Bose, S. K. Sarkar, S. K. Gupta, J. Kretsch, N. Graw, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, S. Dutta, D. Koley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 11253–11258.
- [27] C. Luta, K. R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 388–390; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 451–453.
- [28] R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2983–2984.
- [29] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 9–13.
- [30] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 717–719; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761–762.
- [31] M. Nakamoto, T. Yamasaki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6954–6955.
- [32] A. V. Protchenko, D. Dange, J. R. Harmer, C. Y. Tang, A. D. Schwarz, M. J. Kelly, N. Phillips, R. Tirfoin, K. H. Birj Kumar, C. Jones, M. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 315–319.
- [33] B. Li, S. Kundu, A. C. Stückl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 397–400; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 407–411.
- [34] S. Kundu, S. Sinhababu, S. Dutta, T. Mondal, D. Koley, B. Dittich, B. Schwederski, W. Kaim, A. C. Stückla, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10516–10519.
- [35] D. Scheschke, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880–1881.
- [36] P. Henke, T. Pankewitz, W. Kloppe, F. Breher, F. H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8148145; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8285–8290.
- [37] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. L. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 14475–14480.
- [38] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 4669–4672.
- [39] V. Franzen, H.-I. Joschek, *Liebigs Ann.* **1961**, 648, 63–68.
- [40] B. Kanawati, A. Genest, P. Schmitt-Kopplin, D. Lenoir, *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 5089–5095.
- [41] E. Welz, J. Böhnke, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 12580–12591.
- [42] J. Moilanen, P. P. Power, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10992–11000.

- [43] M. A. Petrie, P. P. Power, V. R. Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, *12*, 1086–1093.
- [44] E. Zysman-Colman, K. Arias, J. S. Siegel, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 440–446.
- [45] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Comprehensive Inorganic Chemistry II Elsevier Ltd. (Second Edition)*, **2013**, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00113-3>.
- [46] A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5659–5672.
- [47] Y. Wang, Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [48] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384–14387.
- [49] C. Weetman, H. Xu, S. Inoue, *Recent Developments in Low-valent Aluminum Chemistry. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. **2020**, DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2753.
- [50] D. Dhara, F. Fantuzzi, M. Härterich, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, M. Arrowsmith, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9693–9700.
- [51] C. Weetman, A. Porzelt, P. Bag, F. Hanusch, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4817–4827.
- [52] S. K. Møllerup, Y. Cui, F. Fantuzzi, P. Schmid, J. T. Goettel, G. Bélanger-Chabot, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, Q. Ye, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16954–16960.
- [53] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180–10203.
- [54] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [55] D. Dhara, A. Jayaraman, M. Härterich, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5631–5638.
- [56] Z. Feng, Y. Fang, H. Ruan, Y. Zhao, G. Tan, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6769–6774; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 6835–6840.
- [57] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.
- [58] S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560–6567.
- [59] a) J. Grafenstein, E. Kraka, M. Filatov, D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 360–394; b) I. Mayer, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 204–221; c) P. Schmid, F. Fantuzzi, J. Klopff, N. B. Schröder, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, V. Engel, B. Engels, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5160–5170.
- [60] V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170–189; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216–236.
- [61] B. O. Roos, *Ab Initio Methods Quantum Chem.* Part 2, Vol. 69 (Ed.: K. P. Lawley), John Wiley & Sons, **1987**, pp. 399–445.
- [62] Y. Guo, K. Sivalingam, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 094111.
- [63] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- [64] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [65] C. Angeli, R. Cimiraglia, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [66] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 330–335.
- [67] S. Yamanaka, M. Okumura, M. Nakano, K. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.* **1994**, *310*, 205–218.
- [68] M. Nakano, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 47.
- [69] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [70] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [71] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.
- [72] A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2094–2131.
- [73] D. Dhara, A. Jayaraman, M. Härterich, M. Arrowsmith, M. Jürgensen, M. Michel, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300483, 10.1002/chem.202300483.
- [74] Y. Fan, J. Cui, L. Kong, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201086.
- [75] J. Li, X. Li, W. Huang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15263–15266.
- [76] J. D. Queen, S. Irvankoski, J. C. Fetting, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6351–6356.
- [77] S. Schulz, A. Voigt, H. W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5252–5253.

Manuskript erhalten: 16. Januar 2024

Akzeptierte Fassung online: 28. Februar 2024

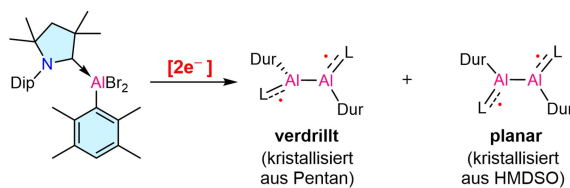
Endgültige Fassung online: ■ ■ ■

Forschungsartikel

Aluminiumchemie

D. Dhara, L. Endres, I. Krummenacher,
M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, B. Engels,
R. Bertermann, M. Finze, S. Demeshko,
F. Meyer, F. Fantuzzi,*
H. Braunschweig* ————— **e202401052**

Synthese und Reaktivität eines Dialanverbrückten Diradikals



- Erstes isoliertes, neutrales CAAC-**Radikalsubstituiertes Dialan**
- Vorliegend als **verdrilltes** und **trans-planares** Konformer
- Besonders **kleine Singulett-Triplett-Energielücke**
- Sehr **elektronenreiches** System

Ein stabiles, Dialan-verbrücktes Diradikal wurde synthetisiert, welches als zwei Konformere vorliegt – verdrillt und planar – je nach Kristallisationslösemittel. Beide Konformere wurden isoliert und durch eine Vielzahl an Analysetechniken

gründlich charakterisiert. Ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Oxidationsreaktionen wurde untersucht, um das Reduktionsvermögen dieser Diradikale zu beweisen.