



Kent Academic Repository

Czernetzki, Corinna, Arrowsmith, Merle, Fantuzzi, Felipe, Gärtner, Annalena, Tröster, Tobias, Krummenacher, Ivo, Schorr, Fabian and Braunschweig, Holger (2021) *Ein neutrales Beryllium(I)-Radikal*. *Angewandte Chemie*, 60 (38). pp. 20776-20780. ISSN 0044-8249.

Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/98610/> The University of Kent's Academic Repository KAR

The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/anie.202108405>

This document version

Publisher pdf

DOI for this version

Licence for this version

CC BY (Attribution)

Additional information

Versions of research works

Versions of Record

If this version is the version of record, it is the same as the published version available on the publisher's web site. Cite as the published version.

Author Accepted Manuscripts

If this document is identified as the Author Accepted Manuscript it is the version after peer review but before type setting, copy editing or publisher branding. Cite as Surname, Initial. (Year) 'Title of article'. To be published in *Title of Journal*, Volume and issue numbers [peer-reviewed accepted version]. Available at: DOI or URL (Accessed: date).

Enquiries

If you have questions about this document contact ResearchSupport@kent.ac.uk. Please include the URL of the record in KAR. If you believe that your, or a third party's rights have been compromised through this document please see our [Take Down policy](https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies) (available from <https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies>).

VIP **Strukturaufklärung** **Very Important Paper****Ein neutrales Beryllium(I)-Radikal**

Corinna Czernetzki, Merle Arrowsmith, Felipe Fantuzzi, Annalena Gärtner, Tobias Tröster, Ivo Krummenacher, Fabian Schorr und Holger Braunschweig*

Abstract: Durch die Reduktion eines cyclischen Alkyl-(amino)carben (CAAC)-stabilisierten Organoberylliumchlorids konnte das erste neutrale Berylliumradikal erhalten werden, welches durch EPR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenkristallographie und DFT-Rechnungen charakterisiert wurde.

Während die Chemie der Gruppe 2 hauptsächlich durch die natürlich vorkommende Oxidationsstufe +2 ihrer Elemente bestimmt wird, ist in den letzten zwei Jahrzehnten eine wachsende Anzahl von Erdalkalimetallverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe erschienen.

Seit der bahnbrechenden Synthese der ersten zweikernigen Mg^1 -Komplexe, darunter **I** (Abbildung 1),^[1] wurden diese Verbindungen erfolgreich als hochselektive Reduktionsmittel

für die Aktivierung kleiner Moleküle^[2] und die Synthese neuer homo- und heteronuklearer Metall-Metall-Bindungen eingesetzt,^[3] was kürzlich in der Isolierung der ersten molekularen Mg^0 -Spezies, Komplex **II**, gipfelte.^[4]

Niedervalente Berylliumkomplexe blieben aufgrund ihrer hohen Toxizität lange Zeit auf den Bereich der theoretischen Forschung beschränkt. In den letzten Jahren ist jedoch ein erneutes Interesse an der Berylliumkoordinationschemie in den Bereichen der metallorganischen, der rein anorganischen und der bioanorganischen Chemie zu verzeichnen.^[5] Obwohl die Realisierbarkeit von Be^1 - Be^1 -gebundenen Spezies vorhergesagt wurde^[6] und das Be_2 -Dimer spektroskopisch beobachtet wurde,^[7] macht die niedrige Be-Be-Bindungsenthalpie einkernige Be^0 -Verbindungen zu zugänglicheren Zielen.^[8] Im Jahr 2016 berichtete unsere Gruppe über die erste Be^0 -Verbindung, den Komplex **III**, der seine Stabilität einer starken Drei-Zentren-zwei-Elektronen- π -Rückbindung vom Be^0 -Atom in seiner $2s^0 2p^2$ -Elektronenkonfiguration zu den neutralen cyclischen Alkyl(amino)carben (CAAC)-Liganden verdankt.^[9] Dieser wurde seitdem als Reduktionsmittel zur Synthese des ersten Carben-Bismutiniden-Komplexes verwendet.^[10] Obwohl Berylliumradikale als Zwischenprodukte in Reduktionsreaktionen postuliert wurden, die zu einer Ligandenaktivierung führen,^[11] wurde das erste isolierbare Be^1 -Radikalkation, **IV**, erst 2020 aus der Ein-Elektronen-Oxidation eines Analogons von **III** mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl berichtet.^[12] Berechnungen zeigten, dass die Bindungsverhältnisse in **IV** ähnlich wie in **III** sind, mit zwei neutralen CAAC-Liganden, die ein Be^1 -Kation in seiner angeregten $2s^0 2p^1$ -Elektronenkonfiguration durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen stabilisieren. Die Spindichte ist über das gesamte N-C-Be-C-N-Gerüst delocalisiert, wobei sich 38% am Berylliumzentrum befinden. Darüber hinaus gelang es Paparo und Jones, die ersten neutralen Be^1 -Komplexe, wie z. B. **V**, zu isolieren, die eine kovalente Be^1 -Al^I-Bindung aufweisen.^[13] Wir berichten nun über die Synthese und theoretische Analyse des ersten strukturell charakterisierten neutralen Berylliumradikals, welches sowohl durch einen neutralen als auch durch einen C1-protonierten CAAC-Liganden stabilisiert wird.

Die Organoberylliumhalogenid-Vorstufen (CAAC)-(CAACH)BeX (CAAC = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden; CAACH = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yl; X = Cl, Br) wurden durch Zugabe von L-Selektid ($Li[HBsBu_3]$) zu einer äquimolaren Mischung von CAAC und (CAAC)BeX₂^[8] in Toluol bei $-78^\circ C$ hergestellt und als hellorange Feststoffe in ausgezeichneten Ausbeuten ($\geq 82\%$, Schema 1a) isoliert. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Bildung eines (CAAC)Be(H)Cl-Zwischenprodukts, gefolgt von der Koordination des zweiten CAAC-Liganden zur Bildung von

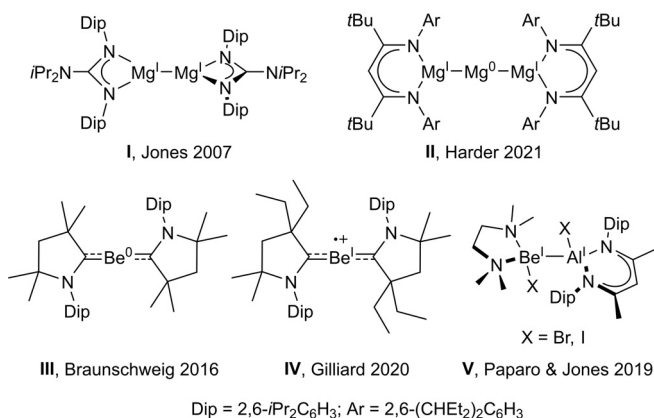
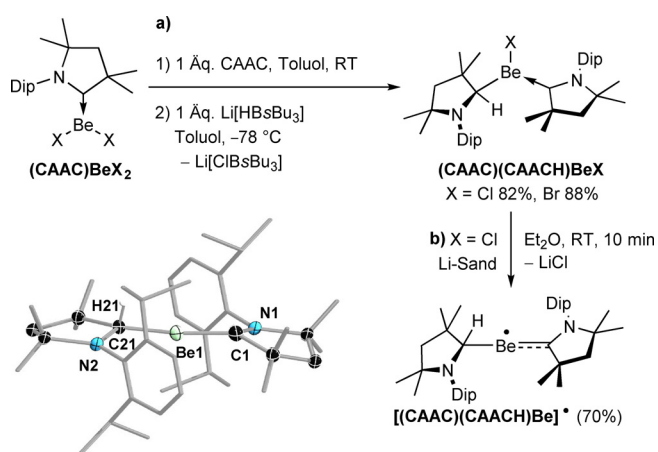


Abbildung 1. Auswahl von Komplexen der Erdalkalimetalle mit niedrigem Oxidationszustand.

[*] C. Czernetzki, Dr. M. Arrowsmith, Dr. F. Fantuzzi, A. Gärtner, T. Tröster, Dr. I. Krummenacher, F. Schorr, Prof. Dr. H. Braunschweig Institut für Anorganische Chemie Julius-Maximilians-Universität Würzburg Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland) und Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron Julius-Maximilians-Universität Würzburg Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland) E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202108405> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Scheme 1. Synthese und Festkörperstruktur von [(CAAC)(CAACH)Be][•] (nur der Hauptteil der beiden flip-fehlgeordneten Be(CAACH)-Einheiten ist dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ellipsoide der peripheren Gruppen sowie alle Wasserstoffatome, außer H21, nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-C1 1.321(2), C1-Be1 1.661(7), Be1-C21 1.730(7), C21-N1' 1.548(4); C1-Be1-C21 170.7(3).^[25]

(CAAC)₂Be(H)Cl und schließlich einer 1,2-Hydrid-Verschiebung vom Berylliumzentrum zum CAAC-Carbenkohlenstoffatom. Solche 1,2-Hydrid-Verschiebungen sind in CAAC-stabilisierten Hauptgruppenhydriden bei Koordination einer zusätzlichen Lewis-Base verbreitet.^[14] Ein charakteristisches ¹H-Singulett um 3.0 ppm und die komplexen Ligandenresonanzmuster der ¹H-NMR-Spektren bestätigten die Protonierung eines der CAAC-Liganden. Die ⁹Be-NMR-Verschiebungen der beiden Komplexe (CAAC)(CAACH)BeX liegen bei 19 und 20 ppm für X = Cl bzw. Br. Zur Einordnung der ⁹Be-NMR-Verschiebungen von (CAAC)(CAACH)BeX in den Kontext wurden vergleichbare CAAC-stabilisierte dreifachkoordinierte Beryllium-Komplexe herangezogen. Im Vergleich zu den ⁹Be-NMR-Verschiebungen ihrer (CAAC)BeX₂-Vorläufer bei 12.9 bzw. 14.0 ppm sind sie tieffeldverschoben,^[9] leicht hochfeldverschoben zu denen des Beryllols (CAAC)BeC₄Ph₄ bei 22.9 ppm^[15] und ähnlich zu denen des Diazaborolyl-Berylliumchlorids (CAAC)BeCl(B(NDipCH)₂) bei 20 ppm.^[16]

Zusätzlich wurden die Komplexe durch röntgenkristallographische Analysen charakterisiert (siehe Abbildungen S19 und S21 in der Hintergrundinformation).^[25] Cyclovoltammetrische (CV-)Experimente, die in Difluorbenzol durchgeführt wurden, zeigten eine einzelne irreversible Reduktionswelle bei $E_{pc} = -1.83$ V gegenüber dem Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar (Fc/Fc⁺) für (CAAC)(CAACH)BeCl, wohingegen (CAAC)(CAACH)BeBr zwei irreversible Reduktionswellen bei $E_{pc} = -1.85$ V und -2.46 V zeigte, die auf die Möglichkeit der chemischen Reduktion beider Spezies hinweisen.

Während die Reduktion von (CAAC)(CAACH)BeBr mit einer Vielzahl von Reduktionsmitteln in verschiedenen Lösungsmitteln bestenfalls in einer teilweisen Reduktion bzw. der Bildung von [CAACH]Br als einzig isolierbares Produkt resultierte, führte die Reduktion von (CAAC)-

(CAACH)BeCl mit Lithiumsand in Diethylether bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Minuten zur Bildung der Radikalspezies [(CAAC)(CAACH)Be][•], die als braun-oranger kristalliner Feststoff in 70% Ausbeute isoliert wurde (Schema 1b). Während sich das Radikal im festen Zustand bei -30 °C unter Argonatmosphäre für mehrere Wochen als stabil erwies, zersetzte es sich in polaren Lösungsmitteln wie THF und 1,2-Difluorbenzol innerhalb von Minuten, in Diethylether bei -30 °C innerhalb von zwei Tagen. In aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln wie Benzol und Toluol war die Verbindung weniger löslich, blieb aber bei Raumtemperatur stabil, vorausgesetzt es wurden silanisierte Glasgeräte oder Polyethylen-Gefäße verwendet, um die Reaktion mit den OH-Gruppen der Glasoberfläche zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen konnte [(CAAC)(CAACH)Be][•] auf bis zu 60 °C erhitzt werden, bevor eine signifikante Zersetzung einsetzte.

Wie erwartet, zeigte [(CAAC)(CAACH)Be][•] keine NMR-Resonanz, dafür aber ein komplexes EPR-Signal, das bei $g_{iso} = 2.003$ zentriert war. Die Simulation ergab eine Hyperfeinkopplungskonstante zu ⁹Be von 11.6 MHz (4.1 G; Abbildung 2a), deutlich größer als der berechnete Wert für

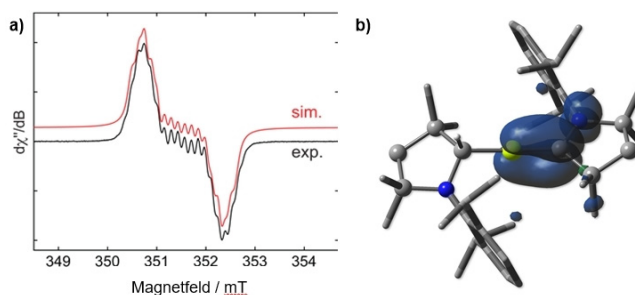


Abbildung 2. a) Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) Continuous-Wave (CW)-X-Band-EPR-Spektrum von **4** in Benzol bei Raumtemperatur. Simulationsparameter: $g_{iso} = 2.003$, $a(^9\text{Be}) = 11.6$ MHz, $a(^{14}\text{N}) = 3.7$ MHz und $a(^1\text{H}) = 6.3$ MHz. b) Plot der Spindichte von [(CAAC)(CAACH)Be][•], berechnet auf dem UBP86-D3(BJ)/def2SVP-Theorieniveau. Mulliken-Spindichten: 0.23 (Be1); 0.54 (C1); 0.19 (N1).

IV (0.32 G).^[12] Berechnungen auf dem UBP86-D3(BJ)/def2SVP-Theorieniveau, durchgeführt mit Gaussian 16,^[17] zeigen, dass das SOMO hauptsächlich über die Be-C_{CAAC}- π -Bindung delokalisiert ist, mit einem Anteil π -antibindenden Charakters an der C-N-Bindung des CAAC-Liganden (Abbildung 2b), wie es bei den meisten CAAC-stabilisierten Hauptgruppenradikalen der Fall ist.^[18] Die berechnete Spindichte am Berylliumatom (23%) ist deutlich niedriger als die für das Radikalkation **IV** berechnete (38%).^[12,19]

Das Festkörper-IR-Spektrum von [(CAAC)(CAACH)Be][•] zeigt eine charakteristische Bande bei 2693 cm⁻¹, welche Berechnungen nach auf die C-H-Streckschwingung des protonierten, berylliumgebundenen Kohlenstoffatoms ($\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 2725$ cm⁻¹) zurückzuführen ist. Das UV/Vis-Spektrum von [(CAAC)(CAACH)Be][•] wurde in Et₂O in einer silanisierten Küvette aufgenommen, um Zersetzung zu vermeiden. Es zeigt eine breite Absorptionsbande, die bei $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm zentriert ist, sich in mittlerer Höhe über 100 nm

erstreckt und bis in den Bereich von 400–500 nm reicht, was die braun-orange Färbung des Radikals erklärt.^[20] TD-DFT-Rechnungen deuten auf die Präsenz von Ladungstransferübergängen vom SOMO zu tiefliegenden LUMOs in diesem Wellenlängenbereich hin, wobei die mit der größten Oszillatorstärke bei 330 nm auftritt (UCAM-B3LYP/6-31++G**, siehe Hintergrundinformation).

Unabhängig von den Kristallisationsbedingungen kristallisierte $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ in der $P\bar{1}$ -Raumgruppe (siehe Festkörperstruktur in Schema 1), mit einem vollständig centrosymmetrisch fehlgeordnetem Molekül pro asymmetrischer Einheit, das außerdem eine zweifache Fehlordnung in der relativen (*R/S*)-Konfiguration des CAACH-Ligandenrückgrats in einem Verhältnis von zirka 4:1 aufweist.^[21] Daher können die Bindungsparameter nicht im Detail diskutiert werden. Sie bestätigen jedoch, dass das Berylliumzentrum eine nahezu lineare Geometrie aufweist (C1-B1-C21 ca. 171°) und dass die Be-C1-Bindung zum neutralen CAAC-Liganden (ca. 1.66 Å) deutlich kürzer ist als die Be1-C21-Einfachbindung zum protonierten CAACH-Liganden (ca. 1.73 Å). Der partielle Doppelbindungscharakter von Be-C1 wird auch durch die berechnete Mayer-Bindungsordnung unterstützt, deren Wert mit 1.10 deutlich größer ist als der von Be1-C21 (0.79).

Energy Decomposition Analysis in Kombination mit der Natural Orbitals for Chemical Valence Method (EDANOVCV), wie sie in ADF 2019 implementiert ist,^[22] wurde auf $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ (vereinfachtes Modell, bei dem Me- und *i*Pr-Gruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden) angewendet, um dessen Bindungssituation zu untersuchen. Die Ergebnisse wurden auf dem BP86-D3(BJ)/TZV2P-Theorieniveau erhalten. Die quantitativen Ergebnisse für drei verschiedene Zerlegungsschemata sind in Tabelle S1 in der Hintergrundinformation aufgeführt. Diese basierten auf $[(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ und CAAC' als wechselwirkende Fragmente und variierten in Abhängigkeit von der elektronischen Konfiguration und der Multiplizität der Fragmente. Die Wechselwirkung zwischen $[(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ in seiner ersten angeregten Dublett-Konfiguration, in der das Radikal ein p_\perp -Orbital des Berylliumatoms besetzt, und dem CAAC', das in einem Singulett-Grundzustand vorliegt, ergab den niedrigsten Orbitalwechselwirkungsbeitrag ΔE_{orb} . Da dies ein nützliches Kriterium für die Unterscheidung der besten Bindungsbeschreibung in Bezug auf wechselwirkende Fragmente ist,^[15,23] schließen wir daraus, dass Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der Stabilisierung des neutralen $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ -Radikals im Spiel sind.

Wie in Tabelle S1 in der Hintergrundinformation gezeigt ist, kann im Wesentlichen die Hälfte der Anziehung (50.3%) zwischen den $[(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ - und CAAC'-Fragmenten auf den kovalenten Beitrag ΔE_{orb} zurückgeführt werden. Der Dispersionsbeitrag (ΔE_{disp}) macht lediglich 2.6% aus, und die elektrostatische Anziehung ΔE_{elstat} ist für die restlichen 47.1% verantwortlich. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen, die für das paramagnetische Beryllium-Radikalisation **IV** beobachtet wurden.^[12] Die Aufteilung von ΔE_{orb} in paarweise Orbitalwechselwirkungen (Tabelle S1 und Abbildung 3) zeigt, dass der stärkste Beitrag von der (CAACH)Be → CAAC'- π -Rückbindung vom Be-Radikal in

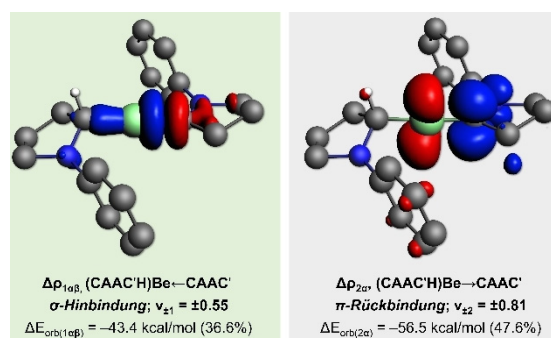


Abbildung 3. Darstellung der Deformationsdichten $\Delta\rho_{1\sigma\beta}$ und $\Delta\rho_{2\alpha}$ der wichtigsten paarweisen Beiträge, die mit dem orbitalen Wechselwirkungsterm ΔE_{orb} im vereinfachten Modell $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ verbunden sind. Wechselwirkende Fragmente: $[(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ (Radikal im p_\perp -Orbital von Be) und CAAC' (geschlossenschaliger Singulett-Grundzustand). Die Werte in Klammern sind der prozentuale Anteil der paarweisen Orbitalwechselwirkung am gesamten ΔE_{orb} -Beitrag. Die $v_{\pm k}$ -Werte entsprechen den Eigenwerten der komplementären Eigenfunktionen (ψ_{-k} , ψ_{+k}) in der NOCV-Darstellung. Isowerte: 0.003. Ladung fließt von Rot nach Blau.

das vakante π -Orbital des CAAC'-Liganden stammt ($\Delta E_{\text{orb}(2\alpha)} = -56.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe Abbildung 3 für die entsprechende Deformationsdichte).

Dieser Beitrag ist etwas größer als der für das Radikalisation **IV**^[12] und deutlich schwächer als der für die neutrale Be⁰-Spezies **III**,^[9] letzteres aufgrund des halbleeren Be- p_\perp -Orbitals von $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$; das ein schwächerer Donor im Vergleich zum doppelt besetzten Be- p_\perp -Orbital von **III** ist. Im Gegensatz dazu ist die (CAACH)Be ← CAAC'- σ -Donation (siehe Abbildung 3 für die entsprechende Deformationsdichte) mit $\Delta E_{\text{orb}(1\sigma\beta)} = -43.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ schwächer als die CAAC → Be ← CAAC-Beiträge der σ -Hinbindung in **III** und **IV**. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass in diesem Fall nur ein CAAC-Ligand zur σ -Donation beiträgt, während in den vorherigen Fällen beide Liganden an das zentrale Be-Atom donieren.

Um die Möglichkeit einer fluktuierenden Wasserstoffverschiebung von CAACH zu CAAC in $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ über ein intermediäres, dreifach-kordiniertes Tautomer $[(\text{CAAC})_2\text{BeH}]^\cdot$ abzuschätzen, haben wir letzteres auch rechnerisch untersucht (Abbildung 4). Auf dem UBP86-D3(BJ)/def2SVP-Theorieniveau liegt $[(\text{CAAC})_2\text{BeH}]^\cdot$ energetisch $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$. Das SOMO von $[(\text{CAAC})_2\text{BeH}]^\cdot$ ist entlang der beiden CAAC-Liganden und des zentralen Be-Atoms π -delokalisiert und weist zwei Knotenebenen an den C-N-Bindungen auf. Im Gegensatz dazu ist das LUMO, welches sich hauptsächlich an den endocyclischen C-N-Bindungen befindet, im Vergleich mit dem von $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ um 0.56 eV stabilisiert. Dies führt zu einer Verringerung des SOMO-LUMO (SL)-Abstands von $[(\text{CAAC})_2\text{BeH}]^\cdot$ auf lediglich 0.75 eV, weniger als die Hälfte des SL-Abstands von $[(\text{CAAC})(\text{CAACH})\text{Be}]^\cdot$ (1.61 eV). Diese Ergebnisse zeigen, dass ein doppeltes CAAC-stabilisiertes BeH-Radikal energetisch nicht zugänglich ist. Da die Art der Lewis-Base (L) die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Hauptgruppenverbindungen stark beeinflusst,^[24] wird in unserer Gruppe derzeit eine

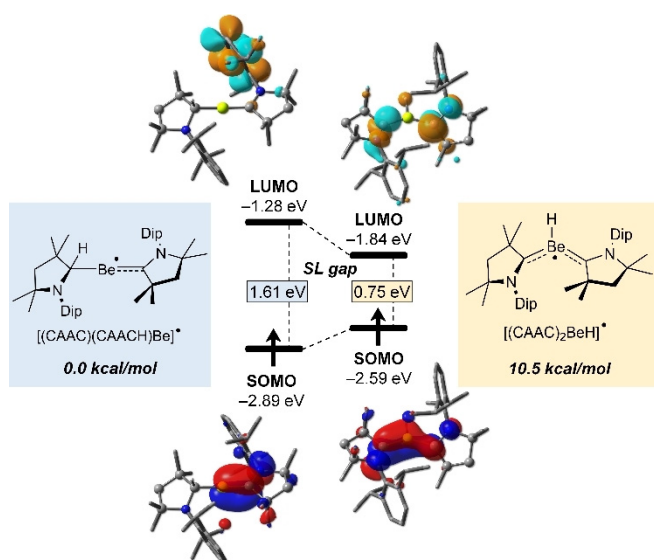


Abbildung 4. Kanonische Kohn-Sham-Molekülorbitale von [(CAAC)(CAACH)Be][•] und seinem mutmaßlichen Tautomer [(CAAC)₂BeH][•] auf dem UBP86-D3(BJ)/def2-SVP-Theorieniveau.

theoretische Untersuchung verschiedener [L₂BeH][•]-Radikale mit dem Ziel der Identifizierung potenzieller Syntheseeziele durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir ein stabiles neutrales Be^I-Radikal synthetisiert und strukturell charakterisiert haben. Dieses ist das erste Beispiel für ein isolierbares neutrales s-Block-Radikal mit signifikanter Spindichte am Metallzentrum. Wir untersuchen derzeit die Reaktivität dieser Spezies und werden zu einem späteren Zeitpunkt über unsere Ergebnisse berichten.

Danksagung

Wir sind dankbar für die finanzielle Unterstützung durch die Julius-Maximilians-Universität Würzburg. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Alexander von Humboldt (AvH)-Stiftung für ein Capes-Humboldt-Postdoktorandenstipendium. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Beryllium · cyclische Alkyl(amino)carbene · EDA-NOCV · Radikal · Röntgenstrukturanalyse

- [1] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
 [2] Ausgewählte Beispiele: a) J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11142–11151; b) C. Bakewell, B. J. Ward, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2348–2356; c) C. Ganesamoorthy, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz,

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 4204–4209; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4276–4281; d) J. Hicks, E. J. Underhill, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10000–10004; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10138–10142; e) J. Hicks, C. E. Hoyer, B. Moubaraki, G. Li Manni, E. Carter, D. M. Murphy, K. S. Murray, L. Gagliardi, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5283–5286.

- [3] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) A. Paparo, K. Yuvaraj, A. J. R. Matthews, I. Douair, L. Maron, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 630–634; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 640–644; b) R. Y. Kong, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11967–11971; c) K. Yuvaraj, I. Douair, A. Paparo, L. Maron, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8764–8768; d) D. Dange, A. R. Gair, D. D. L. Jones, M. Juckel, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3208–3216; e) A. J. Boutland, A. Carroll, C. Alvarez Lamsfus, A. Stasch, L. Maron, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18190–18193; f) R. Lalrempuia, C. E. Kefalidis, S. J. Bonyhady, B. Schwarze, L. Maron, A. Stasch, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8944–8947; g) C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12763–12766.
 [4] B. Rösch, T. X. Gentner, J. Eyselcin, J. Langer, H. Elsen, S. Harder, *Nature* **2021**, *592*, 717–721.
 [5] Ausgewählte Beispiele: a) J. K. Buchanan, P. G. Plieger, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 227–234; b) M. R. Buchner, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8895–8907; M. R. Buchner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12018–12036; c) L. C. Perera, O. Raymond, W. Henderson, P. J. Brothers, P. G. Plieger, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 264–290; d) D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10562–10576; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10718–10733; e) K. J. Iversen, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297*–298, 40–48; f) R. Puchta, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 416; g) K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2703–2728.
 [6] a) X. Liu, M. Zhang, R. Zhong, S. Wu, Y. Liu, Y. Geng, Z. Su, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10891–10895; b) Z.-Z. Qin, Q. Wang, C. Yuan, Y.-T. Yang, X.-F. Zhao, D. Li, P. Liu, Y.-B. Wu, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4707–4713; c) C. Yuan, X.-F. Zhao, Y.-B. Wu, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15651–15655; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15880–15884; d) A. Baishya, V. R. Mundlapati, S. Nembenna, H. S. Biswal, *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 1781–1788.
 [7] a) J. M. Merritt, V. E. Bondybey, M. C. Heaven, *Science* **2009**, *324*, 1548–1551; b) V. E. Bondybey, *Science* **1985**, *227*, 125–131.
 [8] a) A. J. Kalita, S. S. Rohman, C. Kashyap, S. S. Ullah, L. J. Mazumder, A. K. Guha, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 8798–8805; b) S. A. Couchman, N. Holzmann, G. Frenking, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11375–11384; c) S. De, P. Parameswaran, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4650–4656.
 [9] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 890–894.
 [10] G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335–4339.
 [11] a) J. E. Walley, G. Breiner, G. Wang, D. A. Dickie, A. Molino, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1967–1970; b) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, I. Mallov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13408–13418.
 [12] G. Wang, J. E. Walley, D. A. Dickie, S. Pan, G. Frenking, R. J. Gilliard, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4560–4564.
 [13] a) A. Paparo, A. J. R. Matthews, C. D. Smith, A. Edwards, K. Yuvaraja, C. Jones, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7604–7609; b) A. Paparo, C. D. Smith, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11459–11463; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11581–11585.
 [14] a) A. Hock, L. Werner, C. Luz, U. Radius, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 11108–11119; b) S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A.

- Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 551–555; c) 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; d) L. L. Cao, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8407–8410; e) H. Schneider, A. Hock, R. Bertermann, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12387–12398; M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475–14480; f) D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066–7071.
- [15] D. K. Roy, T. Tröster, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, K. Radacki, C. Prancevicus, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3812–3819; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3856–3863.
- [16] J. K. Schuster, D. K. Roy, C. Lenczyk, J. Mies, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2652–2658.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [18] S. Kundu, S. Sinhababu, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4727–4741.
- [19] Während die höhere Spindichte an Beryllium in **IV** im Widerspruch zu seiner niedrigeren Hyperfeinkopplungskonstante zu ⁹Be zu stehen scheint, wurde letztere lediglich berechnet und nicht aus dem experimentellen EPR-Spektrum von **IV** abgeleitet, das ein breites Signal zeigte.
- [20] Mehrfache Versuche, Elementanalysen zu erhalten, scheiterten, da sich [(CAAC)(CAACH)Be]⁺ bereits bei Kontakt mit der Aluminiumfolie, in der die luftempfindlichen Proben eingeschlossen sind, sichtbar zersetzte und seine rote Farbe verlor.
- [21] Die fehlgeordneten Einheiten wurden mit freien Variablen und ohne Anwendung von Bindungslängen- oder Winkeleinschränkungen verfeinert.
- [22] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [23] a) M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3347–3356; b) L. T. Scharf, D. M. Andrada, G. Frenking, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4422–4434; c) D. M. Andrada, J. L. Casals-Sainz, Á. Martín Pendás, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9083–9089; d) A. Hermann, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, T. Zorn, I. Krummenacher, B. Ritschel, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15717–15725; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 15847–15855; e) C. Brunecker, J. H. Müssig, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Stoy, J. Böhnke, A. Hofmann, R. Bertermann, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8518–8523.
- [24] a) J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231; b) J.-S. Huang, W.-H. Lee, C.-T. Shen, Y.-F. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12427–12434; c) 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; d) E. Welz, J. Böhnke, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12580–12591; e) C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338–19343; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19502–19507; f) 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; g) L. Wu, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, Z. Lin, *Organometallics* **2021**, *40*, 766–775.
- [25] Die Hinterlegungsnummern 2091667 ((CAAC)-(CAACH)BeBr), 2091668 ((CAAC)BeBr₂), 2091669 ((CAAC)-(CAACH)BeCl) und 2091670 (([CAAC)(CAACH)Be]⁺) 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.

Manuskript erhalten: 24. Juni 2021

Akzeptierte Fassung online: 15. Juli 2021

Endgültige Fassung online: 16. August 2021