

Die Strukturchemie der 2-Chalkogeno-1,3,4,5-tetraisopropylimidazoline

The Structural Chemistry of the 2-Chalcogeno-1,3,4,5-tetraisopropylimidazolines

Martin Göhner^a, Florian Herrmann^a, Klaus Eichele^a, Holger F. Bettinger^b,
Markus Ströbele^a und Norbert Kuhn^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076
Tübingen, Germany

^b Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076
Tübingen, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **2014**, 69b, 1384–1394 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4189

Received August 13, 2014

Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

1,3,4,5-Tetraisopropyl-2-thioimidazoline (**6b**) was prepared by condensation of *N,N'*-diisopropylthiourea and isobutyroin. 1,3,4,5-Tetraisopropyl-2-oxoimidazoline (**6a**), 1,3,4,5-tetraisopropyl-2-selenoimidazoline (**6c**) and 1,3,4,5-tetraisopropyl-2-telluroimidazoline (**6d**) were obtained from 2,3-dihydro-1,3,4,5-tetraisopropylimidazol-2-ylidene and dinitrogen oxide or selenium and tellurium, respectively. The crystal structure analyses revealed the presence of the **A**-type rotamer for **6a** while for **6c** a paddlewheel-like orientation of the isopropyl substituents was found (**I** type). In crystals of **6b**, both **A**- and **E**-type molecules are present while in solution at room temperature the **I**-type rotamer is detected. A dynamic ¹H and ¹³C{¹H} NMR study of **6b** in the range of 185.5 to 423.3 K revealed a temperature-dependent rotation of the isopropyl substituents ($\Delta H^\ddagger = 15.7(9)$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = -5(3)$ cal K⁻¹ mol⁻¹, $\Delta G^\ddagger = 17.2(9)$ kcal mol⁻¹) with **I** as the rotamer of lowest energy. This result is confirmed by MO calculations which indicate **A** and **C** being the next stable rotamers. The barrier of rotation of the isopropyl substituents about the C–N bond from **I** to **C** (B3LYP $\Delta H^\ddagger = 13.7$ kcal mol⁻¹, $\Delta G^\ddagger = 15.4$ kcal mol⁻¹) is slightly lower than that about the C–C bond from **I** to **G**.

Key words: Heterocycles, Synthesis, Crystal Structures, NMR, MO Calculations

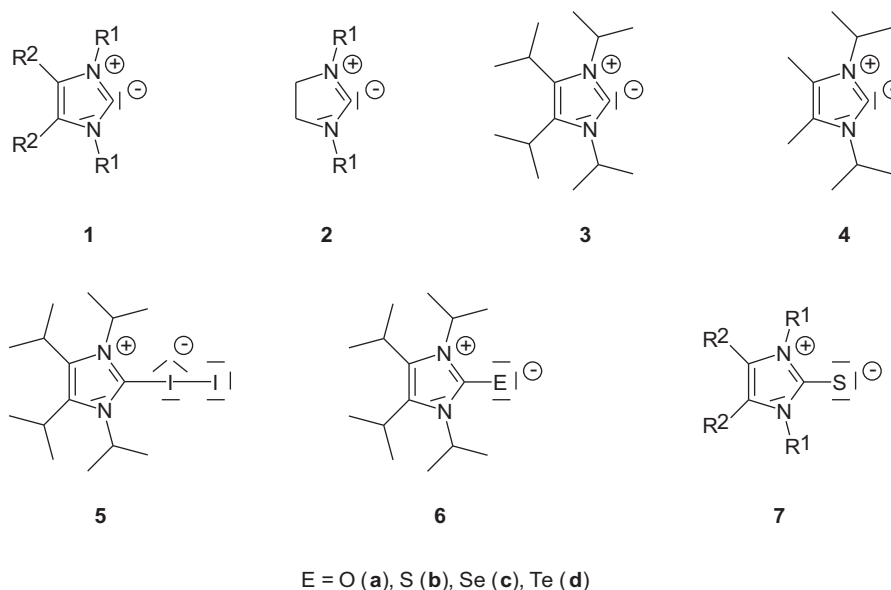
Einleitung

2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene (**1**) [1–3] weisen als isolierbare Singulett-Carbene stark nukleophile Eigenschaften auf [4–11]. Ihre Stabilisierung verdanken sie dem Zusammenwirken sterischer und elektronischer Effekte. Während die elektronegativen Stickstoffatome zur Absenkung der Orbitalenergien des Carbenkohlenstoffs beitragen, schließt die π -Wechselwirkung ihrer freien Elektronenpaare die Elektronenlücke des Sextetts. Demgegenüber kann die hierdurch zustande kommende Heteroaromatizität, belegt durch die Existenz der Tetrahydroimidazol-2-ylidene **2**, als nicht essentiell eingestuft werden.

Im Gegensatz zur auf thermodynamischen Effekten beruhenden elektronischen Stabilisierung bewirkt die sterische Abschirmung des Carbenzentrums in **1** durch raumerfüllende Substituenten in 1,3-Stellung

eine kinetische Stabilisierung. Erst kürzlich konnten wir zeigen, dass auch sterisch anspruchsvolle Substituenten in 4,5-Stellung hierzu einen Beitrag leisten. Im Carben **3** bewirken die Isopropylsubstituenten in 4,5-Stellung, gegenüber der weniger belasteten Verbindung **4**, eine deutliche Herabsetzung der Reaktivität [12]. Ein Vergleich der Verbindung **3** mit dem zugehörigen Diiodaddukt **5** [13] zeigt hinsichtlich der Strukturen einen deutlichen Unterschied in der relativen Orientierung der vier Isopropylgruppen, der auch in den NMR-Spektren zum Ausdruck kommt.

Zur Klärung des Sachverhalts haben wir die vier 2-Chalkogeno-1,3,4,5-tetraisopropylimidazoline **6a–d** (E = O, S, Se, Te, Schema 1) hergestellt und hinsichtlich ihrer Strukturen im festen Zustand und in Lösung untersucht. Nachfolgend berichten wir über unsere Ergebnisse.



Schema 1.

Ergebnisse

Synthese und Kristallstrukturen der 2-Chalkogeno-1,3,4,5-tetraisopropylimidazoline **6a–d** (E = O, S, Se, Te)

Zur Synthese des Thions **6b**, das seinerseits als Ausgangssubstanz für die Darstellung der weiteren hier behandelten Verbindungen diente, konnten wir mit der zyklisierenden Kondensation des zugehörigen 1,3-Diisopropyl-2-thioharnstoffs mit 2,5-Dimethyl-4-hydroxyhexan-3-on (Isobutyroin) auf ein bereits beim Aufbau anderer Thione verwendetes Prinzip zurückgreifen [3]. Die sterische Überfrachtung der Edukte erforderte den Einsatz langer Reaktionszeiten und führte zu vergleichsweise mäßigen Ausbeuten.

Über die Entschwefelung von **6b** zum Carben **3** haben wir bereits an anderer Stelle berichtet [12]. Die Überführung von **3** in die Chalkogenone **6a**, **6c** und **6d** gelingt analog zu Literaturvorgaben [14–16] problemlos durch Umsetzung mit Lachgas bzw. Selen oder Tellur. Der Harnstoff **6a** ist auch durch Reaktion von **6b** mit Wasserstoffperoxid zugänglich.

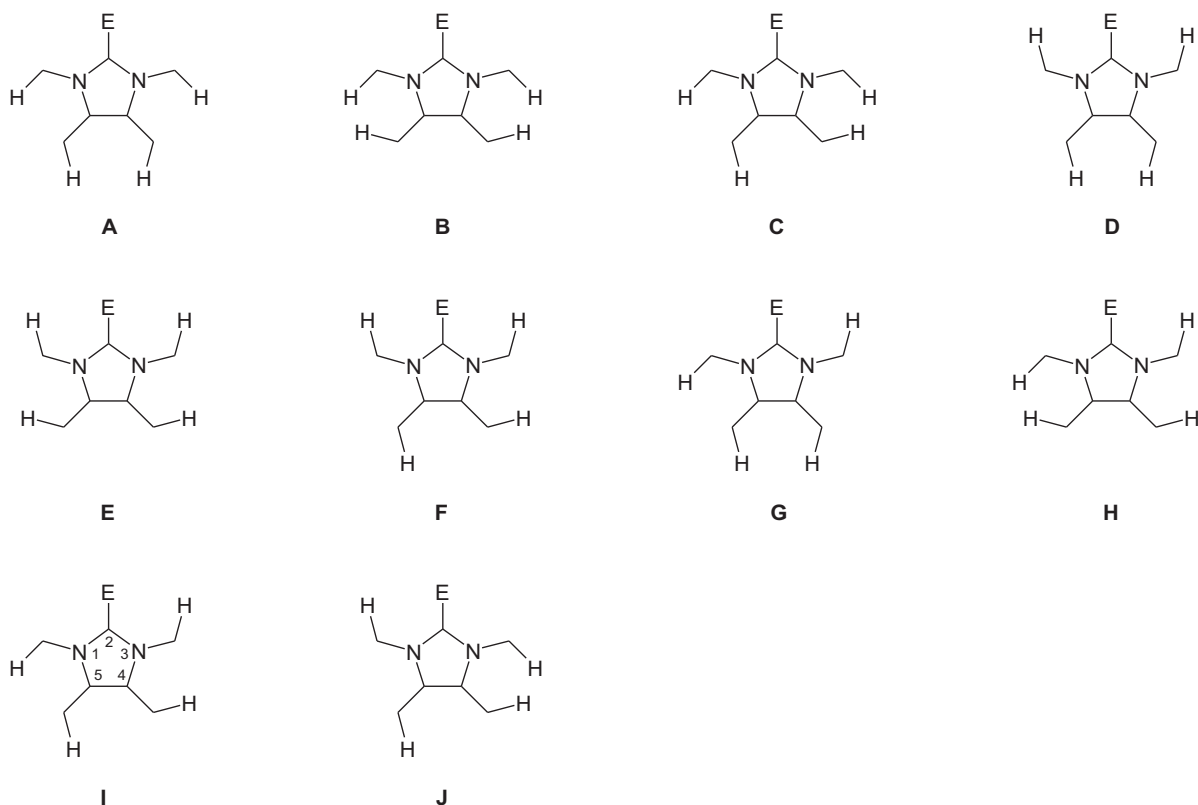
Offenkundig steht die Orientierung der Isopropylsubstituenten in Zusammenhang mit den Eigenschaften des Substituenten E. Schema 2 zeigt die möglichen Konformeren. Wir haben deshalb die

Kristallstrukturen einiger Tetraisopropylimidazoline bestimmt (Tabelle 1).

Die sterische Überfrachtung des 1,3,4,5-Tetraisopropylimidazol-Gerüsts lässt eine einheitliche relative Anordnung der Substituenten erwarten. Tatsächlich gehören die strukturell charakterisierten Moleküle **3** und **5** hinsichtlich der Orientierung der Isopropylgruppen unterschiedlichen Strukturtypen an. Während im Carben die Methylgruppen der stickstoffständigen Isopropylsubstituenten erwartungsgemäß in Richtung auf das Carbenzentrum orientiert sind (Strukturtyp A) [12], weichen die Methylgruppen im Diiodaddukt einander in Form einer zahnradähnlichen Anordnung aus (Strukturtyp I) [13].

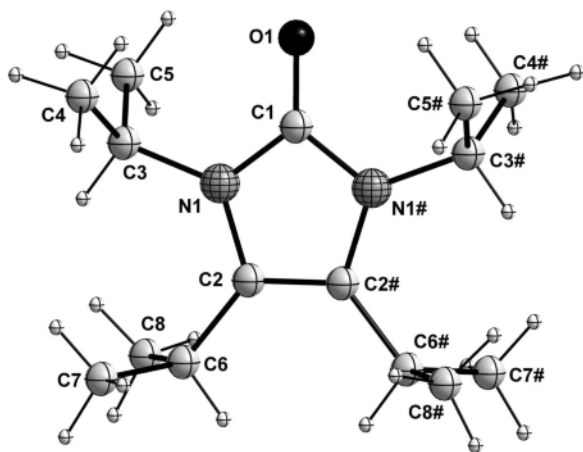
Die Derivate der leichteren Chalkogene, **6a** und **6b**, kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Der Harnstoff **6a** gehört dem Strukturtyp A an, während die Isopropyl-Substituenten im Thioharnstoff **6b** zu ca. 30 Prozent „entgegengesetzt“ orientiert sind; dieser Befund wird durch das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum bestätigt. Hierdurch lässt sich **6b** den Strukturtypen A und E zuordnen (Tabelle 2, Abb. 1, 2). Die sterische Interaktion bewirkt eine Verdrillung der Isopropyl-Substituenten unter Herabsetzung der idealen Molekülsymmetrie von C_{2v} nach C_2 .

Hingegen lässt sich **6c**, das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert, dem Strukturtyp I



Schema 2.

zuordnen (Tabelle 3, Abb. 3). Auch hier führt die Verdrillung der Isopropyl-Substituenten zur Symmetrierniedrigung, hier von C_s nach C_1 .

Abbildung 1. Ansicht des Moleküls von $C_{15}H_{28}N_2O$ (**6a**) im Kristall.

Sämtliche Chalkogenoharnstoffe **6** liegen im Kristall als chirale Moleküle vor und bilden Razemate.

Die in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Bindungslängen und -winkel sind unauffällig. Dies gilt auch für die Bindungen C–E bei der Gegenüberstellung mit Vergleichssubstanzen. Ein Vergleich der Strukturen der Thione **7** ($R^1 = i\text{-Pr}$, $R^2 = \text{Me}$; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = i\text{-Pr}$ [17, 18]) mit **6b** zeigt jedoch den Einfluss der sterischen Überfrachtung im Bereich der die Anbindung der Isopropylgruppen abbildenden Bindungswinkel.

NMR-Daten der 2-Chalkogeno-1,3,4,5-tetraisopropylimidazoline **6a–d**

Auch die chemischen Verschiebungen der hier beschriebenen Verbindungen liegen im Erwartungsbereich. Entsprechend der Punktgruppensymmetrie des C_3N_2 -Rings weisen die Tetraisopropyl-Derivate, bei im Sinne der NMR-Zeitskala schneller Rotation um die mit dem Ring verknüpfenden Bindungen, C_{2v} -

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung der Verbindungen **6a–6c**.

	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O (6a)	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ S (6b)	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ Se (6c)
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	252.39	268.45	315.35
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter			
<i>a</i> [pm]	1755.9(2)	1723.0(3)	634.4(1)
<i>b</i> [pm]	801.1(2)	857.9(1)	1849.3(2)
<i>c</i> [pm]	1119.6(1)	1149.4(2)	1470.0(2)
β [°]	106.99(1)	107.75(2)	107.64(2)
Volumen der EZ [$\times 10^6$ pm ³]	1506.2(4)	1618.1(4)	1643.5(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]	1.11	1.10	1.28
Abs.-koeffizient μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.1	0.2	2.3
Kristallgrösse [mm ³]	0.3 \times 0.2 \times 0.2	0.4 \times 0.4 \times 0.3	0.4 \times 0.4 \times 0.3
θ -Bereich [°]	2.43 – 24.91	2.48 – 24.98	3.37 – 25.04
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-9 \leq k \leq 9$ $-12 \leq l \leq 13$	$-20 \leq h \leq 19$ $0 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 13$	$-7 \leq h \leq 7$ $-21 \leq k \leq 21$ $-17 \leq l \leq 17$
Zahl der gemessenen Reflexe	7274	1409	8563
Zahl der unabhängigen Reflexe	1272	1409	1867
<i>R</i> _{int}	0.0331	–	0.0554
Freie Parameter	139	102	179
<i>F</i> (000) [<i>e</i>]	560	592	664
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.973	0.908	0.939
<i>R</i> 1 [für Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0337	0.0615	0.0344
<i>wR</i> 2 [für Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0874	0.1660	0.0811
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0.0427	0.0839	0.0488
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0903	0.1770	0.0849
Restelektronendichte [<i>e</i> $\times 10^{-6}$ pm ⁻³]	0.17/–0.11	0.46/–0.35	0.30/–0.22
Messtemperatur [K]	220(2)	225(2)	230(2)
CCDC Nummer	1005253	1005345	1005242
Diffraktometer	Stoe IPDS I, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator		
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (6c)		
Strukturlösung/-verfeinerung	SHELXS-97/SHELXL-97		

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **6a** und **6b**^a.

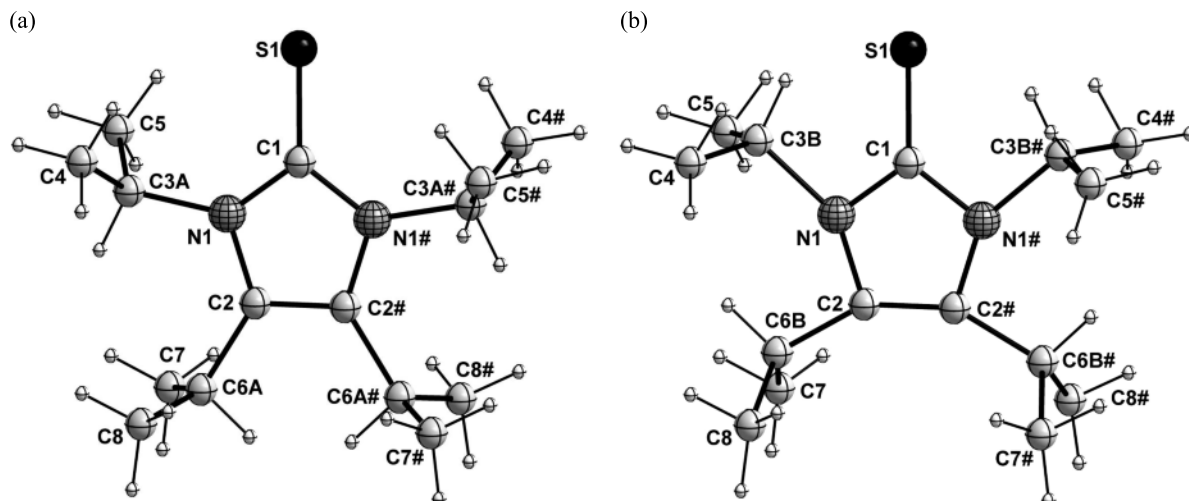
	6a	6b (A)	6b(E)
C(1)–N(1)	137.2(1)	135.5(3)	
N(1)–C(2)	140.3(2)	137.8(3)	
C(2)–C(2)#1	135.1(2)	133.7(5)	
N(1)–C(3)	147.3(2)	148.9(5)	
C(2)–C(6)	150.2(2)	154.5(5)	
C(1)–E ^b	123.3(2)	168.2(4)	
N(1)–C(1)–N(1)#1	105.6(1)	105.9(3)	
C(1)–N(1)–C(2)	109.9(1)	109.6(2)	
N(1)–C(2)–C(2)#1	107.3(1)	107.4(1)	
C(1)–N(1)–C(3A)	121.9(1)	132.0(4)	–
N(1)–C(2)–C(6A)	123.9(1)	130.9(4)	–
C(1)–N(1)–C(3B)	–	–	101.8(7)
N(1)–C(2)–C(6B)	–	–	102.9(8)

^a Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $-x + 1, y, -z + 3/2$; ^b E = O(1) (**6a**), S(1) (**6b**).

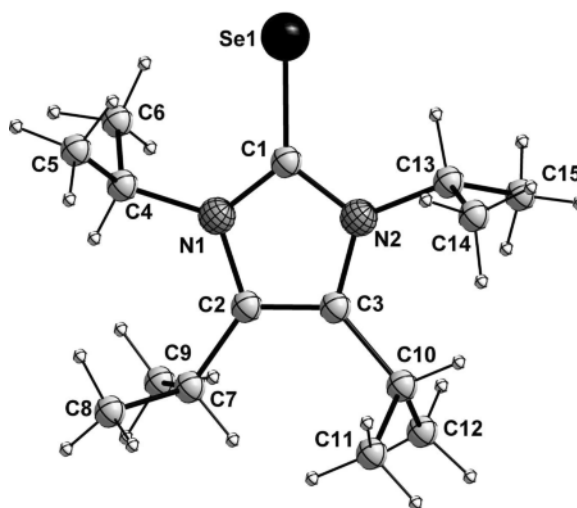
Symmetrie auf; somit sind die Atome der Isopropylsubstituenten paarweise chemisch äquivalent. Dies gälte auch bei eingefrorener Rotation für die Strukturtypen **A**, **B**, **D** und **E** (Typ α). Tatsächlich zeigen die NMR-Spektren der Verbindungen **6a** dieses Signalmuster (Tabellen 4 und 5).

Für die Verbindungen **6b–d** hingegen wird für jede Isopropylgruppe ein eigener Signalsatz beobachtet, der ihre chemische Nichtäquivalenz anzeigt (Tabellen 4 und 5). Dies entspricht der Symmetrie C_s der Strukturtypen **C** und **F–J** (Typ β) unter Annahme einer bei Raumtemperatur im Sinne der NMR-Zeitskala gehinderten Rotation.

Zum Nachweis eines dynamischen Prozesses haben wir vom Imidazolinthion **6b** temperaturabhängige NMR-Messungen durchgeführt. Hierbei lassen sich

Abbildung 2. Ansicht der Moleküle von $C_{15}H_{28}N_2S$ (**6b**), Rotamere A (a) und E (b), im Kristall.Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung **6c**.

C(1)–N(2)	135.6(5)
N(2)–C(3)	139.2(5)
C(3)–C(2)	135.0(5)
C(2)–N(1)	139.9(5)
N(1)–C(1)	135.5(5)
N(2)–C(13)	147.9(3)
C(3)–C(10)	150.8(5)
C(2)–C(7)	151.6(5)
N(1)–C(4)	147.4(5)
C(1)–Se	184.9(4)
N(1)–C(1)–N(2)	105.9(3)
C(1)–N(2)–C(3)	110.5(3)
N(2)–C(3)–C(2)	106.7(3)
C(3)–C(2)–N(1)	107.2(3)
C(2)–N(1)–C(1)	109.8(3)
Se–C(1)–N(2)	125.9(3)
C(13)–N(2)–C(3)	121.6(3)
C(10)–C(3)–C(2)	122.4(3)
C(7)–C(2)–N(1)	127.4(4)
C(4)–N(1)–C(1)	124.8(3)

Abbildung 3. Ansicht des Moleküls von $C_{15}H_{28}N_2Se$ (**6c**) im Kristall.

folgende Belege zur Annahme des Strukturtyps **I** als die in Lösung bei Raumtemperatur vorliegende Konformation anführen:

Die Zahl der in 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren beobachteten Methylgruppen weist auf Typ β hin; die Konnektivität der CH- und CH_3 -Gruppen ergibt sich aus 1H -2D-COSY-NMR Experimenten, während die Position der Isopropylgruppen am Ring mittels 1H -, ^{13}C -HSQC- und HMBC-NMR-Experimenten ermit-

telt werden kann, erweitert durch 1H -2D-NOESY Experimente bei 185.5 K (in CD_2Cl_2). Letzteres Experiment ermöglicht auch die Identifizierung des Peaks bei 6.39 ppm (Tabelle 4) als die der C=S Bindung zugewandte Stickstoff-ständige CH-Gruppe (**I-CH(3)**, Schema 2), da sie nur eine Korrelation zu den Methylprotonen der eigenen Isopropylgruppe aufweist, im Gegensatz zur **I-CH(1)**-Gruppe bei 4.15 ppm, die Korrelationen sowohl zu den eigenen Methylgruppen als

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten (δ in ppm, C_6D_6 , TMS ext., J in Hz) der Verbindungen **6a**–**6d**.

	N-CHMe ₂	N-CHMe ₂	C-CHMe ₂	C-CHMe ₂
6a	4.18 (br)	1.43 (d, $^3J = 6.3$)	2.79 (sept, $^3J = 7.3$)	1.07 (d)
6b	4.15 (sept, $^3J = 6.9$) 6.39 (sept, $^3J = 7.3$)	1.07 (d) 1.89 (d)	2.95 (sept, $^3J = 7.2$) 3.02 (sept, $^3J = 7.4$)	1.04 (d) 1.04 (d)
6c^a	4.21 (sept, $^3J = 7.0$) 6.61 (sept, $^3J = 7.3$)	1.07 (d) 1.97 (d)	2.98 (sept, $^3J = 7.2$) 3.00 (sept, $^3J = 7.4$)	1.00 (d) 1.01 (d)
6d^{b,c}	4.59 (br m) 6.18 (br m)	1.38 (br m) 1.91 (br m)	3.33 (br m) 3.46 (br m)	1.31 (br m) 1.31 (br m)

^a ^{77}Se -NMR: 87.1; ^b ^{125}Te -NMR: -24.0; ^c $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Tabelle 5. ^{13}C -NMR-Daten (δ in ppm, C_6D_6 , TMS ext.) der Verbindungen **6a**–**6d**.

	N-CHMe ₂	N-CHMe ₂	C-CHMe ₂	C-CHMe ₂	C ²	C ⁴ , C ⁵
6a	46.2	20.2	24.5	22.0	151.3	121.0
6b	46.5, 50.3	18.7, 21.0	24.6, 24.9	21.0, 21.9	161.2	129.3, 129.4
6c	46.5, 50.3	19.3, 21.0	24.6, 25.0	21.0, 21.7	153.2	131.3, 132.3
6d^a	52.2, 54.5	20.7, 21.1	25.4, 26.1	21.2, 21.9	122.4	133.9, 136.9

^a $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Tabelle 6. Austauschgeschwindigkeiten k und Spin-Gitter Relaxationsraten $r = 1/T_1$ bzw. -zeiten T_1 beobachtet für **6b** in ^1H -Inversion-Recovery- und selektiven Inversions-Transfer-NMR-Experimenten sowie Linienformanalysen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Temperatur [K]	$r[\text{CH}(3)] [\text{s}^{-1}]$	$T_1[\text{CH}(3)] [\text{s}]$	$r[\text{CH}(1)] [\text{s}^{-1}]$	$T_1[\text{CH}(1)] [\text{s}]$	$k [\text{s}^{-1}]$
in Nitrobenzol:					
288.7	0.89(2)	1.12(3)	1.62(3)	0.62(1)	0.43(7)
299.4	0.69(3)	1.46(6)	0.99(2)	1.01(2)	1.71(26)
323.7					19, 15 ^a
329.8	0.665(4)	1.505(9)	0.666(5)	1.500(1)	25.3(4)
348.7	0.492(3)	2.03(1)	0.491(3)	2.04(1)	100(17)
358.1	0.48(2)	2.09(9)	0.478(7)	2.09(3)	159(23)
372.0					302, 273 ^a
423.2					3166, 2885 ^a
in Dichloromethan:					
185.5	1.15(4)	0.87(3)	3.08(6)	0.325(6)	–
217.7	0.65(2)	1.55(4)	1.91(2)	0.523(6)	–
237.2	0.500(5)	2.00(2)	1.406(4)	0.711(2)	–
260.4	0.323(17)	3.10(16)	0.89(2)	1.12(2)	–
282.0	0.294(18)	3.40(19)	0.625(8)	1.60(2)	–
299.4	0.315(9)	3.17(9)	0.405(9)	2.47(5)	1.32(68)

^a Aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Linienformanalysen für die Stickstoff-ständigen Isopropylgruppen (erster Wert) und die Kohlenstoff-ständigen Isopropylgruppen (zweiter Wert).

auch zu denjenigen der benachbarten Isopropylgruppe zeigt. Diese Zuordnung ist auch im Einklang mit Argumenten basierend auf dem Einfluss der C=S-Gruppe auf die chemische Verschiebung dieser Protonen [19, 20] als auch mit gemessenen Spin-Gitter-Relaxationszeiten (Tabelle 6), wonach unter der Annahme, dass der dipolare Relaxationsmechanismus den Hauptbeitrag liefert, für I-CH(1) eine kürzere T_1 zu erwarten ist [21] als für I-CH(3).

Zur Untersuchung der Austauschgeschwindigkeiten wurden temperaturabhängige ^1H -Inversion-Recovery- sowie selektive Inversionstransfer-NMR-Experimente durchgeführt (Tabelle 6), wobei selektiv das Multiplett von I-CH(3) oder komplementär I-CH(1) invertiert wurde [22]. Auf diese Weise wurde der AB-BA Austausch der N-ständigen Isopropylgruppen bestimmt. Für Temperaturen unterhalb Raumtemperatur wurde CD_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet, für Tem-

peraturen darüber Nitrobenzol. Die Messungen bei 299.4 K belegen (Tabelle 6), dass über die Änderung der Viskosität des Lösungsmittels zwar T_1 beeinflusst wird aber nicht die Austauschgeschwindigkeit. Unterhalb von 299.4 K ist der Austausch im Verhältnis zu T_1 zu langsam, um zuverlässig mit dieser Methode bestimmt zu werden. Die Resonanzen der Methylgruppen sowie der C-ständigen Methingruppen liegen zu eng benachbart, um zuverlässig selektiv invertiert werden zu können. Deshalb wurde eine Linienformanalyse der ^1H -NMR Spektren zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeiten nicht in Betracht gezogen. Dagegen eignen sich die Linienformen der Signale der Isopropylgruppen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren bei höheren Temperaturen zur Ermittlung der Austauschgeschwindigkeiten, wobei die Stickstoff- und Kohlenstoff-ständigen Isopropylgruppen jeweils getrennt analysiert wurden (Tabelle 6). Die Rotation der C-ständigen Isopropylgruppen ist etwas langsamer als die der N-ständigen Isopropylgruppen.

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeiten [23] für die N-ständigen Isopropylgruppen ergibt eine Arrhenius Aktivierungsenergie $E_a = 16.4(8) \text{ kcal mol}^{-1}$ mit $\log A = 12.3(6) \text{ s}^{-1}$ bzw. eine Eyring Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 15.7(9) \text{ kcal mol}^{-1}$ und Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -5(3) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Hieraus resultiert $\Delta G^\ddagger = 17.2(9) \text{ kcal mol}^{-1}$. Im gesamten vermessenen Temperaturbereich von 185.5 bis 423.2 K ergaben sich keine Hinweise für das Auftreten anderer Konformere, im Gegensatz zu NMR Untersuchungen an ähnlichen Systemen [20, 24–28].

MO-Berechnungen

Zur Konformationsanalyse des Imidazolinthions **6b** wurden Geometrieoptimierungen auf dem Hartree-Fock- und Dichtefunktionaltheorie-Niveau mit dem Hybridfunktional B3LYP und dem 6-31G* Basissatz durchgeführt und die Energien anschließend mit Hilfe der *local pair natural orbital coupled electron pair approximation*, LPNO-CEPA/1/cc-pVTZ//HF/6-31G*, verfeinert (Details siehe Experimenteller Teil). Alle zehn Konformere liegen in einem relativ engen Energieintervall von *ca.* 10 kcal mol⁻¹. Die B3LYP/6-31G*-Werte stimmen sehr gut mit den wesentlich aufwändigeren LPNO-CEPA/1-Daten überein, die größte Abweichung beträgt 0.6 kcal mol⁻¹. Dies lässt den Schluss zu, dass B3LYP die Thermodynamik

Tabelle 7. Relative Energie korrigiert um die Nullpunktschwingungsenergie (E_0 in kcal mol⁻¹) und relative Freie Enthalpie ($\Delta_{298.15 \text{ K}} G$ in kcal mol⁻¹) für die möglichen Konformere von **6b** (siehe Schema 2) auf den HF-, B3LYP-, und CEPA-Theorieniveaus.

Konformation, Punktgruppe	HF ^a		B3LYP ^a		CEPA ^b	
	E_0	$\Delta_{298.15 \text{ K}} G$	E_0	$\Delta_{298.15 \text{ K}} G$	E_0	$\Delta_{298.15 \text{ K}} G$
A, C _{2v}	1.3	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
B, C ₂	7.3	7.5	6.0	6.2	6.1	6.4
C, C _s	2.5	3.2	2.0	1.4	2.5	1.9
D, C ₂	13.5	14.0	10.1	10.2	10.0	10.2
E, C ₂	5.3	6.0	4.0	4.9	3.9	4.7
F, C ₁	6.3	6.6	4.8	5.3	4.8	5.2
G, C ₁	7.3	7.4	5.6	5.9	5.8	6.1
H, C ₁	6.3	6.5	4.9	5.2	4.9	5.2
I, C _s	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
J, C ₁	8.7	8.4	6.5	6.1	7.1	6.7

^a 6-31G* Basissatz; ^b cc-pVTZ Basissatz basierend auf den B3LYP/6-31G*-Strukturen und thermochemischen Korrekturen.

des Systems mit hinreichender Genauigkeit beschreibt. Die Rechnungen identifizieren unabhängig vom Theorieniveau **I** als die thermodynamisch stabilste Konformation, gefolgt von **A** und **C** (Tabelle 7). Dies ist in Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Experimenten in Lösung.

Weiterhin wurden die dynamischen Prozesse des Imidazolinthions **6b** untersucht. Es wurden dazu die Barrieren für die Rotationen der N3- und C4-gebundenen (siehe Schema 2 für Atomnummerierung) Isopropylgruppen von **I** berechnet. Diese Rotationen führen von **I** zu **C** bzw. zu **G**. Auf allen Theorieniveaus besitzt die Rotation der N3-gebundenen Isopropylgruppe eine geringfügig geringere Barriere, weshalb diese für den Vergleich mit den NMR-Experimenten relevant ist. Auf dem HF-Niveau ergeben sich $E_a = 16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta_{298.15 \text{ K}} H^\ddagger = 16.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta_{298.15 \text{ K}} G^\ddagger = 17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Im Vergleich dazu kommt die B3LYP-Methode zu etwas geringeren Aktivierungsparametern: $E_a = 14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta_{298.15 \text{ K}} H^\ddagger = 13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta_{298.15 \text{ K}} G^\ddagger = 15.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Wird jedoch berücksichtigt, dass sich die Rechnungen auf Einzelmoleküle im Vakuum beziehen und die im Experiment verwendete Nitrobenzol-Lösung durch ein Kontinuummodell simuliert, so erhöhen sich die Aktivierungsparameter auf dem B3LYP-Niveau auf $E_a = 14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta_{298.15 \text{ K}} H^\ddagger = 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta_{298.15 \text{ K}} G^\ddagger = 16.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Damit liegt die berechnete freie Aktivierungsenthalpie innerhalb der Fehlerbreite des Experiments.

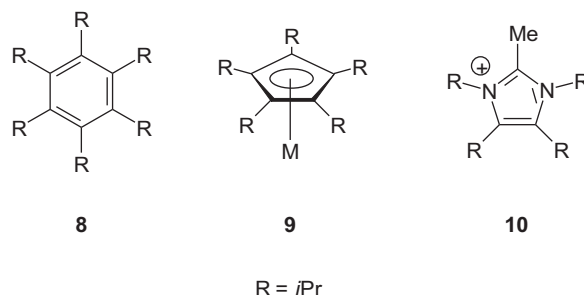
Diskussion

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse zur Strukturchemie der Tetraisopropylchalkogenone **6a–d** behandeln die Titelverbindungen in verschiedenen Zuständen: als Festkörper, in Lösung und im Falle von **6b** als isolierte Moleküle. Dennoch ergibt die Zusammenschau der Resultate die Grundlage einer Diskussion.

Als Ursache für die Strukturunterschiede der Chalkogenone im festen Zustand bietet sich der beim Übergang zu den schweren Chalkogenen steigende Platzbedarf von E an, der jedoch partiell durch die Aufweitung der Bindung C–E kompensiert wird. Zusätzlich kann die mit steigender Ordnungszahl anwachsende negative Ladungsdichte am Chalkogenatom die Ausbildung schwacher H–E-Wechselwirkungen fördern, welche die Stabilität insbesondere des Strukturtyps **I** begünstigen sollten. Einen möglichen Hinweis hierauf liefern die deutlichen Verschiebungsdifferenzen für die sekundären Wasserstoffatome der Stickstoff-ständigen Isopropyl-Substituenten innerhalb der Verbindungen **6b–d**, die bei Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren in protischen Lösungsmitteln deutlich geringer ausfallen. Dem entspricht die markante Tieffeldverschiebung der Signallagen in den ^{77}Se - bzw. ^{125}Te -NMR-Spektren von **6c** bzw. **6d** um *ca.* 60 bzw. 140 ppm gegenüber Vergleichssubstanzen [15, 16]; jedoch können die beobachteten Effekte auch anders, etwa im Sinne einer magnetischen Anisotropie interpretiert werden [19, 20].

Die zum dynamischen Verhalten des Thions **6b** durchgeführten Untersuchungen stehen in Zusammenhang mit der eingeschränkten Rotation benachbarter Alkylsubstituenten in sterisch überfrachteten Ringsystemen [29, 30], die auch als *gear effect* [20] bezeichnet wird. Hier kommt der Isopropyl-Gruppe wegen ihres Janus-artigen Charakters [28] eine Sonderstellung zu.

Als frühestes Beispiel dieses Verbindungstyps (Schema 3) kennen wir das Hexaisopropylbenzol (**8**), für das bereits aus schwingungsspektroskopischen Daten eine gehinderte Rotation der Substituenten um die den Ring anbindende C–C-Bindung postuliert wurde [31, 32]. Aus späteren NMR-Untersuchungen an teildeuterten Derivaten wurde eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger \geq 22 \text{ kcal mol}^{-1}$ errechnet [33, 34]. Der Übergang zum in den



Schema 3.

Pentaisopropylcyclopentadienyl-Metallkomplexen realisierten Fünfringsystem führt erwartungsgemäß zur Absenkung der Anregungsenergie, die von der Beschaffenheit und Umgebung des Metallzentrums deutlich beeinflusst wird (**9**, M = CoCp^+ , $\Delta G^\ddagger = 17.1 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ [35]; M = $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$, $\Delta G^\ddagger = 13 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ [36]).

In Ermangelung geeigneter Vergleichssubstanzen fällt die Einordnung und Begründung der dynamischen Eigenschaften des Thions **6b** ($\Delta G^\ddagger = 17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) nicht leicht. Die im Thion **7** ($\text{R}^1 = \text{Bz}$, $\text{R}^2 = \textit{iPr}$, $\Delta G^\ddagger = 11.5 \pm 0.1, 10.6 \pm 0.1, 8.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ [28]) gegenüber **6b** signifikant abgesenkten Anregungsenergien der Rotation sowohl der Isopropyl- wie auch der Benzyl-Substituenten sind angesichts der dort vorliegenden relativen sterischen Entlastung leicht verständlich. Die Bedeutung einer Wasserstoff-Brückenbindung in **6b** zur Fixierung der Schaufelrad-artigen Anordnung der Isopropyl-Substituenten bedarf weiterer Daten. Diese sollen durch die Untersuchung des durch Alkylierung von **3** analog zu Literaturvorgaben [37] zugänglichen Imidazolium-Ions **10** gewonnen werden.

Die durchgeführten MO-Berechnungen des Thions **6b** bestätigen zunächst das Rotamer **I** in der Symmetrie C_1 als energieärmsten Zustand gefolgt von den Rotameren **A** und **C**. Die Rotation einer *N*-ständigen Isopropylgruppe führt zum Rotameren **C** und weist gegenüber der Rotation um eine *C*-gebundene Isopropylgruppe, die zum Rotamer **G** führt, die niedrigere Anregungsenergie auf. Dies ist aufgrund der geringeren sterischen Interaktion der *N*-ständigen Substituenten verständlich. Hinweise auf einen konzentrierten Mechanismus ergeben die Berechnungen, wie auch die NMR-Untersuchungen, nicht.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. **3** wurde nach Literaturangaben erhalten [12].

Kristallstrukturbestimmungen

Geeignete Einkristalle der Verbindungen wurden ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgebracht. Die Datensätze wurden mit einem Stoe IPDS I Diffraktometer mit Graphit-Monochromator (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) in Oszillationsscanmethode aufgezeichnet. An allen Daten wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, bei Verbindung **6c** auch eine Absorptionskorrektur. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und die Modelle mit Fourier-Differenz-Techniken erweitert (SHELX-97). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Wasserstoffatome wurden – soweit möglich – frei verfeinert und ansonsten in geometrischen Positionen zum Modell hinzugefügt. Alle Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert.

Für die Verbindung **6b** wurden zwar chemisch und strukturell sinnvolle Lösungen erhalten (und daher auch hier verwendet), allerdings legen die relevanten Verfeinerungsparameter (z. B. Gewichtungsfunktion) sowie die hohen $wR2$ -Werte eine Verzwillingung der gemessenen Kristalle nahe. Eine Bestimmung der entsprechenden Zwillingsmatrices und anschließende abschließende Verfeinerung soll zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

CCDC 1005253 (**6a**), 1005345 (**6b**) und 1005242 (**6c**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

NMR-Messungen

Die dynamischen NMR Experimente an **6b** wurden an einem Bruker AVII+500 NMR Spektrometer, ausgestattet mit einem 5-mm ATM-BBO-Probenkopf und einem BVT-3200-Temperaturkontroller, bei Messfrequenzen von 500.13 (^1H) und 125.78 MHz (^{13}C) durchgeführt. Selektive ^1H -Inversionstransfer-Experimente wurden mittels einer (DANTE- τ - $\pi/2$ -FID) Pulssequenz aufgenommen. Die DANTE-Sequenz [38] bestand aus 40 Pulsen à 0.475 μs in einem Abstand von 0.1 ms, entsprechend einem 19 μs 180° Puls, und wurde für den zu invertierenden Peak on-resonance ausgeführt. Nicht-selektive ^1H -Inversion-Recovery Experimente wurden zur unabhängigen Bestimmung der T_1 Zeiten auf demselben Spektrometer ausgeführt. Für beide Experimente wurden 16–32 variable Delays verwendet. Die Temperatur wurde vor der Aufnahme für 15 Minuten äquilibriert und die reelle Proben temperatur nach der Methode

von van Geet [39, 40] bestimmt. Austausch- und Spin-Gitter-Relaxationsraten wurden mittels nichtlinearen Anpassungen der Intensitäten an die Gleichung für gegenseitigen Austausch bei gleichen Populationen aber unterschiedlichen Relaxationsraten im Bereich des langsamen Austauschs [22, 41] unter Verwendung des Programms QTIPLOT bestimmt. Im ersten Schritt wurden die T_1 Zeiten aus den Inversion-Recovery Experimenten bestimmt und im zweiten Schritt, der Analyse der selektiven Inversionstransfer-Experimente, als konstant gesetzt. Die Linienformanalyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde mittels des in Bruker TopSpin 2.1 integrierten dnmr Moduls ausgeführt, wobei sowohl die CH- als auch die CH $_3$ -Kohlenstoffe herangezogen wurden. Die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeiten zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurde mit ACTPAR [23] ausgewertet.

MO-Berechnungen

Die Strukturen der zehn Konformere von **6b** und die Übergangszustände für die Rotation der Isopropylgruppen des Konformers **I** wurden auf dem Hartree-Fock (HF) und Hybriddichtefunktionalniveau B3LYP [42, 43] unter Verwendung des 6-31G* [44–46] Basissatzes optimiert und anschließend als Minima (die zehn Konformere) bzw. Sattelpunkte erster Ordnung (die Übergangszustände) durch Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen bestätigt. Der Einfluss des Lösungsmittels Nitrobenzol wurde mit Hilfe eines polarisierbaren Kontinuumsmodells (PCM) berücksichtigt [47]. Diese Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 durchgeführt [48]. Die auf dem HF/6-31G*-Niveau erhaltenen Geometrien wurden verwendet, um durch Einzelenergierechnungen mit Hilfe der *local pair natural orbital coupled electron pair approximation* (LPNO-CEPA/1) [49–52] die relativen Energien zu verfeinern. Diese Methode wurde als eine zuverlässige und effiziente Alternative zur Coupled-Cluster-Theorie, dem derzeit genauesten Verfahren der Quantenchemie mittelgroßer Moleküle, erkannt [52]. Für die LPNO-CEPA/1-Rechnungen wurde der cc-pVTZ-Basissatz [53, 54] und die für die verwendete RI-Näherung (*resolution of the identity*) [55–58] vorgeschlagene Hilfsbasis [57] benutzt. Die LPNO-CEPA/1/cc-pVTZ//HF/6-31G*-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket ORCA 2.9.1 durchgeführt [59, 60].

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (**6a**)

In eine Lösung von 1.054 g (4.46 mmol) **3** in 80 mL Toluol wurde bei 120°C über die Dauer von 8 h Distickstoffmonoxid eingeleitet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Rückstand wurde zur Reinigung im Vakuum sublimiert. Ausbeute: 0.681 g (61 %), farblos-er Feststoff. – MS (FAB, NBA, 50°C): $m/z(\%) = 253.3$

(92) $[M+H]^+$, 252.3 (100) $[M]^+$, 237.2 (14) $[M-Me]^+$ und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $C_{15}H_{28}N_2O$ (252.39): ber. C 71.38, H 11.20, N 11.10; gef. C 70.88, H 11.68, N 11.21.

$C_{15}H_{28}N_2S$ (**6b**)

33.0 g (206 mmol) *N,N'*-Diisopropylthioharnstoff und 30.0 g (208 mmol) Isobutyroin wurden in 300 mL 1-Hexanol für 14 d am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt und während dieser Zeit portionsweise mit insgesamt 1.25 mL Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.063–0.2 mm, Petrolether 40–60/Ethylacetat 9 : 1) gereinigt. Ausbeute nach Umkristallisieren aus Ethylacetat: 16.04 g (29%), farblose Kristalle. – MS (FAB, NBA, 50°C): m/z (%) = 269.3 (83) $[M+H]^+$, 268.3 (100) $[M]^+$, 254.3 (23) $[M-Me]^+$ und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $C_{15}H_{28}N_2S$ (268.45): ber. C 67.11, H 10.53, N 10.44; gef. C 66.78, H 10.69, N 10.33.

$C_{15}H_{28}N_2Se$ (**6c**)

Eine Lösung von 0.836 g (3.54 mmol) **3** in 25 mL Toluol wurde mit 0.315 g (3.99 mmol) Selen versetzt und 48 h zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran: 1.066 g (96%), hellbraune Kristalle. – MS (FAB, NBA, 50°C): m/z (%) = 319.2 (12) $[M+H, ^{82}Se]^+$, 318.2 (26) $[M, ^{82}Se]^+$, 317.2 (72) $[M+H, ^{80}Se]^+$, 316.2 (100) $[M, ^{80}Se]^+$ und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $C_{15}H_{28}N_2Se$ (315.35): ber. C 57.13, H 8.97, N 8.88; gef. C 56.80, H 9.29, N 8.79.

$C_{15}H_{28}N_2Te$ (**6d**)

Eine Lösung von 1.100 g (4.65 mmol) **3** in 50 mL Xylol wurde mit 0.594 g (4.66 mmol) Tellur versetzt und 15 h zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran: 1.577 g (93%), hellgelbe Kristalle. – Elementaranalyse für $C_{15}H_{28}N_2Te$ (363.99): ber. C 49.49, H 7.77, N 7.70; gef. C 49.18, H 7.70, N 7.31.

- [1] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [3] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [4] M. Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725.
- [5] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
- [6] A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
- [7] D. Bourisson, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [8] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1.
- [9] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
- [10] W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 237.
- [11] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [12] D. Bläser, R. Boese, M. Göhner, F. Herrmann, N. Kuhn, M. Ströbele, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 71.
- [13] M. Göhner, N. Kuhn, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1300.
- [14] M. Göhner, P. Haiss, N. Kuhn, M. Ströbele, K.-P. Zeller, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 539.
- [15] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 973.
- [16] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047.
- [17] N. Kuhn, M. Göhner, M. Ströbele, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4949.
- [19] W. Walter, E. Schaumann, H. Paulsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 61.
- [20] C. Roussel, A. Lidén, M. Chanon, J. Metzger, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3847.
- [21] R. E. Wasylischen, B. A. Pettitt, W. Danchura, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3602.
- [22] J. J. Led, H. Gesmar, *J. Magn. Reson.* **1982**, *49*, 444.
- [23] A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier, G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2770.
- [24] C. Roussel, M. Chanon, J. Metzger, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 1861.
- [25] A. Lidén, C. Roussel, M. Chanon, J. Metzger, J. Sandström, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3629.
- [26] A. Lidén, C. Roussel, T. Liljefors, M. Chanon, R. E. Carter, J. Metzger, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2853.
- [27] J. Rohonczy, D. Knausz, B. Csákvári, P. Sohár, I. Pelczar, L. Párkányi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 293.
- [28] U. Berg, C. Roussel, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7848.
- [29] U. Berg, T. Liljefors, C. Roussel, J. Sandström, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 80.
- [30] S. Brydges, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 75.

- [31] E. M. Arnett, J. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4729.
- [32] H. Hopf, A. Gati, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 509.
- [33] J. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7763.
- [34] J. Siegel, A. Gutiérrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1569.
- [35] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4607.
- [36] H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311.
- [37] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 631.
- [38] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1978**, *29*, 433.
- [39] A. L. van Geet, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 679.
- [40] A. L. van Geet, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2227.
- [41] A. D. Bain, J. A. Cramer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2884.
- [42] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [43] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [44] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [45] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [46] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [47] G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*.
- [48] 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, 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 09 (revision A.02), Gaussian, Inc., Wallingford, CT (USA) **2009**.
- [49] A. Hansen, D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214102/1.
- [50] D. G. Liakos, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 76.
- [51] F. Neese, F. Wennmoths, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114108/1.
- [52] F. Neese, A. Hansen, F. Wennmoths, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 641.
- [53] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [54] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [55] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514.
- [56] F. Weigend, M. Häser, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [57] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175.
- [58] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [59] F. Neese, ORCA (version 2.9), An *ab initio*, DFT and semiempirical SCF-MO package, Max-Planck-Institute for Bioorganic Chemistry, Mülheim an der Ruhr (Germany) **2012**.
- [60] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.