



Kent Academic Repository

Thiess, Torsten, Bélanger-Chabot, Guillaume, Fantuzzi, Felipe, Michel, Maximilian, Ernst, Moritz, Engels, Bernd and Braunschweig, Holger (2020) *Diboran(4)azide als stabile Quelle für kurzlebige Iminoborane*. *Angewandte Chemie*, 132 (36). pp. 15608-15614. ISSN 0044-8249.

Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/98619/> The University of Kent's Academic Repository KAR

The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202003050>

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>).

Borchemie

Diboran(4)azide als stabile Quelle für kurzlebige Iminoborane

Torsten Thies, Guillaume Bélanger-Chabot[†], Felipe Fantuzzi[†], Maximilian Michel, Moritz Ernst, Bernd Engels und Holger Braunschweig*

Abstract: Wir berichten über die ersten isolierbaren, elektronen-präzisen Diborane(4) mit Azidresten: das acyclische 1,2-Diazido-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) und eine Reihe cyclischer 1,4-Diaryl-2,3-diazido-1,4-diaza-2,3-diborane (Aryl = Mesityl, 2,6-Xylyl, 4-Tolyl). Im Gegensatz zu den kürzlich von uns beschriebenen kurzlebigen Diboran(4)aziden, welche sich bereits bei Raumtemperatur spontan zersetzen, erweisen sich die hier dargestellten Moleküle als thermisch äußerst robust. So können diese kontrollierte Pyrolysereaktionen bei Temperaturen weit über 100 °C eingehen, ohne dass es zu deren explosionsartiger Zersetzung kommt. Überraschenderweise konnten in zwei Fällen nach der Pyrolyse komplexe Diazadiboretidine isoliert werden, welche formal die Dimerisierungsprodukte von endo-cyclischen Boryliminoborane darstellen.

Azidoborane sind von großem Interesse, sowohl als synthetische Zwischenstufen, als auch als hochenergetische Materialien.^[1] So sind Mono- und Diazidoborane nützliche Vorstufen für Iminoborane,^[2] welche ihrerseits interessante Reaktivitäten mit organischen Aziden und Organoboraziden zeigen (Abbildung 1). Während freies B(N₃)₃ wahrscheinlich nur in der Gasphase existiert,^[3] ist von diesem eine Reihe an Addukten bekannt.^[1] Auch [B(N₃)₄]⁻ wurde bereits beschrieben.^[1,4] ein energiereiches Anion, welches eine ergiebige Quelle für hochinteressante, stickstoffreiche Salze darstellt.^[5] Die Zersetzung von binären Boraziden kann zudem als Quelle für Bornitride dienen, wodurch Borazide generell

auch für Materialwissenschaften relevant werden.^[3a,b,6] Im Gegensatz zu der gut erforschten Chemie der Azidomonoborane, gibt es unseres Wissens nach keine bekannten Beispiele für die Existenz von elektronenpräzisen Diboran(4)aziden.

Seit langem beschäftigen wir uns mit der Chemie binärer Diboran(4)halogenide und deren Derivaten,^[7] welche sich von wichtigen Substraten für die katalytische Borylierung ableiten.^[8] Der nächste logische Schritt in der systematischen Untersuchung der Diboran(4)-Chemie ist der Übergang von den Halogeniden^[9] zu den verwandten Pseudohalogenidderivaten. Für diese sind bisher nur die Hexakis(pseudohalogenido)diborate(6) (Pseudohalogenid = CN⁻, NCS⁻)^[10] und ein paar gemischte Derivate mit Cyanidgruppen bekannt.^[11] Hier fällt im Besonderen auf, dass bisher in der Literatur keine Diboran(4)azide erwähnt wurden, obwohl diese durch die Gegenwart reaktiver Azidogruppen ein besonders hohes synthetisches Potential mit sich bringen sollten.^[12] So zeigten verwandte Azidsysteme auf Basis des Elements Bor faszinierende Eigenschaften und Reaktivitäten, sowie einen energiereichen Charakter.^[13]

[*] T. Thies, Dr. G. Bélanger-Chabot,^[†] Dr. F. Fantuzzi,^[†] M. Michel, M. Ernst, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie und Institut für nachhaltige Chemie und Katalyse mit Bor als Schlüsselement
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.braunschweiggroup.de>
Dr. G. Bélanger-Chabot^[†]
Département de Chimie, Université Laval
1045 Avenue de la Médecine, Québec G1V 0A6 (Kanada)

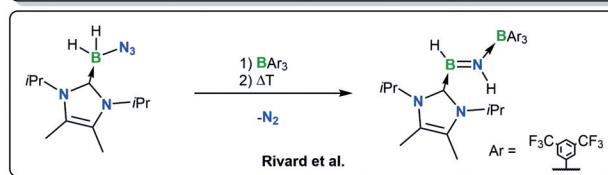
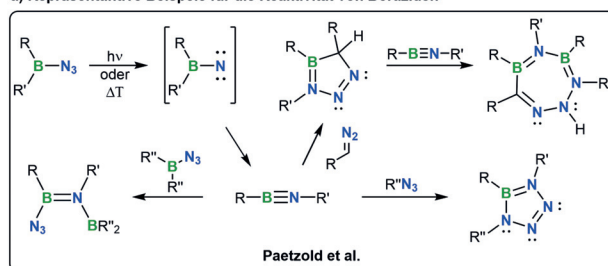
Dr. F. Fantuzzi,^[†] Prof. Dr. B. Engels
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Emil-Fischer-Straße 42, 97074, Würzburg (Deutschland)

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

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202003050> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 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.

a) Repräsentative Beispiele für die Reaktivität von Boraziden



b) Elektronenpräzise Borazide

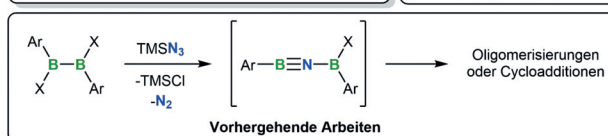
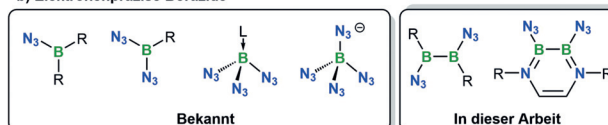
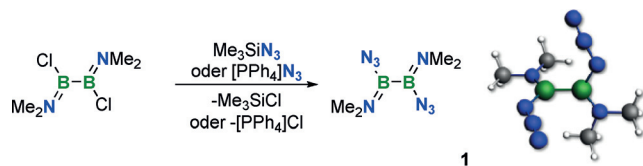


Abbildung 1. a) Repräsentative Beispiele für die Reaktivität von Boraziden. b) Elektronenpräzise Borazide.

Bereits in früheren Arbeiten^[14] haben wir versucht, Azid-substituierte 1,2-Diaryldiborane(4) zu generieren und zu isolieren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieser Verbindungstyp sehr kurzlebig ist und zur spontanen Freisetzung von Stickstoff neigt. Die Folgereaktionen lassen sich hierbei am besten als Oligomerisierungsreaktionen intermediär auftretender, nicht fassbarer borylsubstituierter Iminoborane deuten (Abbildung 1). Bei den Versuchen Diboran(4)azide aus den Tetrahalogenderivaten B_2X_4 ($X = \text{Halogen}$) darzustellen, wurden nur unkontrollierbare Zersetzungsreaktionen beobachtet. Zwar konnten Hinweise auf den Bruch der B-B-Bindung erhalten werden, eine eindeutige Charakterisierung der Produkte gelang jedoch nicht (siehe Hintergrundinformationen). Wir vermuteten daher, dass Diboran(4)azide durch intramolekulare Aktivierung der Azidgruppe zur Bildung kurzlebiger, Nitren-artiger Spezies tendieren,^[14] was bereits bei der Boran-induzierten Zersetzung von Aziden beobachtet wurde.^[13f,g,i]

Eine Möglichkeit derartige intramolekulare Aktivierungsprozesse zu unterbinden, ist die elektronische Absättigung des leeren p-Orbitals am Boratom durch π -Wechselwirkung mit Donorfunktionalitäten wie zum Beispiel mit Aminogruppen. Diese haben sich bereits für die Stabilisierung zahlreicher reaktiver, borhaltiger Struktur motive als äußerst effektiv erwiesen.^[15] So sind die Diborane(4) $B_2(NMe_2)_4$ und $B_2(NMe_2)_2X_2$ deutlich stabiler als der Vorläufer B_2X_4 ($X = \text{Halogen}$). Unsere überraschenden Ergebnisse bei der Kombination von Azidgruppen mit reaktiven Boreinheiten^[13m,n,p,16] haben uns dazu veranlasst, zu untersuchen, ob der stabilisierende Effekt der Aminogruppe ausreichend groß für die Realisierung und Isolierung stabiler Diboran(4)azide ist. Hier berichten wir nun von der Synthese mehrerer Diboran(4)azide. Wir untersuchen auch deren Rolle für die Generierung kurzlebiger Boryliminoborane, die zu beispiellosen Dimeren der Siebenringe führen, die jeweils ein NBNBN-Fragment beinhalten.

Die Umsetzung von 1,2-Dichloro-1,2-bis(dimethylamino)-diboran(4) mit Trimethylsilylazid ($TMSN_3$) in Dichlormethan oder Benzol führt bei Raumtemperatur zur selektiven Bildung einer einzigen Spezies mit einem leicht Hochfeld-verschobenem ^{11}B -NMR-Signal ($\delta(^{11}B) = 34.8$ ppm) (Schema 1). Die neue Verbindung wurde als blassgelbe Flüssigkeit (46 mol%) durch fraktionierte Kondensation isoliert und durch ihr Massenspektrum als 1,2-Diazido-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) **1** identifiziert, was auch durch das einzelne Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum von **1** unterstützt wird. Das IR-Spektrum von **1** weist eine starke Bande bei 2112 cm^{-1} auf, deren Wellenzahl in einem typischen Bereich für kovalente borgebundene Azidgruppen liegt ($\nu_{\text{asym}} N_3$: ca.



Schemata 1. Synthese von Diboran(4)azid **1** (rechts: energetisch niedrigstes Konformer, optimiert auf B3LYP/6-31 + G*-Niveau).

2100 cm^{-1})^[17] und sich zudem mit den berechneten Frequenzen deckt (siehe Hintergrundinformationen). Die Darstellung von **1** ist auch mit $[PPh_4]N_3$ als Azidquelle möglich. Da in diesem Fall kein $[PPh_4]Cl$ ausfällt, scheint die treibende Kraft der Reaktion die höhere Stabilität der B-N₃-Bindung im Vergleich zu der B-Cl-Bindung zu sein.

In Anbetracht der Gegenwart einer reaktiven B-B-Bindung in direkter Nachbarschaft zu Azidgruppen ist **1** in Lösung bei Raumtemperatur überraschend stabil. So wird selbst bei 80°C auch nach mehreren Tagen nur geringfügige Zersetzung beobachtet. Versuche, weitere Azidgruppen durch Substitution der NMe_2 -Gruppen von **1** einzuführen, bleiben erfolglos und waren lediglich mit dessen allmählicher Zersetzung verbunden, vermutlich unter Bruch der B-B-Bindung (die beobachteten Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei ca. 0 ppm sind untypisch für Diborane(4)). Da es sich bei **1** um ein vergleichsweise kleines Molekül mit hohem Stickstoffanteil handelt (ca. 58 w%), besteht prinzipiell die Gefahr explosiven Verhaltens.^[18] Bei vorsichtiger Handhabung wurden jedoch weder Explosionen noch Verpuffungsreaktionen beobachtet; außer in einem geschlossenen Volumen, konnte beim Erhitzen von **1** mit einer Lötpampe eine Verpuffung mit grüner Flamme herbeigeführt werden.

Die Einführung von chelatisierenden Aminofunktionalitäten mit großen organischen Resten könnte durch sterische Überfrachtung zur Bildung von kinetisch sehr stabilen Diboranen(4) führen,^[18] und somit die Synthese und Handhabung nochmals deutlich sicherer gestalten. Dilithiierte 1,4-Diazabutadiene stellen hierfür geeignete Vorstufen dar, die mit Dihalogendiboranen(4) zu 1,4-Diaza-2,3-diborininen umgesetzt werden können,^[19] welche BN-Isostere des Benzols sind und somit einen gewissen Grad an Resonanzstabilisierung aufweisen.^[20] Dieses Strukturmotiv ermöglichte bereits die Isolierung einiger untypischer Diborane(4).^[21] Wie bei der Darstellung von **1** kommt es bei der Umsetzung der 2,3-Dihalogendiazadiborinine^[19e] mit einem Überschuss $TMSN_3$ in Benzol zur quantitativen Bildung der Diazidodiborane(4) **2** (Abbildung 2). Hierbei gelingt die Darstellung von **2a** und **2b** aus den Dibromderivaten bei Raumtemperatur, wohingegen **2c** ohne Anzeichen von Zersetzung nur aus dem Dichlorderivat zugänglich ist. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass der *p*-Tolylsubstituent in **2c** die Peripherie der Borzentren sterisch deutlich weniger stark abschirmt, wodurch nicht-identifizierbare Nebenreaktionen begünstigt werden. Dieses Verhalten wird nicht nur beim Versuch der Darstellung von **2c** aus dem Dibromderivat beobachtet, sondern auch bei der Synthese der Vorstufe selbst. Dieses neigt deutlich stärker zu Nebenreaktionen als sein Dichloranalogon.^[19e]

Im Gegensatz zu **1** zeigt sich in den ^{11}B -NMR-Spektren von **2a-c**, mit Signalen bei 34.0 (**2a**), 33.8 (**2b**) und 33.5 ppm (**2c**), kaum ein Einfluss der Aminosubstituenten auf die chemische Verschiebung der Signale. Wie bei den meisten Diazadiborininen sind die Ringe in **2** annähernd planar (Abbildung 2). Die B-B-Bindungen befinden sich im typischen Bereich für Diborane(4) und Diborane(6).^[7a] Die endocyclischen B-N-Abstände in **2a**, **2b** und **2c** (ca. 1.41 \AA) sind nahezu identisch. Die Azidgruppen liegen annähernd in der $B_2N_2C_2$ -Ebene, was π -Wechselwirkungen zwischen den α -Stickstoffatomen der Azidgruppen mit dem jeweiligen Bor-

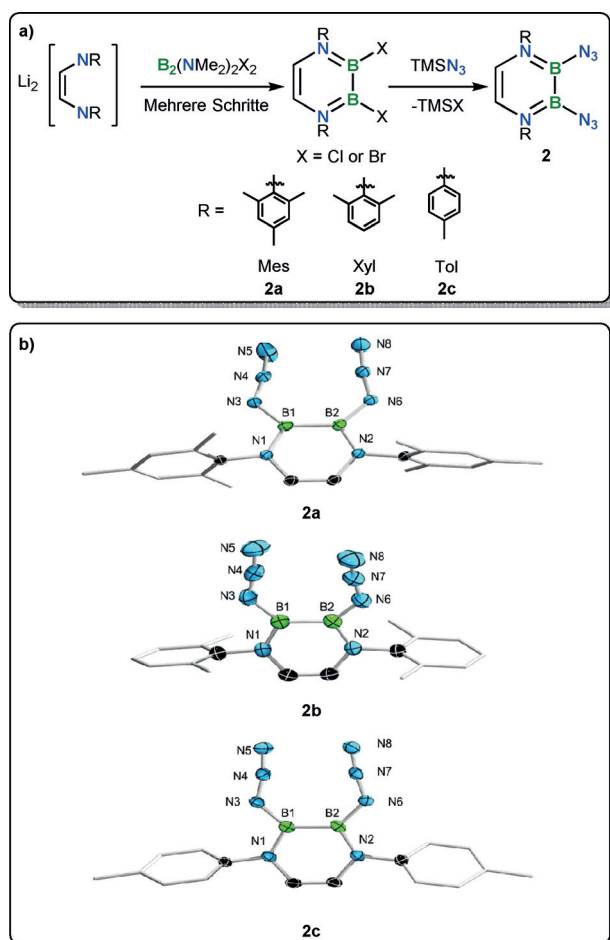


Abbildung 2. a) Synthese von Diboran(4)aziden vom Typ **2**. b) Molekülstrukturen von **2** im Festkörper.^[31] Die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der peripheren Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). **2a**: B1-B2 1.670(4), B1-N1 1.419(3), B2-N2 1.414(3), B1-N3 1.468(4), B2-N6 1.461(3), N3-N4 1.218(3), N4-N5 1.130(4), N6-N7 1.230(3), N7-N8 1.133(3), N3-N4-N5 171.4(3), N6-N7-N8 172.0(3) (nur eines der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit ist dargestellt; siehe Hintergrundinformationen); **2b**: B1-B2 1.676(2), B1-N1 1.413(2), B2-N2 1.415(2) (die Fehlordnung der Azidgruppe in **2b** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; siehe Hintergrundinformationen); **2c**: B1-B2 1.682(4), B1-N1 1.422(4), B2-N2 1.423(4), B1-N3 1.459(4), B1-N6 1.455(4), N3-N4 1.229(4), N4-N5 1.143(4), N6-N7 1.233(3), N7-N8 1.140(4), N3-N4-N5 172.0(3), N6-N7-N8 170.4(3) (nur eines der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit ist dargestellt; siehe Hintergrundinformationen).

atom nahe legt und sich auch in längeren exocyclischen B-N-Bindungen äußert (**2a** B1-N3 1.468(4), B2-N6 1.461(3) Å; **2c** B1-N3 1.459(4), B1-N6 1.455(4) Å). Die Bindungssituation zu und innerhalb der Azidgruppen ist typisch für kovalent gebundene Azide: B-N_{azide} ca. 1.46 Å (aufgrund einer B-N_α π-Wechselwirkung), N_α-N_β 1.22 Å, N_β-N_γ 1.12 Å und eine leicht abgewinkelte N_αN_βN_γ-Anordnung mit einem Bindungswinkel von 172°. ^[17] Die Azidgruppen weisen jeweils aufeinander zu, mit Ausnahme eines der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle des sterisch weniger überfrachteten **2c** (siehe Hintergrundinformationen). Die IR-Spektren von **2a-c**

zeigen jeweils eine starke Bande zwischen 2133 und 2139 cm⁻¹ für die Azidgruppen (mit je einer schlecht aufgelösten Schulter), deren Lage mit den berechneten Frequenzen übereinstimmt (siehe Hintergrundinformationen). Der aromatische Charakter von **2** wird durch NICS-Berechnungen am Beispiel von **2a** belegt (siehe Hintergrundinformationen).

Nach erfolgreicher Synthese einer Auswahl an stabilen Diboran(4)aziden lag es nahe, deren Reaktivität insbesondere im Hinblick auf die Generierung kurzlebiger Nitrene zu untersuchen. Die Pyrolyse von **1** führt nach 24 Stunden zu einer vollständigen Umsetzung, wobei im ¹¹B-NMR-Spektrum als Hauptsignal eine breite Resonanz bei ca. 25 ppm und im ¹H-NMR-Spektrum ein komplexer breiter Signalsatz bei 2.45 ppm beobachtet wird. Die Freisetzung von Distickstoff konnte über das scharfe Signal bei -71 ppm im ¹⁴N-NMR-Spektrum bestätigt werden, welches eindeutig freiem N₂ zuzuordnen ist. Die erhaltenen spektroskopischen Daten weisen auf eine Mischung von Oligomeren hin, deren Zusammensetzung bis dato nicht aufgeklärt werden konnte. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass es sich bei **1** um ein kleines Molekül handelt, welches wahrscheinlich aufgrund seiner geringen Größe relativ ungehindert Oligomerisierungsreaktionen eingehen kann. Diese Tendenz wird hierbei noch durch die Gegenwart zweier direkt benachbarter potentieller Positionen zur Nitren-Generierung verstärkt.

Eine noch geringere Selektivität wird bei der Pyrolyse des sterisch ähnlich ungehinderten **2c** beobachtet. Die Pyrolyse von **1** in Mesitylen verläuft auch unselektiv, benötigt überraschenderweise jedoch 24 Stunden bei Temperaturen von 120 bis 150°C. Dies verdeutlicht die erstaunlich hohe Stabilität von **1**, vor allem in Anbetracht der Befunde vorheriger Versuche zur Realisierung von Diboran(4)aziden.^[14] Die sterisch anspruchsvolleren Diazide **2a** und **2b** sind hingegen deutlich bessere Substrate für selektive Pyrolysereaktionen. Ab einer Temperatur von 150°C (entweder in Reinsubstanz oder als Lösungen in Mesitylen; siehe Hintergrundinformationen) werden die beiden Diazidoboretidine **3a** und **3b** gebildet, deren Identität zweifelsfrei durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt werden konnte (Abbildung 3). Die Bildung von **3a** und **3b** ist auf eine Dimerisierung von intermediär gebildeten, labilen endocyclischen Iminoboranen zurückzuführen, welche zu der seltenen Gruppe der borylierten Iminoborane zählen^[14,22] und die ersten Beispiele für Borylimino(amino)borane sind. Auch wenn Borepine nicht ungewöhnlich sind,^[23] so gibt es nach unserem Wissen keine Siebenringe, die eine NBNBN-Sequenz enthalten. Lediglich verwandte siebengliedrige BN-Heterocyclen wurden in der Literatur beschrieben, welche durch Ringerweiterungsreaktionen von Borolen^[13a,24] oder Carben-Diazidoborinin-Addukten erhalten wurden.^[21d] Das hier beschriebene Strukturmotiv ähnelt zudem in gewisser Weise den sechsgliedrigen cyclischen Iminoboranen von Bettinger et al., welche ebenfalls typische Iminoboranreaktivitäten zeigten (Oligomerisierungsreaktionen, Cylcoadditionen, etc.).^[13]

Die IR-Spektren von **3a** und **3b** zeigen je eine intensive Bande zwischen 2138 und 2141 cm⁻¹ für die jeweils erhaltene gebliebene Azidgruppe, deren Existenz zudem durch die Molekülstrukturen von **3a** und **3b** im Festkörper bestätigt wird. Dieser Befund ist bemerkenswert und unterstreicht die

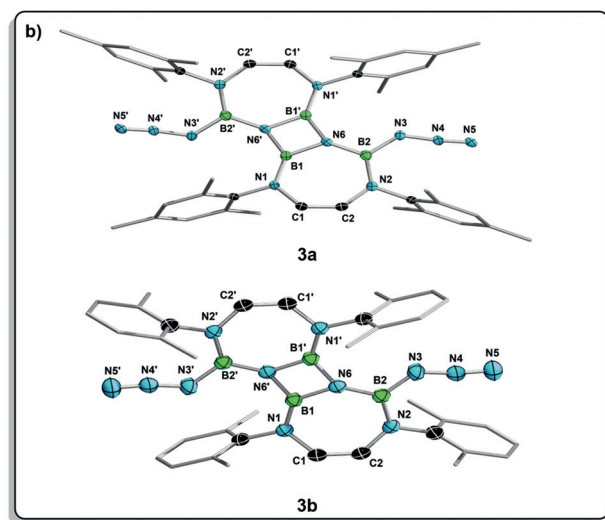
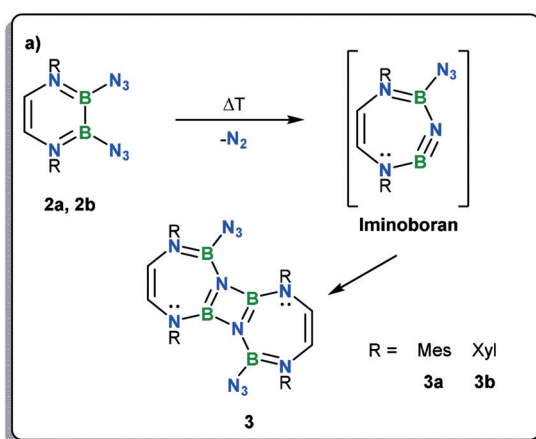


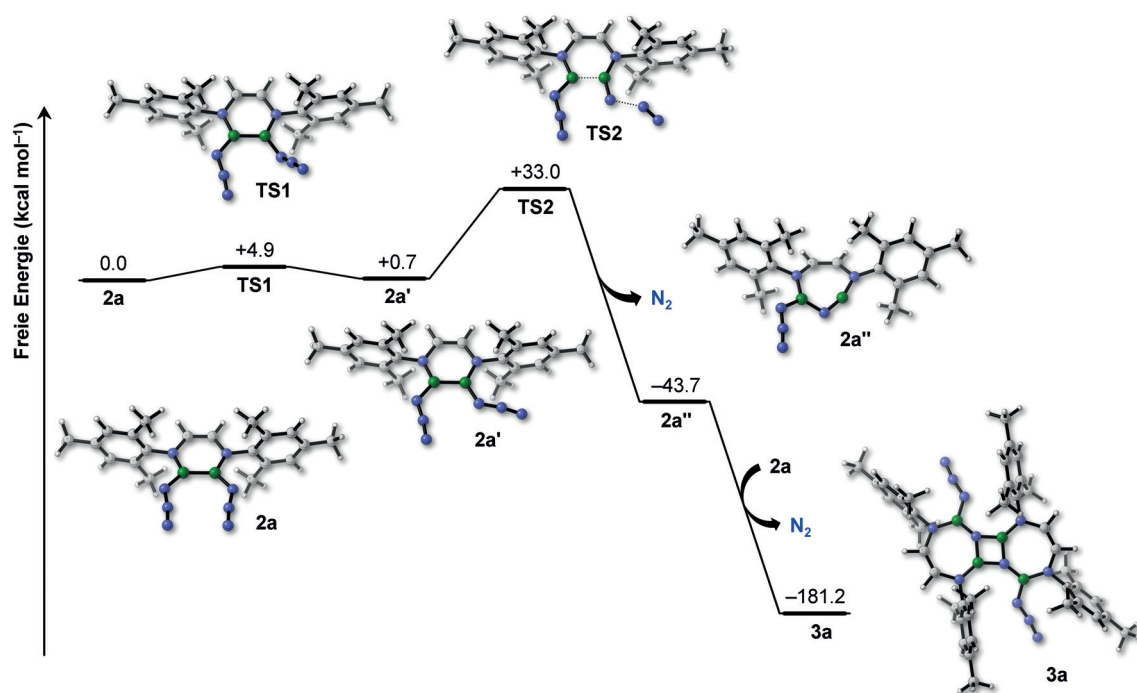
Abbildung 3. a) Pyrolyse von **2b** und **2c** unter Bildung von **3a** und **3b** durch die Dimerisierung kurzlebiger endocyclischer Iminoborane. b) Molekülstrukturen von **3a** und **3b** im Festkörper.^[31] Die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der peripheren Kohlenstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für **3a**: B1-N6 1.469(2), B1-N6' 1.463(2), B1-N1 1.397(2), B2-N6 1.421(2), B2-N2 1.421(2), N6'-B1-N6 96.4(1), B1-N6-B1' 83.6(1). Winkel zwischen der B1-N6-B1' und der B2-N2-C2 Ebene: 21.41°. Winkel zwischen der B1-N6-B1' und der N1-C1-C2 Ebene: 14.26°. Die Fehlordnungen der Azidgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. (siehe Hintergrundinformationen). Für **3b**: B1-N6 1.472(2), B1-N6' 1.462(2), B1-N1 1.399(2), B2-N6 1.423(2), B2-N2 1.423(2), B2-N3 1.457(3), N3-N4 1.212(2), N4-N5 1.125(2), N6'-B1-N6 96.5(1), B1-N6-B1' 83.5(1), N3-N4-N5 171.0(2). Winkel zwischen der B1-N6-B1' und B2-N2-C2 Ebene: 19.54°. Winkel zwischen der B1-N6-B1' und N1-C1-C2 Ebene: 15.22°. **3a** und **3b** liegen auf einem kristallographischen Inversionszentrum und die vollständigen Moleküle werden über Symmetrie generiert.

überraschend hohe Stabilität des Azido(amino)borfrags der Pyrolyseprodukte. Die Diazadiboretidine **3** gehören zu den wenigen strukturell charakterisierten Vertretern dieser Verbindungsklasse.^[2h,j,p,q,r,t,w,x,25] Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen zeigen zudem, dass die Siebenringe in **3a** und **3b** nicht planar sind, was für Cycloheptatrienderivate auch zu erwarten ist. Die B-N-Bindungen liegen in **3a** und **3b** in ähnlichen Bereichen von 1.397(2) bis 1.469(2) Å (**3a**) bzw. 1.399(2) bis 1.472(2) Å (**3b**), wobei die B1-

N1-Bindungen jeweils die kleinsten Abstände aufweisen. Die zentralen Diazadiboretidinringe sind in beiden Verbindungen im Wesentlichen planar.

Bei den Produkten **3a** und **3b** handelt es sich formal um Dimere kurzlebiger, siebengliedriger cyclischer Iminoborane, die eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu den Produkten der Photolyse von Arylaziden (was zu kurzlebigen Nitrenen und letztendlich Azepinen führt) in Gegenwart von Nucleophilen aufweisen.^[26] Unsere kürzlich berichteten Versuche zur Darstellung von Diboran(4)aziden zeigten, dass einige dieser Moleküle zur spontanen Freisetzung von Distickstoff neigen. Hierdurch konnten typische Nitren-Reaktivitäten ermöglicht werden, ohne dass ein Nitrenintermediat direkt beobachtet wurde.^[14] Aus diesem Grund haben wir mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen versucht, den genauen Reaktionsmechanismus der Bildung von **3a** und **3b** aufzuklären.

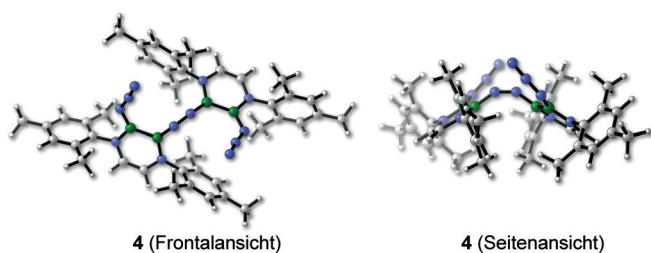
Es wurden sowohl Berechnungen auf DFT-Niveau (B3LYP(D3)/6-311++G**//SMD(Mesitylene)//B3LYP/6-31+G*),^[27] als auch CASSCF^[28] und NEVPT2^[29]-Berechnungen auf hohem Level durchgeführt. Demnach ist der Triplettzustand für ein Diboran-substituiertes Nitren um 8.8 kcal mol⁻¹ stabiler als der biradikale Singulettzustand (NEVPT2/cc-pVDZ//B3LYP/6-31+G*).^[30] Interessanterweise hat sich gezeigt, dass der Singulettzustand einen signifikanten biradikalischen Charakter besitzt, was sowohl aus den DFT-, als auch den CASSCF/NEVPT2-Rechnungen hervorgeht (siehe Hintergrundinformationen). Wir haben zwei verschiedene Reaktionspfade zur Bildung von **3** am Beispiel von **3a** untersucht. Während einer dieser Pfade ein freies Nitren als Intermediat beinhaltet (siehe Hintergrundinformationen), verläuft die Freisetzung von Distickstoff aus der Azidgruppe beim zweiten Pfad ohne direkte Bildung und Beteiligung einer intermediären Nitrenspezies (Schema 2). Hierbei scheint die Freisetzung von Distickstoff den limitierenden Schritt für beide möglichen Reaktionspfade darzustellen, wobei der „Nitren-freie“ Reaktionspfad energetisch um 9 kcal mol⁻¹ günstiger ist (Aktivierungsbarrieren: Pfad mit Nitrenzwischenstufe: 42 kcal mol⁻¹; Nitren-freier Pfad: 33 kcal mol⁻¹). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Bildung von **3** nicht über eine diskrete Nitrenspezies stattfindet, sondern die Freisetzung von Distickstoff und die Insertion des Nitren-artigen Stickstoffatoms in die B-B-Bindung konzertiert verlaufen (Schema 2). Der vollständige Nitren-freie Reaktionspfad ist in Schema 2 dargestellt. Durch die Rotation einer Azideinheit um die B-N-Bindung, mit einer geringen Barriere von 4.9 kcal mol⁻¹ (**TS1**), kommt es zunächst zu einer *cis-trans*-Isomerisierung der B₂(N₃)₂-Einheit und Bildung von **2a'**. Die anschließende Eliminierung von Distickstoff verläuft über den Übergangszustand **TS2**. Die Freisetzung von Distickstoff und die Insertion des Stickstoffatoms in die B-B-Bindung verlaufen konzertiert, mit einer Aktivierungsbarriere von 33 kcal mol⁻¹ und führen zu Iminoboran **2a''**. Dieser Befund deckt sich qualitativ mit den hohen Reaktionstemperaturen, die für die Bildung von **3a** und **3b** nötig sind (150°C und höher). Im letzten Schritt findet die sehr exergonische Dimerisierung des kurzlebigen Iminoborans **2a''** unter Bildung von **3a** statt. Auch wenn das Triplett-Nitren für die in dieser Studie gezeigte Reaktivität nur eine geringe Rolle spielen sollte, so zeigen unsere Berechnungen auch,



Schema 2. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **3a** (B3LYP(D3)/6-311 + G** + SMD(Mesitylen)).

dass solche Nitrendiboranintermediate durch Rekombinationen zu faszinierenden Verbindungen führen könnten, wie dies am Beispiel des azoverbrückten Bis(diazadiborin) **4** gezeigt ist (Schema 3).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir die ersten Diboran(4)azide darstellen konnten. Zusammen mit unserer kürzlich veröffentlichten Arbeit^[14] deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Zersetzung dieser Spezies am wahrscheinlichsten über eine Nitren-artige Zwischenstufe und deren Insertion in die B-B-Bindung unter Bildung von kurzlebigen Iminoboranen verläuft. Die Tatsache, dass die Zersetzung von **1** und **2** Temperaturen weit über 100 °C voraussetzt, bestätigt unsere Annahme, dass durch elektronische Absättigung der Borzentren in den Diboran(4)aziden durch Aminosubstituenten deren Stabilität signifikant erhöht werden kann. Die in dieser Arbeit gezeigten Diazide sind sogar so stabil, dass eine kontrollierte Pyrolyse der sterisch überfrachteten Derivate möglich ist, d. h. ohne explosionsartige Zersetzungsreaktionen. Dies führt zur Bildung von kurzlebigen endocyclischen Boryliminoboranen, die zu komplexen polycyclischen BN-Diazidodiboranen dimerisie-



Schema 3. Hypothetisches, Azo-verbrücktes Bis(diazadiborin) **4**. Berechnet auf B3LYP/6-31 + G* Niveau.

ren. Die isolierten Diboran(4)azide leisten nicht nur einen wichtigen Beitrag zur Chemie der Diborane(4) allgemein, sondern könnten auch als wichtige Bausteine zur Einführung von B-B-Einheiten in Moleküle dienen, die über Azid vermittelte Reaktionen zugänglich sind. Hier seien Ringerweiterungsreaktionen und Cycloadditionen als Beispiele genannt. Die hohe Stabilität von **1** garantiert zudem weitere Arbeiten an hochenergetischen Materialien auf Basis von Diboran(4)aziden. Weiterhin sind Azide praktische Vorstufen für Metal- und Nichtmetallnitride. Wir konnten hier zeigen, dass einige Diboran(4)azide äußerst selektive Pyrolysereaktionen eingehen, und die erhaltenen Produkte trotz der hohen Reaktionstemperaturen sogar weiterhin stabile Azidfunktionalitäten tragen. Die Gegenwart einer elektronenpräzisen Bor-Bor-Bindung in den Vorstufen könnte die Herangehensweise bei der Synthese von Materialien, wie z. B. Bornitriden beeinflussen. Diboran(4)azide könnten daher als Modellverbindungen, für Vorstufen zu neuartigen kohlenwasserstoffreichen Borazidanaloga, dienen.^[6]

Experimenteller Teil

Achtung! Die Verbindungen in dieser Studie tragen energiereiche Azidgruppen und können daher explosives Verhalten aufweisen. Auch wenn es im Rahmen dieser Studie zu keinen unerwarteten Verpuffungen oder Detonationen gekommen ist, sollten die hier beschriebenen Verbindungen als potentiell explosiv angesehen werden und daher nur in geringen Mengen (< mmol) und unter Verwendung geeigneter Schutzausrüstung (Gesichtsschutz, dicke Lederhandschuhe und -jacke, Gehörschutz) gehandhabt werden. Die Pyrolyse von Reinsubstanzen sollte so weit wie möglich vermieden und ansonsten nur in geringer Ansatzgröße unter Verwendung einer Sprengschuttscheibe durchgeführt werden (siehe Hintergrundinformationen).

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. G.-B.C. würdigt die Alexander von Humboldt-Stiftung (AvH) für ein Postdoktorandenstipendium. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der AvH für das Capes-Humboldt Post-doktorandenstipendium.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Azide · Bornitride · Diazadiboretidine · Diborane(4) · Nitrene

- [1] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334–1340.
- [2] a) T. Mennekes, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1175–1177; b) H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4822–4825; c) P. I. Paetzold, G. Stohr, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2874–2880; d) P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825; e) P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531–1539; f) K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1696–1701; g) H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964; h) P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1089–1102; i) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069–1075; j) P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216; k) K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 61–68; l) P. Paetzold, E. Eleftheriadis, R. Minkwitz, V. Wölfel, R. Gleiter, P. Bischof, G. Friedrich, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 61–66; m) B. Thiele, P. Schreyer, U. Englert, P. Paetzold, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2209–2216; n) J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559–1563; o) B. Kröckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866–868; p) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827; q) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069–1075; r) G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2418–2428; s) P. Paetzold, in *Advances in Inorganic Chemistry*, Bd. 31 (Hrsg.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, San Diego, **1987**, S. 123–170; t) P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 839–845; u) P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195–205; v) P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059–1060; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; w) F. Meyer, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2025–2026; x) S. Luckert, E. Eversheim, M. Müller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1029–1035; y) E. Bulak, T. Varnal, P. Paetzold, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 3–5; z) S. Luckert, E. Eversheim, U. Englert, T. Wagner, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1815–1823.
- [3] a) R. L. Mulinax, G. S. Okin, R. D. Coombe, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6294–6300; b) I. A. Al-Jihad, B. Liu, C. J. Linnen, J. V. Gilbert, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6220–6226; c) F. Liu, X. Zeng, J. Zhang, L. Meng, S. Zheng, M. Ge, D. Wang, D. Kam Wah Mok, F.-t. Chau, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 213–216; d) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. B* **1954**, *9*, 497.
- [4] W. Fraenk, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 621.
- [5] R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4919–4924; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5027–5032.
- [6] R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1990–1991.
- [7] a) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14270–14274; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14408–14412; b) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267; c) L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, M. Thaler, A. Deißberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612–8622.
- [8] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [9] a) M. E. Peach, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 180–182; b) W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3225–3229; c) T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266; d) G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298; e) A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573–3574; f) W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231–234.
- [10] a) W. Preetz, B. Steuer, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 551; b) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitcheougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411–11416.
- [11] S. C. Malhotra, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 862–865.
- [12] S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides. Syntheses and Applications.*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [13] a) R. L. Melen, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8674–8683; b) R. L. Melen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4795–4798; c) C. M. Mömning, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7556–7564; d) A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4288–4290; e) A. Stute, L. Heletta, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739–11741; f) A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2337–2343; g) K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540–6544; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6610–6615; h) E. Merling, V. Lamm, S. J. Geib, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2690–2693; i) A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10812–10816; j) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9534–9537; k) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5478–5483; l) H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3568–3572; m) H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861; n) H. Braunschweig, M. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006–8013; o) S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D.

- Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11724–11726; p) F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 338–342; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 344–348.
- [14] D. Prieschl, G. Belanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1065–1076.
- [15] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [16] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6347–6351; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6445–6449.
- [17] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4283–4286.
- [18] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056–2075.
- [19] a) H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 129–145; b) M. A. M. Alibadi, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. H. Charmant, M. F. Haddow, L. MacKay, S. M. Mansell, J. E. McGrady, N. C. Norman, A. Roffey, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2009**, 5348–5354; c) H. C. Söyleyici, S. Uyanik, R. Sevinçek, E. Fırncı, B. Bursalı, O. Burgaz, M. Aygün, Y. Şahin, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 61, 214–216; d) C. J. Carmalt, W. Clegg, A. H. Cowley, F. J. Lawlor, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, O. J. Sandoval, A. J. Scott, *Polyhedron* **1997**, 16, 2325–2328; e) H. Braunschweig, T. Thiess, T. Kupfer, M. Ernst, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 2967–2972.
- [20] J. E. Del Bene, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2239–2247.
- [21] a) X. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2140–2147; b) X. Xie, C. J. Adams, M. A. M. Al-Ibadi, J. E. McGrady, N. C. Norman, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10364–10366; c) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, K. Radacki, T. Thiess, A. Turkin, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2179–2184; d) T. Thiess, S. K. Møllerup, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 13572–13578.
- [22] a) K. Dehnicke, V. Fernández, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 488–492; b) H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3020–3031.
- [23] a) M. Noltemeyer, F. Pauer, D. Bromm, A. Møller, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1981–1982; b) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1065–1066; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1112–1113; c) B. Deobald, J. Hauss, H. Pritzkow, D. Steiner, A. Berndt, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 205–210; d) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6108–6111; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6224–6227; e) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, 29, 5132–5139; f) H. Amarne, C. Baik, R.-Y. Wang, S. Wang, *Organometallics* **2011**, 30, 665–668; g) D. R. Levine, A. Caruso, M. A. Siegler, J. D. Tovar, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6256–6258; h) H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, 32, 6353–6359; i) A. Iida, S. Saito, T. Sasamori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3760–3764; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3848–3852.
- [24] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9985–9991.
- [25] a) H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 2342–2349; b) H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4716–4724; c) E. v. Steuber, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Møller, *Organometallics* **2000**, 19, 5083–5091; d) C. Matthes, U. Klingebiel, S. Deuerlein, H. Ott, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2402–2410.
- [26] a) B. Iddon, O. Meth-Cohn, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, P. T. Gallagher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 900–917; *Angew. Chem.* **1979**, 91, 965–982; b) G. Smolinsky, E. Wasserman, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3220–3221.
- [27] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627; e) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654; f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294–301; g) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104; h) A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378–6396.
- [28] B. O. Roos, in *Advances in Chemical Physics*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **1987**, pp. 399–445.
- [29] a) C. Angeli, R. Cimiraaglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 10252–10264; b) C. Angeli, R. Cimiraaglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 350, 297–305; c) C. Angeli, R. Cimiraaglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9138–9153.
- [30] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.
- [31] 1984944, 1984945, 1984946, 1984947 und 1984948 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Manuskript erhalten: 28. Februar 2020
 Veränderte Fassung erhalten: 6. April 2020
 Akzeptierte Fassung online: 8. April 2020
 Endgültige Fassung online: 28. Mai 2020