



Kent Academic Repository

Roy, Dipak K., Tröster, Tobias, Fantuzzi, Felipe, Dewhurst, Rian D., Lenczyk, Carsten, Radacki, Krzysztof, Prankevicius, Conor, Engels, Bernd and Braunschweig, Holger (2020) *Isolierung und Reaktivität eines s-Block-Metall-Antiaro* *Angewandte Chemie*, 133 (7). pp. 3856-3863. ISSN 0044-8249.

Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/98615/> The University of Kent's Academic Repository KAR

The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202014557>

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>).

Antiaromatizität

Isolierung und Reaktivität eines s-Block-Metall-Antiaromaten

Dipak Kumar Roy, Tobias Tröster, Felipe Fantuzzi, Rian D. Dewhurst, Carsten Lenczyk, Krzysztof Radacki, Conor Prancevicius, Bernd Engels* und Holger Braunschweig*

Professor Siegfried Hünig zum 100. Geburtstag gewidmet

Abstract: Das Konzept der Aromatizität und der Antiaromatizität ist seit langem bekannt, und zahlreiche Belege für dieses Phänomen wurden durch Moleküle, welche auf Elementen des p-, d- und f-Blocks des Periodensystems der Elemente (PSE) basieren, geliefert. Aufgrund der begrenzten Varianz des Oxidationszustandes von s-Block-Metallen konnten diese bisher nicht mit komplexen π -Bindungssystemen interagieren. Daher gibt es keine bzw. nur schlecht beschriebene Beispiele für antiaromatische Systeme mit s-Block-Metallen. Durch die Verwendung von spektroskopischen, strukturanalytischen und quantenchemischen Methoden konnte eine heterocyclische Verbindung hergestellt und charakterisiert werden, welche das Erdalkalimetall Beryllium enthält und signifikante Antiaromatizität aufweist. Weiterhin beschreiben wir die Reaktivität gegenüber Lewis-Basen und die chemische Reduktion dieser Verbindung.

Einleitung

Das Konzept antiaromatischer Moleküle wurde Mitte der 1960er Jahre von Breslow und Mitarbeitern^[1,2] als Erweiterung zur Aromatizität vorgestellt. Aromatische Verbindun-

gen sind hierbei Verbindungen, in denen durch eine cyclische Delokalisierung von Elektronen ein stabilisierender Effekt auftritt. Bei antiaromatischen Verbindungen hingegen kommt es durch die cyclische Delokalisierung der Elektronen zu einer energetischen Destabilisierung. Dieses Konzept wurde seitdem durch das Verständnis für die Ursachen der Antiaromatizität, die verfügbaren Messtechniken und durch die Isolierung von Molekülen, welche als Antiaromaten beschrieben werden können, erheblich erweitert.^[3–5] Die momentan anerkannte Voraussetzung für Aromatizität bzw. Antiaromatizität ist, dass entsprechende Moleküle ein cyclisches planares π -Bindungssystem aufweisen. Abgesehen von diesen Voraussetzungen unterscheiden sich die Eigenschaften aromatischer bzw. antiaromatischer Verbindungen in vielerlei Hinsicht, z. B. durch:

- ihre Stabilität (Aromaten sind stabiler als ihr acyclischen Äquivalente, während Antiaromaten weniger stabil sind)
- die Anzahl der Elektronen des π -Systems ($4n + 2$ π -Elektronen für Aromaten und $4n$ π -Elektronen für Antiaromaten)
- den magnetischen Ringstrom, der durch die Delokalisierung der Elektronen entsteht (diamagnetisch für Aromaten und paramagnetisch für Antiaromaten)
- die in Antiaromaten nicht vorhandene Bindungslängenangleichung, welche allgemein in Aromaten auftritt

Aufgrund der vermehrten Anwendung der röntgenspektroskopischen Einkristallanalyse (für die Bestimmung der Planarität und Bindungslängen) und der quantenchemischen Methoden, hierbei vor allem die „Nucleus-independent Chemical Shift“ (NICS)-Methode,^[4,5] welche die magnetische Entschirmung im Zentrum des Rings oder über dem Ring beschreibt, konnten antiaromatische Verbindungen zuverlässiger identifiziert werden. Während antiaromatische Kohlenwasserstoffe, welche auf kleinen Ringen basieren, per Definition instabil und dadurch schwer herzustellen bzw. zu charakterisieren sind, hat das Konzept der Antiaromatizität in polycyclischen π -Systemen und heterocyclischen Systemen Anwendung gefunden. Dies wird durch die zunehmende Herstellung von heterocyclischen Antiaromaten wie Porphyrinen, Porphyrinoiden,^[6–9] Borolen^[10–15] und anderen borhaltigen Heterocyclen deutlich.^[16] Weiterhin konnten Verbindungen der Metalle des p-, d- und f-Blocks des PSE, welche Aromatizität bzw. Antiaromatizität aufweisen, quantenchemisch vorhergesagt,^[17,18] hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Beispiele hierfür sind die wohlbekanntesten Familien der Alumole,^[19–22] der Metallabenzole^[23–27] und der Metallacyclopentadiene.^[28–30] Die Erweiterung des Konzepts der Aromatizität bzw. der Antiaromatizität zu

[*] Prof. Dr. D. K. Roy, T. Tröster, Dr. F. Fantuzzi, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. C. Lenczyk, Dr. K. Radacki, Dr. C. Prancevicius, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institute for Inorganic Chemistry
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

Prof. Dr. D. K. Roy
Discipline of Chemistry
Indian Institute of Technology Indore
Khandwa Road, Simrol, Indore, 453552, M.P. (Indien)

Dr. F. Fantuzzi, Prof. Dr. B. Engels
Institute for Physical and Theoretical Chemistry
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Emil-Fischer-Str. 42, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: bernd.engels@uni-wuerzburg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202014557> zu finden.

© 2020 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.

sphärischen Systemen,^[31] wie Fullerenen,^[32] Metallo-Fullerenen,^[33] molekularen Käfigen^[34,35] und Heterometallclustern,^[36,37] wird zurzeit intensiv untersucht. Diese Beispiele zeigen die erhebliche Bedeutung dieser Konzepte für die Erklärung, das Design und die Herstellung neuer chemischer Strukturen.

Im Gegensatz zu den p-, d- und f-Block-Vertretern werden die Metalle des s-Blocks des PSE generell als rigide in Bezug auf ihren Oxidationszustand angesehen. Deshalb gehen sie kaum π -Bindungen ein,^[38] weshalb sie scheinbar ungeeignet zur Bildung von aromatischen bzw. antiaromatischen Systemen sind. Jedoch konnten in den letzten Jahren durch Arbeiten im Bereich der s-Block-Chemie Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationszuständen entdeckt werden. Hierbei handelt es sich um Verbindungen der leichteren Homologen der zweiten Hauptgruppe, wie die formalen Mg^1 ,^[39,40] $\text{Be}^{0[41]}$ und Be^1 -Verbindungen.^[42] Es gibt einige s-Block-Verbindungen, welche ebenfalls die für Aromatizität benötigten sechs π -Elektronen vorweisen können. Beispiele hierfür sind das basenstabilisierte 1,3-Diaza-2-beryllol und -magnesiol,^[43] auch wenn die Aromatizität dieser Verbindungen in der entsprechenden Erstpublikation nicht diskutiert wurde. Weiterhin gibt es eine Arbeit, welche die Herstellung einer cyclischen Verbindung mit einem s-Block-Metall mit vier π -Elektronen beschreibt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um $[\text{MgC}_4\text{R}^1_2\text{R}^2_2]$ ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$; $\text{R}^2 = \text{Me}$, Ph),^[44] und die elektronischen Charakteristika dieser Verbindung wurden nachträglich berechnet und als maßgeblich antiaromatisch eingestuft.^[45] Jedoch gibt es von dieser Verbindung keinen Strukturnachweis, weshalb sich keine Aussagen über das Kriterium der Planarität treffen lassen. Der Komplex einer dieser Magnesole mit dem Chelatliganden *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethylendiamin (TMEDA) wurde strukturell charakterisiert,^[44] aber durch die vierfache Koordination des Magnesiumatoms in diesem Komplex kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um ein unterbrochenes π -Elektronensystem handelt. Durch DFT-Rechnungen konnte eine Methode zur Herstellung eines antiaromatischen Berylliumkomplexes vorhergesagt werden. Hierbei kommt es zu der konzeptuellen Kombination eines Butadienylbiradikalfragmentes $[\text{C}_4\text{R}_4]$ mit einem anionischen $[\text{BeR}]^-$ ($\text{R} =$ anionischer Substituent) Fragment, durch welche eine anionische 4π -Elektronenspezies erhalten werden soll. Jedoch konnten trotz umfangreichem theoretischem Design, synthetischem Aufwand und einigen vielversprechenden Ergebnissen keine antiaromatischen s-Blockverbindungen hergestellt werden.

Unsere Herangehensweise an dieses Problem war, konzeptionell ein 4π -Elektronenfragment $[\text{C}_4\text{R}_4]$ mit dem neutralen 0π -Elektronenfragment $[\text{BeL}]$ ($\text{L} =$ neutrale Lewis-Base) zu kombinieren, was zu einer neutralen Spezies mit 4π -Elektronen führen sollte. Dadurch können mögliche Komplikationen des negativ geladenen, quantenchemisch vorhergesagten Produkts umgangen werden.^[46] Da das $[\text{BeR}]^-$ -Fragment ($\text{R} =$ anionischer Substituent) isoelektronisch und isolobal zu dem borhaltigen $[\text{BR}]^-$ -Fragment ($\text{R} =$ anionischer Substituent) ist, welches Teil der etablierten Verbindungskategorie der antiaromatischen Borole ist, hielten wir diesen Ansatz für besonders vielversprechend.

Das Interesse an der Chemie der carbenstabilisierten Berylliumverbindungen ist in den letzten Jahren stark gestiegen, was zu der Entdeckung einer Reihe von Be^0 -, Be^1 - und Be^2 -Verbindungen mit erstaunlichen Eigenschaften und Reaktivitäten geführt hat. Außerdem war es dadurch möglich, Vorstufen für die Herstellung von stabilisierten $[\text{BeL}]$ -Fragmenten für die Konstruktion von Verbindungen mit ungewöhnlicher elektronischer Struktur zu finden.^[41–43,47] Das von uns ausgewählte $[\text{BeL}]$ -Fragment ist $[\text{Be}(\text{CAAC})]$, welches einen neutralen cyclischen Ayl(amino)carbondonor (CAAC) trägt. Der Grund hierfür ist eine vorausgegangene Synthese der $[(\text{CAAC})\text{BeCl}_2]$ -Vorstufe, welche verwendet wurde, um eine Verbindung herzustellen, in welcher das Berylliumatom an einer starken Mehrfachbindung mit Kohlenstoff, $[\text{Be}(\text{CAAC})_2]$,^[41] teilnimmt. Hier präsentieren wir die Herstellung und Isolierung eines Lewis-Basen-stabilisierten Beryllols. Diese heterocyclische Organoberylliumverbindung wurde nachfolgend durch spektroskopische, strukturanalytische und quantenchemische Methoden untersucht, wodurch ein signifikanter antiaromatischer Charakter im *cyclo*- BeC_4 -Ring festgestellt werden konnte. Die vielfältige Reaktivität dieser Verbindung schließt die chemische Reduktion und die Addition einer zweiten Lewis-Base mit ein, wodurch Verbindungen erhalten werden können, welche nicht-antiaromatischen Charakter haben.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Reaktivität des Beryllols 1. Durch die Zugabe von $[(\text{CAAC})\text{BeCl}_2]$ zu Dilithiumtetraphenylbutadien als sein Diethyletherat ($\text{Li}_2[\text{C}_4\text{Ph}_4] \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$) in Benzol bei Raumtemperatur konnte nach Aufarbeitung ein kristalliner, luftempfindlicher, gelber Feststoff (38 % Ausbeute) erhalten werden. Dieser zeigte im ^9Be -NMR-Spektrum ein Signal bei 22.9 ppm. Durch NMR-Spektroskopie, hochauflösende Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse konnte die erhaltene Verbindung als das CAAC-stabilisierte Beryllol-Monoaddukt $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]$ (**1**) identifiziert werden. Verbindung **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Um das ^9Be -NMR-Signal von **1** mit literaturbekannten Verbindungen in Bezug zu setzen, seien $[(\text{CAAC})\text{BeCl}_2]$, welches ein ^9Be -NMR-Signal bei 12.9 ppm^[41] zeigt, und das $[(\text{CAAC})\text{Be}(9,10\text{-anthracenyl})]$, welches ein ^9Be -NMR-Signal bei 1.7 ppm^[47b] zeigt, genannt. Letztere Verbindung ist die einzige bekannte Diorganylberylliumverbindung, die einen CAAC-Liganden trägt.

Die Signale der beiden Vergleichssubstanzen sind im Verhältnis zu **1** deutlich hochfeldverschoben, was darauf hindeutet, dass das Berylliumatom eine geringere Elektronendichte aufweist. Der Grund hierfür sind wahrscheinlich die stärkere Elektronegativität der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome des C_4 -Rings und die fehlende Delokalisierung der vier π -Elektronen des Rings über das p-Orbital des Berylliums.

Die Festkörperstruktur von **1** bestätigte die dreifache Koordination des Be-Zentrums, die Planarität des BeC_4 -Rings (Abweichungen der BeC_4 -Atome von der berechneten Ebene dieses Rings: 0.021–0.094 Å) und eine signifikante Alternanz der Bindungslängen im C_4 -Grundgerüst (innerer

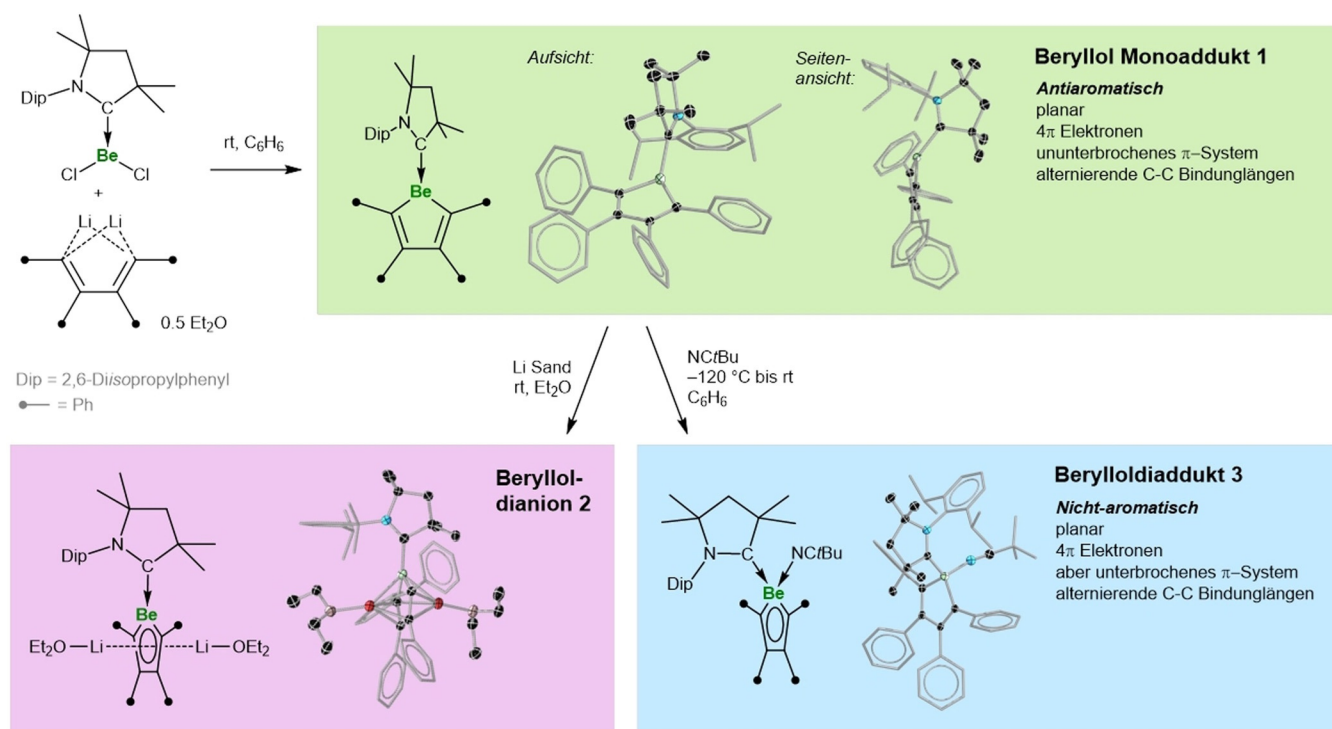


Abbildung 1. Synthese und Festkörperstruktur des antiaromatischen Beryllols **1**, des Berylloldianions **2** und des Berylloldiaddukts **3**.^[78] Die Ellipsoide der kristallographisch abgeleiteten Strukturen sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Alle Wasserstoffatome und Ellipsoide der peripheren Gruppen wurden entfernt. N blau, Be grün, Li rot, O rosa.

C-C-Abstand: 1.512(2) Å; äußere C-C-Abstände: 1.359(2), 1.358(2) Å). Sowohl die Planarität des Rings als auch die Alternanz der Bindungslängen sind grundlegende Kriterien für Antiaromatizität. Eine analoge nicht-aromatische Spezies, wie das Cyclopentadien, würde jedoch ebenfalls die gleichen Eigenschaften aufweisen. In einer veröffentlichten Festkörperstruktur dieser Verbindung beträgt der innere C-C-Abstand 1.460(1) Å und der äußere C-C-Abstand des Butadienrückgrats 1.344(1) Å.^[48] Deshalb erlauben die strukturellen Aspekte der Ringplanarität und der Alternanz der Bindungslängen für sich alleine keine Unterscheidung zwischen einer antiaromatischen und einer nicht-antiaromatischen Beschreibung des Systems.

Angesichts der vermuteten Antiaromatizität des Beryllol-Monoaddukts **1** wurde die Reaktivität dieser Verbindung auf die gleiche Weise getestet wie die der antiaromatischen Borole.^[10–15] Hierbei wurden die Zwei-Elektronen-Reduktion und die Addition eines neutralen Zwei-Elektronen-Donors (Lewis-Base) untersucht.

Durch das Rühren von **1** in einer Suspension aus Diethylether und Lithiumsand, gefolgt von Filtration, Kristallisation und Trocknung, konnte ein dunkelroter kristalliner Feststoff in 50% Ausbeute erhalten werden. Diese wärme- und luftempfindliche Substanz konnte als $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2\text{[(CAAC)BeC}_4\text{Ph}_4]$ (**2**, Abbildung 1) durch NMR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgendiffraktometrie und Elementaranalyse identifiziert werden. Die Festkörperstruktur von **2** zeigt jeweils ein $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]$ -Fragment, welches an jede Seite der BeC_4 -Ebene gebunden ist. Hierbei ist das Lithiumetherat dem Kohlenstoffgerüst zugeneigt (durchschnittlicher Li-C-

Abstand: 2.177 Å; durchschnittlicher Li-Be-Abstand: 2.358 Å). Verbindung **2** zeigt eine deutliche Bindungslängengleichung (innerer C-C-Abstand: 1.448(3) Å; äußere C-C-Abstände: 1.459(2), 1.470(2) Å) in Übereinstimmung mit der formal aromatischen Natur des $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]^{2-}$ -Heterocyclus. Durch die π -Koordination der zwei $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]^+$ -Fragmente kann **2** jedoch nicht als klassische aromatische Spezies beschrieben werden.

Weiterhin konnte durch die Umsetzung des Beryllol-Monoaddukts **1** mit Pivalonitril (NCtBu) bei -120°C , gefolgt von Erwärmen auf Raumtemperatur, dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck sowie Umkristallisation ein gelber, kristalliner Feststoff (**3**) in sehr guten Ausbeuten (90%) erhalten werden. Diese Verbindung zeigt ein Signal bei 4.4 ppm im ^9Be -NMR-Spektrum, welches verglichen mit **1** (22.9 ppm) deutlich hochfeldverschoben ist. Dies lässt sich durch die Erhöhung der Elektronendichte am Berylliumatom durch die Quaternisierung (d. h. von sechs auf acht Valenzelektronen) erklären. Die Breite der berichteten ^9Be -NMR-Signale auf halber Höhe ($\omega_{1/2}$) wurde vor kurzem von Buchanan und Plieger^[49] in Bezug auf die Koordinationszahl untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass diese Werte mit zunehmender Koordinationszahl des Berylliumatoms aufgrund der erhöhten Symmetrie abnehmen. Dementsprechend ist das ^9Be -Signal der vierfach koordinierten Verbindung **3** deutlich schmaler ($\omega_{1/2} \approx 141$ Hz) als das sehr breite Signal der dreifach koordinierten Verbindung **1** ($\omega_{1/2} \approx 506$ Hz). Dieser Wert für **3** ist jedoch selbst für eine vierfach koordinierte Be-Verbindung sehr breit, da es sich um lediglich die zweite derartige Verbindung mit einem $\omega_{1/2}$ -Wert über

100 gemäß des Reviews von Buchanan und Plieger handelt. Der Grund hierfür könnte auf die relativ geringe Symmetrie zurückgeführt werden. Die ^9Be -NMR-Verschiebungen von **1** und **3** liegen innerhalb des Bereiches, die in dem zuvor erwähnten Review für ihre jeweilige Koordinationszahl angegeben wurden. NMR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgendiffraktometrie und hochauflösende Massenspektrometrie bestätigen, dass es sich bei dieser Spezies um das Berylloldiaddukt $[(t\text{BuCN})(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]$ (**3**, Abbildung 1) handelt. Die Festkörperstruktur bestätigt die vierfache Koordination des Berylliumatoms und zeigt eine starke C-C-Bindungslängenalternanz des Butadienrückgrats (innerer C-C-Abstand: 1.515(2) Å; äußere C-C-Abstände: 1.357(2), 1.357(2) Å), welche nahezu identisch mit der C-C-Bindungslängenalternanz von **1** ist. Die exo- und endocyclischen Be-C-Abstände von **3** sind kaum größer als die von **1** und sind vermutlich das Ergebnis der erhöhten Koordinationszahl des Be-Zentrums.

Quantenchemische Bestimmung der Antiaromatizität der hergestellten Beryllole. Angesichts der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen **1** und **3** wurden quantenchemische Methoden angewendet, um eine konkretere Bestimmung der Antiaromatizität/Nichtaromatizität der Verbindungen vorzunehmen. Berechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT), des vollständigen selbstkonsistenten Feldes im aktiven Raum (CASSCF)^[50] und der n-Elektronen-Valenzzustands-Störungstheorie zweiter Ordnung (NEVPT2)^[51–53] wurden durchgeführt, um die molekularen und elektronischen Strukturen der hergestellten Berylliumverbindungen zu beschreiben (siehe SI für Details). Die Art der Be-CAAC-Bindung in einem vereinfachten Modell von **1** wurde mit der Methode der Energiezersetzungsanalyse mit natürlichen Orbitalen für die chemische Valenz (EDANOVCV) untersucht.^[54,55] Der antiaromatische Charakter der Systeme wurde durch NICS- und Aromatenstabilisierungsenergie-(ASE-)Berechnungen untersucht,^[56,57] wobei letztere durch die thermodynamische Analyse ausgewählter homodesmotischer Reaktionen erhalten wurde. Ein grundlegendes Verständnis der Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen erhält man durch die Betrachtung der Grenzmolekülorbitale (FMOs, Abbildung 2A) von **1**, **2** und einer Modellverbindung, bei der die $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]$ -Fragmente von **2** entfernt werden, was zu dem nackten Dianion $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]^{2-}$ führt.

Wie erwartet, ist das HOMO von **1** (Abbildung 2A, links) qualitativ vergleichbar mit dem HOMO der eng verwandten antiaromatischen Borolspezies $[\text{PhBC}_4\text{Ph}_4]$ ^[58–60] und besteht aus einem antisymmetrischen π -Orbital mit dem Berylliumatom als Knotenpunkt. Es wurde auch ein tiefliegendes virtuelles π -symmetrisches Orbital identifiziert, in dem das Berylliumatom keine Knotenposition einnimmt, das an eines der degenerierten HOMOs des Triplett-Cyclopentadienyl-Kations C_5H_5^+ (X^3A_2' -Zustand der D_{5h} -Punktgruppensymmetrie)^[61–63] erinnert. Während jedoch bei Borolen dieses Orbital das LUMO ist, handelt es sich bei **1** um das LUMO + 1, da sich das LUMO von **1** überwiegend auf dem CAAC-Liganden befindet und überwiegenden $\pi^*(\text{CN})$ -Charakter besitzt. Die Substitution von :BPh durch das isolobale $\text{:Be}(\text{CAAC})$ -Fragment wirkt sich also auf die FMOs von **1** hauptsächlich durch

die Einführung eines zweiten, tief liegenden, leeren Orbitals aus, was im folgenden Absatz diskutiert wird und zu bemerkenswerten Konsequenzen für die elektronische Struktur des Berylloldianions führt.

Die quantenchemische Addition von zwei Elektronen zu Borolen $[\text{R}'\text{BC}_4\text{R}_4]$ führt zu der Bildung der Dianionen der entsprechenden Borole $[\text{R}'\text{BC}_4\text{R}_4]^{2-}$. Obwohl die Rechnungen diese 6π -Elektronensysteme als aromatisch und analog zum aromatischen Cyclopentadienyl-Anion C_5H_5^- beschreiben, sind diese in Abwesenheit von π -koordinierten s-Block-Metallen unbekannt. Im Gegensatz dazu führt eine analoge quantenchemische Addition von zwei Elektronen an das CAAC-stabilisierte Beryllol **2** zum Dianion $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]^{2-}$ (Abbildung 2A, Mitte), das zwar sechs π -Elektronen besitzt, aber nun einen singulettbiradikalischen Charakter hat, wobei das tiefliegende LUMO und LUMO + 1 von **1** nun teilweise besetzt sind und die C-C-Bindungslängen im Ring unterschiedlich sind. Dieses Bild wird sowohl durch die DFT im uneingeschränkten Formalismus als auch durch CASSCF/NEVPT2-Berechnungen auf hohem Niveau bekräftigt, wobei letztere einen biradikalischen Charakter von 37.4% für $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]^{2-}$ und eine Singlett-Triplett-Abstand ($\Delta_{T,S}$) von 3.3 kcal mol⁻¹ voraussagten. Dieser Wert ist in der gleichen Größenordnung wie der des kürzlich isolierten Aluminiums $[(\text{CAAC})_2\text{AlH}]$.^[64]

Interessanterweise stabilisiert das Vorliegen von koordinierten Lithiumatomen den fünfgliedrigen Beryllolring in **2** das mit dem Ring verbundene tiefliegende Orbital π^* signifikant, während das des CAAC-Liganden zu höheren Energien verschoben wird (Abbildung 2A, rechts). Infolgedessen wird die experimentell realisierte Spezies **2** mit 6π -Elektronen durch die Addition von zwei $[\text{Li}(\text{OEt}_2)]^+$ -Fragmenten stabilisiert. Dies führt zu einem geschlossenen Singulett, analog zu einem aromatischen Boroldianion, sowie zu einem C-C-Bindungslängenausgleich. Demzufolge beträgt der Singulett-Triplett-Abstand für dieses System 42.1 kcal mol⁻¹, wie er sich aus CASSCF/NEVPT2-Berechnungen ergibt.

Die oben erwähnte NICS-Technik ist ein nützliches quantenchemisches Werkzeug zur Bestimmung der magnetischen Abschirmung an einem bestimmten Punkt in der Nähe eines Ringsystems und ermöglicht eine quantitative Abschätzung der Aromatizität, Antiaromatizität und Nichtaromatizität von Ringsystemen.^[4,5] Um zuverlässigere und vergleichbare Daten zu erhalten, wird in der Literatur häufig über die so genannte zz -Komponente des magnetischen Abschirmungstensors (NICS_{zz}) berichtet.^[65,66] Die NICS_{zz}-Werte der experimentell erhaltenen Verbindungen **1** und **3** wurden zusammen mit einer Reihe anderer relevanter Moleküle zum Vergleich berechnet. Die NICS_{zz}-Scan-Kurven konnte ausgehend vom Ring-Schwerpunkt und in Schritten von 0.1 Å orthogonal zur Ringebene (in beiden Richtungen) erhalten werden.^[67,68] Die Daten, die durch quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP^[69–72]/6-311++G**^[73,74]-Niveau erhalten werden konnten, sind in Abbildung 2B dargestellt. Ein großer negativer NICS_{zz}-Wert an einem Punkt 1 Å oberhalb und unterhalb der Ringebene (bezeichnet als NICS_{zz}(1) und NICS_{zz}(-1)) gilt als Merkmal der Aromatizität, während Ringe mit großen positiven NICS_{zz}(1/-1)-Werten als antiaromatisch betrachtet werden können. Dem-

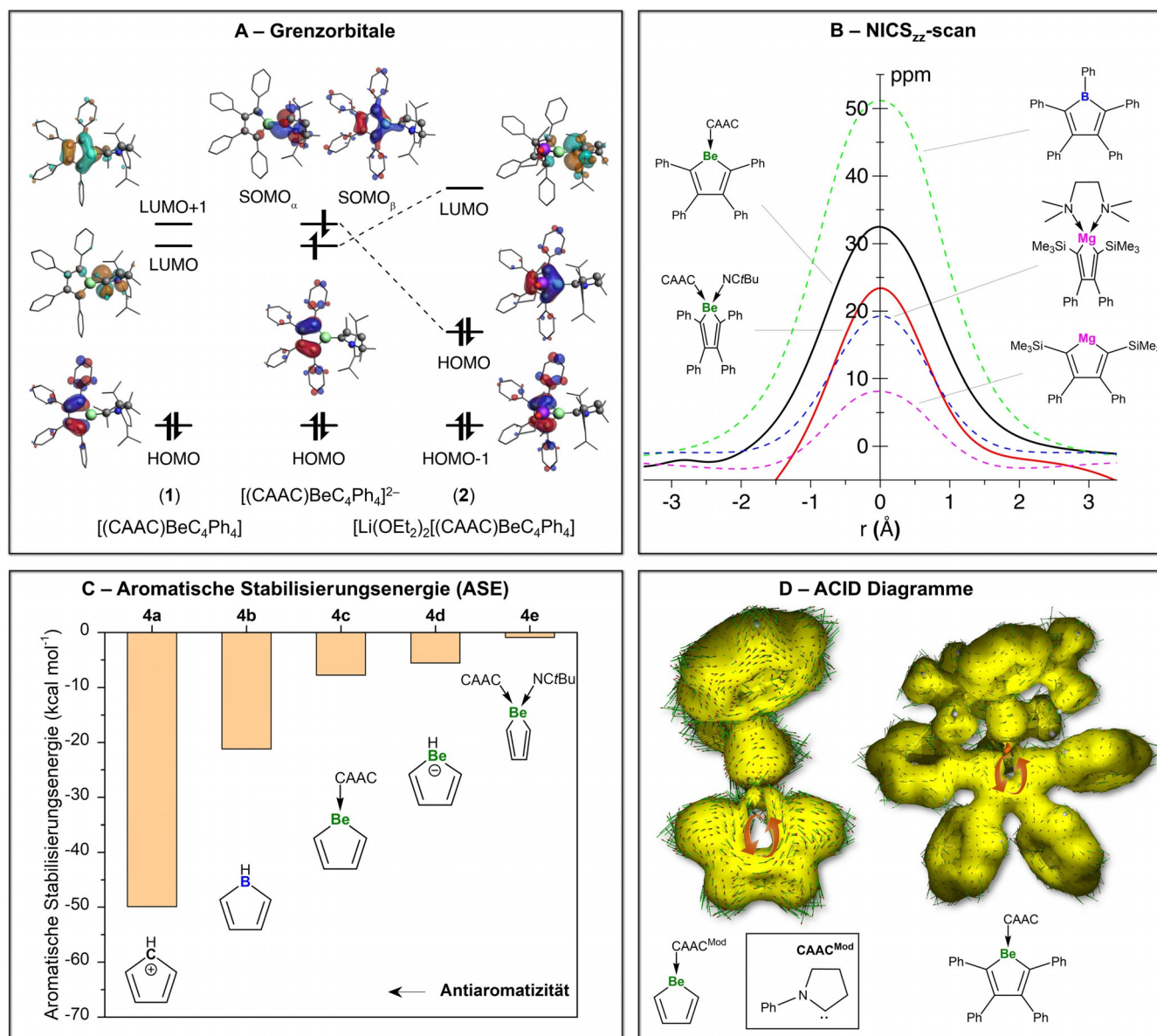


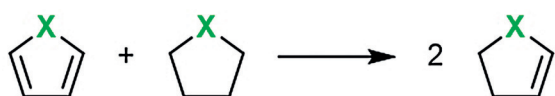
Abbildung 2. A) Grenzorbitale, B) Scan der zz -Komponenten der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS $_{zz}$ -Scan), C) aromatische Stabilisierungsenergien und D) „Anisotropie der induzierten Stromdichte“ (ACID)-Diagramm ausgewählter (anti-/nicht-)aromatischer Verbindungen.

entsprechend konnte der NICS $_{zz}(1)$ -Wert der bekannten antiaromatischen Spezies Pentaphenylborol [PhBC $_4$ Ph $_4$] von +26.1 ppm erhalten werden. Unsere Berechnungen zeigen, dass das 4π -Elektronen-Beryllol-Monoaddukt [(CAAC)BeC $_4$ Ph $_4$] (**1**; NICS $_{zz}(1)$: +14.1/+13.5 ppm) tatsächlich antiaromatisch ist, während das Diaddukt [(*t*BuCN)-(CAAC)BeC $_4$ Ph $_4$] (**3**; NICS $_{zz}(1)$: +5.3/+3.7 ppm), dessen π -System durch das Vorhandensein eines zweiten Donorliganden am Be-Atom unterbrochen ist, effektiv nicht-aromatisch ist. Im Vergleich dazu ist das vorgeschlagene Magnesiol [MgC $_4$ Ph $_2$ (SiMe $_3$) $_2$] (NICS $_{zz}(1)$: +0.8/+0.7 ppm) ebenfalls nicht-aromatisch, während sein strukturell erfasstes Diaminaddukt [(TMEDA)MgC $_4$ Ph $_2$ (SiMe $_3$) $_2$] (NICS $_{zz}(1)$: +6.2/+6.0 ppm) als sehr schwach antiaromatisch angesehen werden kann.^[44]

Zur Bestätigung der Antiaromazität des Beryllol-Monoaddukts **1** und zur Unterscheidung von Beryllol-Diaddukt **3** sollte auf einige weitere Aspekte hingewiesen werden. Die deutliche Orthogonalität der CAAC- und BeC $_4$ -Ebenen von **1** (Winkel zwischen den Ebenen: 79.5° im Festkörper und 77.3° in der berechneten Struktur) impliziert das Fehlen einer exocyclischen Be-C- π -Wechselwirkung und lässt darauf schließen, dass die CAAC-Einheit als reiner σ -Donor fungiert. Dieser Sachverhalt wird durch die EDA-NOCV-Berechnungen (Einzelheiten siehe SI), die die Bindungssituation in **1** als Donor-Akzeptor und nicht als elektronenteilende Wechselwirkung beschreiben, vollständig bestätigt. Hierbei ist der π -Charakter der Bindung vernachlässigbar. Darüber hinaus führt die quantenchemische Verringerung der Größe der BeC $_4$ -Rückgrat-Substituenten von **1** dazu, dass sich die

Neigung der CAAC-Einheit aus der BeC_4 -Ebene heraus dem Nullpunkt annähert (berechnete Neigungswinkel für $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]$: 148.0° ; $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Me}_4]$: 160.9° ; $[(\text{HCAAC})\text{BeC}_4\text{H}_4]$: 179.8° ; HCAAC ist hierbei der theoretische unsubstituierte CAAC-Ligand Pyrrolidin-2-yliden ($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$), siehe SI). Diese Änderung des Neigungswinkels deutet darauf hin, dass die in der Festkörperstruktur beobachtete Schrägstellung durch sterische und nicht durch elektronische Effekte verursacht wird.

Um die Annahme zu überprüfen, dass das Vorhandensein von vier Elektronen im BeC_4 - π -System von **1** ungünstiger ist als zwei analoge Moleküle mit je zwei π -Elektronen, wurden aromatische Stabilisierungsenergien (ASEs) für eine Reihe von ähnlichen fünfgliedrigen $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$ -Ringen berechnet (Abbildung 2C). Diese Systeme besitzen jeweils vier π -Elektronen, und ihre ASEs wurden nach der in Gleichung (1) dargestellten homodesmotischen Reaktion berechnet.^[56,57]



- 4a:** X = CH^+ (Singulett)
4b: X = BH
4c: X = Be(CAAC)
4d: X = BeH^+
4e: X = Be(CAAC)(tBuCN)

Die nullpunktenergiekorrigierten elektronischen Energien der in Gleichung (1) dargestellten Reaktionen wurden unter Verwendung der Moleküle in ihrer stabilsten Konformation berechnet. Daher wird erwartet, dass die Beiträge von Spannungseffekten unterdrückt werden. Die ASEs nach Gleichung (1) sind somit direkt mit cyclischen Delokalisierungs-/Lokalisierungseffekten assoziiert.

Positive ASE-Werte stehen in Zusammenhang mit der Stabilität von aromatischen Verbindungen durch cyclische Delokalisierung, während negative ASE-Werte die Destabilisierung von antiaromatischen Spezies durch cyclische Lokalisierung bezeichnen. Das Singulett-Cyclopentadienylkation C_5H_5^+ (**4a**, $^1\text{A}_1$ Zustand der C_{2v} -Punktgruppensymmetrie), mit einem tief liegenden angeregten Zustand über dem Grundzustand $\text{X}^3\text{A}_2'$,^[64] hat die größte Destabilisierungsenergie ($\text{ASE} = -49.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) und ist daher der am ausgeprägtesten antiaromatische $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$ -Ring unter den hier untersuchten. Es folgt das Borol **4b** mit einem ASE-Wert von $-21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die berylliumhaltigen Systeme **4c** und **4d** weisen ebenfalls negative ASE-Werte auf (-7.8 bzw. $-5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), wodurch der destabilisierende thermodynamische Effekt bestätigt wird und die antiaromatische Beschreibung von **1** weiter bekräftigt wird. Schließlich ergaben die Berechnungen für das vereinfachte Modell des Berylloldiaddukts **4e** einen ASE-Wert von praktisch 0 ($\text{ASE} = -0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) und bestätigten damit die Nichtaromatizität dieser Spezies.

Schließlich untersuchten wir die Antiaromatizität von CAAC-stabilisierten BeC_4 -Ringen, indem wir die Anisotro-

pie nach der Methode der induzierten Stromdichte (ACID) verwendeten, wie von Herges und Mitarbeitern empfohlen.^[75,76] ACID wurde häufig zur Beurteilung von Delokalisierung, Konjugation und Aromatizität in verschiedenen molekularen Systemen verwendet.^[76,77] Durch das Auftragen der ACID-Skalarfeldisoflächen zusammen mit den Stromdichtevektoren ist es möglich, zwischen diatroper (im Uhrzeigersinn) und paratroper (gegen den Uhrzeigersinn) π -Elektronenzirkulation zu unterscheiden, die für aromatische bzw. antiaromatische Moleküle charakteristisch sind. Gemäß der ACID-Analyse (Abbildung 2D) weisen die BeC_4 -Ringe eine für antiaromatische Systeme typische, gegen den Uhrzeigersinn verlaufende, paratrope Zirkulation auf. Darüber hinaus ist der Heteroatom-Beitrag zur cyclischen Konjugation in Beryllolen geringer als in Borolen (siehe Abbildung S15), was darauf hindeutet, dass der antiaromatische Charakter der untersuchten Beryllole weniger ausgeprägt ist als der von Borolen. Diese Ergebnisse stimmen mit denen überein, die mithilfe der aromatischen Stabilisierungsenergie und der NICS-Berechnungen gefunden wurden, und stützen damit unsere Einstufung von Beryllolen als Verbindungen mit ausgeprägtem, aber eher schwachem antiaromatischem Charakter. Zukünftige Arbeiten in unserer Gruppe werden eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Struktur des Dilithio-Beryllols **2** und der elektrostrukturellen Effekte umfassen, die den biradikaloiden Charakter seiner unkoordinierten Form $[(\text{CAAC})\text{BeC}_4\text{Ph}_4]^{2-}$ vorgeben.

Unsere Ergebnisse deuten auf eine dramatische Abnahme der Antiaromatizität in den Ringsystemen $[\text{XC}_4\text{H}_4]$ hin, wenn man sich von Kohlenstoff im Periodensystem der Elemente nach links bewegt, d. h. von $\text{X} = [\text{HC}]^+$ zu $[\text{HB}]$ und zu $[(\text{CAAC})\text{Be}]$. Der Grund für diesen Rückgang lässt sich

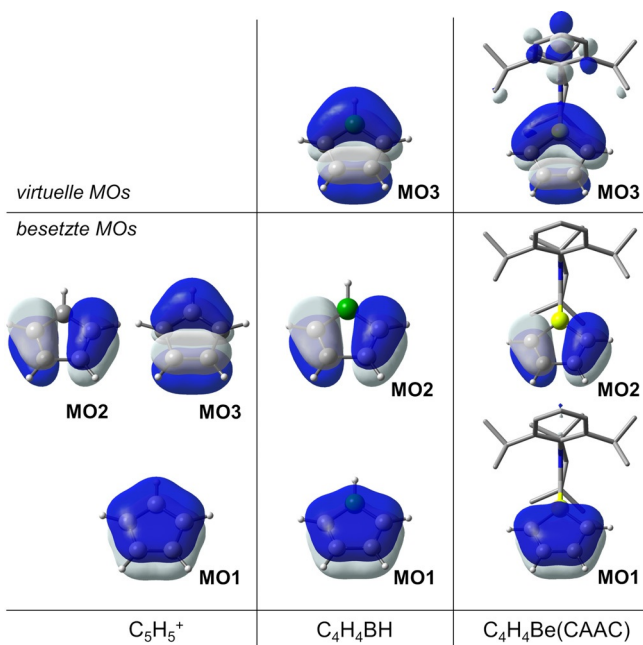


Abbildung 3. Relevante Molekülorbitale, berechnet für reduzierte cyclische Systeme $[\text{XC}_4\text{H}_4]$ ($\text{X} = [\text{HC}]^+$ bis $[\text{HB}]$, $[(\text{CAAC})\text{Be}]$), wobei das Ausmaß der Beteiligung des X-Fragments am Ringsystem hervorgehoben wird.

verstehen, wenn man die Interaktion der π -MOs der Fragmente C_4H_4 und X betrachtet. Abbildung S16 zeigt eine Skizze der für verschiedene X-Fragmente erhaltenen Variationen, während Abbildung 3 die berechneten MOs der Systeme vergleicht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde sich nur auf die MOs, die für das XC_4H_4 -System relevant sind, konzentriert. Wenn X variiert wird, bleibt die relative Energie des MO, welches auf der Knotenebene (MO2) liegt, nahezu unverändert, aber die Energie des MO3 ändert seinen Betrag. Bei X = CH ist dieses Orbital mit MO2 entartet. Die Energie dieses Orbitals ist für X = [HB] und [(CAAC)Be] größer, weil das Fragmentorbital von X energiereicher wird und dadurch die Entartung aufhebt. Außerdem nimmt die Mischung der Fragment-Orbitale ab, weil die Energiedifferenz zwischen den Fragment-Orbitalen (d.h. C_4H_4 vs. X) zunimmt. Infolgedessen werden die Fragmente zunehmend energetisch separiert. Diese Separierung ist am besten in MO1 (Abbildung 3) zu sehen, das für X = [HC]⁺ vollständig delokalisiert ist, aber für X = [(CAAC)Be] stärker auf dem [C_4H_4]-Fragment lokalisiert ist. Diese Separierung in Beryllolen führt zu deren reduzierter Antiaromatizität.

Schlussfolgerung

Die oben beschriebenen strukturellen, thermodynamischen und magnetischen Betrachtungen weisen darauf hin, dass das Beryllol-Monoaddukt **1** eine ausgeprägte Antiaromatizität aufweist, die sich von der vernachlässigbaren Antiaromatizität des Beryllol-Diaddukts **3** unterscheidet. Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen den vollständigen spektroskopischen, strukturellen und quantenchemischen Nachweis einer echten antiaromatischen Spezies auf der Basis des Erdalkalimetalls Beryllium dar. Die Ergebnisse deuten auf ein Maß an Varianz des Oxidationszustandes und eine Beteiligung an komplexen π -Systemen hin, die für die Metalle des s-Blocks beispiellos sind, und darüber hinaus auf die potenziell reichhaltige Chemie von Molekülen, die π -Systeme und Erdalkalimetalle kombinieren.

Danksagung

Wir sind dankbar für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (H.B.) und das Graduiertenkolleg GRK2112, „Molekulare Biradikale: Struktur, Eigenschaften und Reaktivität“ (B.E.). F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Capes-Humboldt-Forschungsstipendium. C.P. dankt dem NSERC und der Alexander von Humboldt-Stiftung für Postdoc-Stipendien. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Antiaromatizität · Aromatizität · Beryllium · Heterocyclen · s-Block-Metalle

- [1] R. Breslow, J. Brown, J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4383–4390.
- [2] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398.
- [3] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [4] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [5] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [6] Y. M. Sung, J. Oh, W.-Y. Cha, W. Kim, J. M. Lim, M.-C. Yoon, D. Kim, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2257–2312.
- [7] T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2584–2640.
- [8] B. K. Reddy, A. Basavarajappa, M. D. Ambhore, V. G. Anand, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3420–3443.
- [9] J. Oh, Y. M. Sung, Y. Hong, D. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1349–1358.
- [10] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [11] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985–9991.
- [12] L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846–863.
- [13] B. Su, R. Kinjo, *Synthesis* **2017**, *49*, 2985–3034.
- [14] W. Zhang, B. Zhang, D. Yu, G. He, *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 899–900.
- [15] Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3613–3659.
- [16] Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 13585–13588.
- [17] D. Y. Zubarev, B. B. Averkiev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 257–267.
- [18] T. R. Galeev, A. I. Boldyrev, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2011**, *107*, 124–147.
- [19] T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10031–10034; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10215–10218.
- [20] T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148–8150.
- [21] T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9568–9571; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9704–9707.
- [22] Y. Zhang, J. Wei, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10695–10700.
- [23] J. R. Bleake, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1205–1227.
- [24] J. Chen, G. Jia, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2491–2521.
- [25] C. Zhu, S. Li, M. Luo, X. Zhou, Y. Niu, M. Lin, J. Zhu, Z. Cao, X. Lu, T. Wen, Z. Xie, P. v. R. Schleyer, H. Xia, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 698–703.
- [26] C. Zhu, H. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1691–1700.
- [27] D. Chen, Q. Xie, J. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1449–1460.
- [28] J. Wei, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5999–6002; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6097–6100.
- [29] M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, *Science* **2010**, *328*, 339–342.
- [30] W. Ma, C. Yu, T. Chen, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1160–1192.
- [31] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915–3917; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4079–4081.
- [32] M. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153–1184.
- [33] M. Garcia-Borràs, S. Osuna, J. M. Luis, M. Swart, M. Solà, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5089–5105.

- [34] Y. Ni, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, T. Kim, T. S. Herg, Y. Han, T. Tao, J. Ding, D. Kim, J. Wu, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 242–248.
- [35] A. Muñoz-Castro, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1384–1387.
- [36] H. Xu, I. A. Popov, N. V. Tkachenko, Z. Wang, A. Muñoz-Castro, A. I. Boldyrev, Z. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17286–17290; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 17439–17443.
- [37] Z.-C. Wang, N. V. Tkachenko, L. Qiao, E. Matito, A. Muñoz-Castro, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6583–6586.
- [38] L. C. Perera, O. Raymond, W. Henderson, P. J. Brothers, P. G. Plieger, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 264–290.
- [39] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [40] C. Jones, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0059.
- [41] 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.
- [42] G. Wang, J. E. Walley, D. A. Dickey, S. Pan, G. Frenking, R. J. Gilliard, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4560–4564.
- [43] L. A. Freeman, J. E. Walley, A. D. Obi, G. Wang, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, Jr., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10554–10568.
- [44] J. Wei, L. Liu, M. Zhan, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5634–5638; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5740–5744.
- [45] Z. Sun, A. M. Launder, H. F. Schaefer III, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1442–1453.
- [46] T. E. Field-Theodore, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8035–8041.
- [47] a) M. R. Buchner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12018–12036; b) J. K. Schuster, D. K. Roy, C. Lenczyk, J. Mies, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2652–2658; c) G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R. J. Gilliard, Jr., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335–4339; d) J. E. Walley, A. D. Obi, G. Breiner, G. Wang, D. A. Dickie, A. Molino, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, Jr., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11118–11126; e) J. E. Walley, Y.-O. Wong, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, Jr., *Catalysts* **2019**, *9*, 934; f) J. E. Walley, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, *Z. Naturforsch. B* **2020**, *75*, 497–501; g) M. R. Buchner, S. Pan, C. Poggel, N. Spang, M. Müller, G. Frenking, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2020**, *39*, 3224–3231.
- [48] T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 299–304.
- [49] J. A. Buchanan, P. G. Plieger, *Z. Naturforsch. B* **2020**, *75*, 459–472.
- [50] B. O. Roos, in *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Part 2, Bd. 69* (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, New York, **1987**, S. 399–445.
- [51] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- [52] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [53] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [54] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [55] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1345.
- [56] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, B. Goldfuss, P. K. Freeman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337–340; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335.
- [57] M. K. Cyrański, P. v. R. Schleyer, T. M. Krygowski, H. Jiao, G. Hohlneicher, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1657–1665.
- [58] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [59] J. Köhler, S. Lindenmeier, I. Fischer, H. Braunschweig, T. Kupfer, D. Gamon, C.-W. Chiu, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 636–641.
- [60] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1–53.
- [61] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017–3018.
- [62] E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27–32.
- [63] E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 219–225.
- [64] S. K. Mellerup, 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.
- [65] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
- [66] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, S. S. Park, P. v. R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4582–4593.
- [67] A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893.
- [68] A. C. Tsipis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8244.
- [69] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [70] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [71] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [72] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [73] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [74] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [75] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [76] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [77] S. Nees, T. Kupfer, A. Hofmann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18809–18815.
- [78] Die Hinterlegungsnummern 1998824 (1), 1998823 (2) und 1998825 (3) 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: 30. Oktober 2020

Akzeptierte Fassung online: 19. November 2020

Endgültige Fassung online: 21. Dezember 2020