

Azidokomplexe (1)

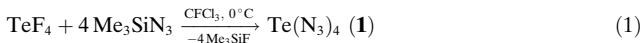
Binäre Tellur(IV)-azide: Te(N₃)₄ und [Te(N₃)₅]⁻*

Thomas M. Klapötke,* Burkhard Krumm, Peter Mayer und Ingo Schwab

In memoriam Marianne Baudler

Von frühen Berichten über die schwer fassbaren, extrem labilen Tellurnitride mit den Zusammensetzungen TeN, Te₃N₄ und Te₄N₄ sowie dem kürzlich synthetisierten [Te₆N₈(TeCl₄)₄] abgesehen,^[1] ist die einzige strukturell charakterisierte Te-N-Spezies das Salz [Te(N₃)₃][SbF₆].^[2] Das Triazidotelluronium-Kation entstand unerwartet bei einer versuchten Synthese von [Te₂N]⁺. Die Chemie der Tellurazide wurde von Wiberg et al. in den 70er Jahren begründet.^[3] Verschiedene Beispiele von homoleptischen Azidometallaten der Übergangs- und Hauptgruppenmetalle sowie von Azido-Nichtmetall-Spezies sind beschrieben,^[4] darunter jedoch keines aus der Gruppe der Chalkogene. Allerdings wiesen bereits Wiberg und Passmore et al. in ihren Berichten warnend auf die mögliche Existenz eines hochexplosiven Te(N₃)₄ hin. Im Zuge unserer Forschungen zur Chemie der kovalenten und ionischen Azide des Tellurs beschreiben wir hier die Synthese, Isolierung und Eigenschaften von Te(N₃)₄ (**1**),^[7] [Me₄N][Te(N₃)₅] (**2a**) und [pyH][Te(N₃)₅] (**2b**). **2a** und **2b** sind abgesehen von [Fe(N₃)₅]²⁻ die einzigen Spezies, die ein fünffach koordiniertes Polyazido-Anion enthalten.^[8]

Wie aus der Synthese von TeCl₃(N₃) und TeCl₂(N₃)₂ bekannt ist,^[3] und unsere eigenen Untersuchungen bestätigen, führt die Umsetzung von TeCl₄ mit überschüssigem Me₃SiN₃ nicht zur Substitution aller Chloratome. Alle erfolgreichen Synthesen von R₂Te(N₃)₂ und RTe(N₃)₃ (R = Alkyl, Aryl, Trifluormethyl, Perfluoraryl) verlaufen über die entsprechenden Tellurdifluoride, R₂TeF₂, und -trifluoride, RTeF₃.^[5,6a] Daher griffen wir zur Synthese von Te(N₃)₄ (**1**) und [Te(N₃)₅]⁻ (**2**) auf die fluorierten Verbindungen TeF₄ und [Me₄N][TeF₅] als Ausgangsmaterialien zurück. TeF₄ reagiert mit Me₃SiN₃ in CFCl₃-Suspension bei 0°C rasch unter Bildung eines gelblichen, in Dimethylsulfoxid (DMSO) löslichen Niederschlags von Te(N₃)₄ (**1**) [Gl. (1)]. Bei einem



Versuch, den Niederschlag aus einer Lösung in CH₂Cl₂ zu erhalten, explodierte die Verbindung heftig. Lösungen von **1**

* Prof. Dr. T. M. Klapötke, Dr. B. Krumm, Dr. P. Mayer,

Dipl.-Chem. I. Schwab

Department Chemie, Universität München (LMU)

Butenandstraße 5–13 (D), 81377 München (Deutschland)

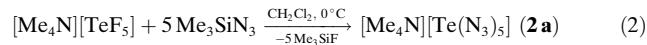
Fax: (+49) 89-2180-77492

E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

** Diese Arbeit wurde von der Universität München und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. P. Klüfers für die Bereitstellung von Diffraktometer-Messzeit sowie Prof. K. O. Christe und seinen Kollegen für den Informationsaustausch über ihre unabhängige Synthese von Te(N₃)₄ und [Te(N₃)₆]²⁻.

in [D₆]DMSO weisen eine sehr breite ¹²⁵Te-NMR-Resonanz bei δ = 1380 ppm auf, die gegenüber der TeF₄-Resonanz (δ = 1195 ppm) entschirmt ist. Die Resonanz von **1** ist mit derjenigen identisch, die bei einer Mischung der Dismutationsprodukte von C₆F₅Te(N₃)₃ (d.h. Te(N₃)₄ und (C₆F₅)₂Te(N₃)₂) beobachtet wird.^[6a] Aufgrund unserer Erfahrungen mit der unvorhersehbaren Explosivität von trockenem **1** wurde auf Schwingungsspektren, Massenspektren und Elementaranalyse verzichtet.^[9]

Auf ähnliche Weise wie TeF₄ reagiert [Me₄N][TeF₅] mit Me₃SiN₃ in CH₂Cl₂ unter Bildung einer gelben Lösung von [Me₄N][Te(N₃)₅] (**2a**) [Gl. (2)], aus der durch Kühlen auf



–20°C gelbe Kristalle kristallisierten. In einigen Fällen scheidet sich ein extrem empfindliches gelbes Öl ab, das in einem Falle bereits beim Röhren der kalten Mischung explodierte. **2a** zeigt eine scharfe ¹²⁵Te-NMR-Resonanz bei δ = 1258 ppm (CD₂Cl₂), ebenfalls bei tieferem Feld als für [TeF₅]⁻. Das ¹²⁵Te-NMR-Signal von [TeF₅]⁻ erscheint bei 25°C in CH₂Cl₂ und der Gegenwart von [Ph₄P]⁺ als ein Dublett von Quintetts bei δ = 1161 ppm (¹J(¹²⁵Te-F_{apical}) = 2918 Hz, ¹J(¹²⁵Te-F_{basal}) = 1386 Hz). Das Raman-Spektrum von **2a** enthält Banden bei 2105, 2055 [v_{as}(N₃)] und 409, 347 cm⁻¹ [v(TeN)], jeweils in für Tellurazide typischen Bereichen.^[5,6] Eine Reaktion zwischen [Me₄N]₂[TeCl₆] und Me₃SiN₃ findet nicht statt, und das Anion [TeF₆]²⁻ bleibt nach wie vor unbekannt.^[10]

In einem Versuch, das Tetraazid **1** zu stabilisieren und ein charakterisierbares Produkt zu erhalten, setzten wir ein Pyridin:TeF₄-Addukt ein. Derartige Addukte von TeF₄ sind beschrieben, analytische Daten waren, abgesehen von Elementaranalysen, jedoch nicht auffindbar.^[11] Um die postulierte Zusammensetzung [L·TeF₃][TeF₅] (L = Me₃N, Pyridin etc.) zu bestätigen,^[12] waren daher weitergehende Untersuchungen wünschenswert. Bei Studien zur Synthese eines solchen Pyridin:TeF₄-Adduktes entstand laut Einkristall-Strukturanalyse unerwartet eine komplexe Mischung aus Pyridiniumpentafluorotellurat(IV) und dimeren Pyridin-solvatisierten TeF₄-Einheiten.^[13]

Da aus der Reaktionslösung erhaltene Kristalle von **2a** rasch zerfließen, wurde versucht, aus einem Gemisch aus Pyridin, TeF₄ und Me₃SiN₃ zu kristallisieren. Die nach mehreren Wochen erhaltenen Kristalle wurden als das Pyridiniumsalz [pyH][Te(N₃)₅] (**2b**) identifiziert. Das Pyridin wird wahrscheinlich im Zuge der Reaktion von TeF₄ mit Fluoridionen des verwendeten Glasgefäßes protoniert, das entstandene Pentaazidotellurat(IV)-Anion blieb davon jedoch unberührt. Das Pyridiniumsalz **2b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ und weist eine verzerrte oktaedrische Ψ -TeEN₃-Koordination auf (Abbildung 1). Das Ion [Te(N₃)₅]⁻ ist das erste strukturell charakterisierte anionische Tellurazid.^[7] Ähnlich wie bei neutralen Organotellur(IV)-aziden,^[5,6a] bilden Te···N-Sekundärbindungen unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.61 Å)^[14] Netzwerkstrukturen, die in einer achtfachen Koordination der Telluratome in **2b** resultieren (Abbildung 2). Die Te-N-Abstände liegen zwischen 2.075(2) Å (Te-N7) für die apicale Azidgruppe und 2.175(2)–

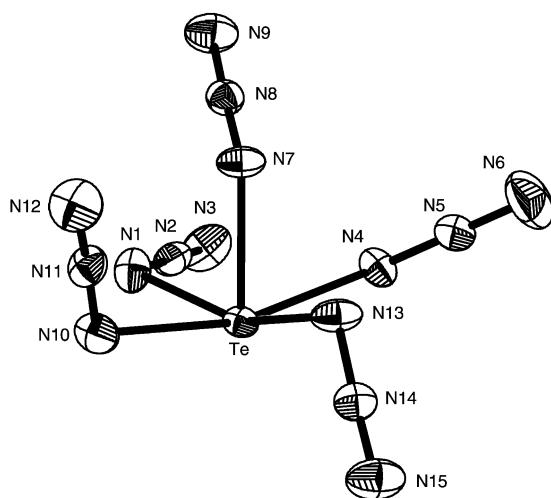


Abbildung 1. Molekülstruktur des Anions in **2b**; thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Abstände [°]: Te-N1 2.185(2), Te-N4 2.256(2), Te-N7 2.075(2), Te-N10 2.175(2), Te-N13 2.242(2); N1-N2-N3 176.9(2), N7-N8-N9 175.8(2), N1-Te-N7 85.34(8), N7-Te-N13 74.53(7).

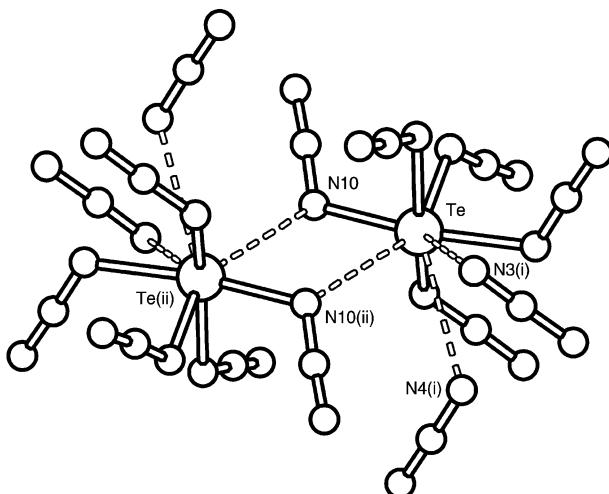


Abbildung 2. Sekundäre Te...N-Wechselwirkungen zwischen $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ionen in **2b**. Ausgewählte Abstände [Å]: Te...N3(i) 3.324(2), Te...N4(i) 3.227(2), Te(ii)...N10 3.127(2) Å; i: $1-x, 1-y, -z$; ii: $-x, 1-y, -z$.

2.256(2) Å für die basalen Azidgruppen. Der apicale N_3^- -Ligand weist die kleinsten $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta/\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$ -Abstände und den kleinsten N-N-N-Winkel auf. Die N-Te-N-Winkel reichen von 74.53(7) bis 165.99(8)°, die N-N-N-Winkel von 175.8(2) bis 177.9(3)°. Die relativ irreguläre quadratisch-pyramidal Struktur resultiert vermutlich aus elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den unterschiedlich polarisierten N_α - und N_β -Atomen der Azidgruppen sowie dem freien Elektronenpaar von Te^{IV} . Es existieren zwei Sätze nahezu identischer Te-N-Abstände jeweils zweier geminaler Azidgruppen mit vier unterschiedlichen Orientierungen bezüglich der apicalen Position (Abbildung 1).

Die elektronische Struktur des $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ions wurde durch Ab-initio- und Dichtefunktional-Methoden mit unterschiedlichen Basissätzen

berechnet (Tabelle 1). Die Strukturen wurden im Rahmen der gewählten Methode voll optimiert und sind, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturen im Kristall, Minima mit C_1 -Symmetrie. Die besten Ergebnisse bezüglich Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen wurden mit B3LYP/SDD erhalten, was aber möglicherweise auf eine zufällige Kompensation von unzulänglichen Pseudopotentialen und Basissätzen zurückzuführen ist, die eine höhere Genauigkeit der weniger aufwändigen Methode suggeriert.

Nach der Charakterisierung der binären Tellurazide $[\text{Te}(\text{N}_3)_3]^+$ (**2a**)^[2] und $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ (**2b**) sowie der ersten direkten Synthese und NMR-Untersuchung des neutralen Tellurazids $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ (**1**) beginnt nunmehr die Suche nach dem ersten Selenazid. Diesbezügliche Untersuchungen sind derzeit im Gange.^[15]

Experimentelles

Sämtliche Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden mit Schlenk-Techniken unter trockenem Argon in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. TeF_4 und $[\text{Me}_4\text{N}] [\text{TeF}_5]$ wurden nach Literaturangaben hergestellt.^[16] Me_3SiN_3 (Aldrich) wurde ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden getrocknet, destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt, die Raman-Spektren wurden mit einem NIR-FT-Spektrometer (Perkin-Elmer 2000) und einem Nd-YAG-Laser (1064 nm) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-Eclipse 400 gemessen, die chemischen Verschiebungen sind auf CH_3NO_2 (^{14}N) und Me_2Te (^{125}Te) bezogen.

VORSICHT: Binäre Tellurazide sind extrem schlag-, reibungs- und feuchtigkeitsempfindlich und neigen zu plötzlichen und unerwarteten Explosionen. Beim Experimentieren sind entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Verwendet wurden Kevlar-Handschuhe (Sahlberg, München), Gesichtsschild, Ledermantel (Quadratfuss, Berlin) und Teflonspatel (Merck, Darmstadt, und Spezialanfertigung der Universität München). Die von kundigem Personal eingesetzten Mengen an reiner Substanz sollten 100 mg nicht überschreiten.

1: Eine Suspension von 0.3 mmol (60 mg) TeF_4 in CFCl_3 (10 mL) wird mit 1.2 mmol (150 mg) Me_3SiN_3 bei 0°C versetzt. Nach 2 h Rühren wird die überstehende Lösung dekantiert. ^{14}N -NMR (28.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C, $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -141$ (80, N_β), -234 (1000, N_γ , ca. -270 ppm (sehr breit, N_α); ^{125}Te -NMR (126.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C): $\delta = 1380$ ppm.

2a: Eine Lösung von 0.15 mmol (45 mg) $[\text{Me}_4\text{N}] [\text{TeF}_5]$ in 5 mL CH_2Cl_2 wird mit 0.75 mmol (85 mg) Me_3SiN_3 bei 0°C umgesetzt. Nach einigen Minuten bildet sich eine gelbe Lösung, und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein gelber Feststoff. Raman (100 mW, 25°C): $\tilde{\nu} = 3037$ (20), 2979 (20), 2921 (20), 2105(40)/2055(15) [$v_{as}(\text{N}_3)$], 1472 (10), 1459 (10), 1447 (15), 1312 (15) [$v_s(\text{N}_3)$], 1263 (10), 948 (15), 753 (20), 668 (10), 639 (20), 409(100)/347(85) [$v(\text{TeN})$], 255 (30), 203 (40), 174 cm⁻¹ (50). ^{14}N -

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete Parameter von $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$.

Methode	E [Hartree]	zpe [kcal mol ⁻¹]	$d(\text{Te}-\text{N}_{\text{apical}})$ [Å]	$d(\text{Te}-\text{N}_{\text{basal}})$ [Å]	$\tilde{\nu}_{as}(\text{N}_3)$ [cm ⁻¹] ^[a]
Experiment	–	–	2.075	2.175–2.256	2112–2037
RHF/SDD	−823.791	41.0	2.058	2.108–2.218	2311–2203
MPW1PW91/SDD	−828.642	37.9	2.124	2.159–2.218	2133–2097
B3LYP/SDD	−828.877	36.7	2.140	2.179–2.245	2067–2030
MP2(FC)/SDD	−825.815	36.5	2.113	2.156–2.238	2275–2144
RHF/SDB-cc-pVTZ ^[20b]	−824.538	44.7	2.020	2.098–2.209	2488–2369
B3LYP/SDB-cc-pVTZ ^[20b]	−829.440	39.9	2.077	2.159–2.229	2226–2171

[a] Unskalierte Schwingungsfrequenzen.

NMR (28.9 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -139$ (20, N_β), -236 (270, N_γ), ca. -250 (sehr breit, N_α), -337.8 ppm (3, Me₄N); ¹²⁵Te-NMR (126.1 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 1258$ ppm.

2b: Eine Suspension von 1 mmol (205 mg) TeF₄ in 5 mL wasserfreiem Pyridin wird 12 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein Teil des verbliebenen Rückstandes (100 mg) mit 1.1 mmol (125 mg) Me₃SiN₃ bei 0 °C versetzt. Nach 1 h Röhren wird die entstandene gelbe Mischung dekantiert. Durch Kühlen auf -25 °C (30 min) kristallisieren gelbe Kristalle von **2b**, die vorsichtig von der Lösung getrennt werden können. Raman (100 mW, 25 °C): $\tilde{\nu} = 3109$ (5), 3052 (5), 2112(30)/2079(10)/2064(5)/2037(15) [v_{as}(N₃)], 1640 (2), 1618 (2), 1490 (2), 1323 (10) [v_s(N₃)], 1298 (5), 1272 (5), 1245 (5), 1200 (5), 1029 (10), 1011 (20), 667 (5), 651 (5), 639 (10), 406(100)/342(50) [v(TeN)], 300 (20), 253 (15), 193 (35), 170 cm⁻¹ (30). ¹⁴N-NMR (28.9 MHz, CDCl₃, 25 °C, $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]): $\delta = -115$ (400, py), -141 (25, N_β), -234 (360, N_γ), -245 ppm (sehr breit, N_α); ¹²⁵Te-NMR (126.1 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 1334$ ppm.

Kristallstrukturdaten von **2b**: C₅H₆N₁₆Te (417.81), gelbe Plättchen, 0.14 × 0.22 × 0.30 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 7.6459(1)$, $b = 10.3875(1)$, $c = 10.5173(2)$ Å, $\alpha = 117.6238(8)^\circ$, $\beta = 91.5610(9)^\circ$, $\gamma = 107.847(1)^\circ$, $V = 690.13(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.011 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.184 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 400$, Nonius Kappa CCD, Mo_{Kα}, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200$ K, θ -Bereich 3.35–27.52°, $-9 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$; gesammelte Reflexe: 10103, unabhängige Reflexe: 3134 ($R_{\text{int.}} = 0.0376$), beobachtete Reflexe: 2940 [$I > 2\sigma(I)$], Strukturlösung mit SIR97,^[17] Direkte Methoden, Verhältnis Daten/Parameter 14.0:1 [13.2:1 $I > 2\sigma(I)$], endgültige R -Indizes [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0545$, $R_1 = 0.0257$, $wR_2 = 0.0554$ (alle Daten), GOF in F^2 : 1.160.

CCDC-215495 (**2b**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ab-initio-Rechnungen: Programm Paket Gaussian 03,^[18] HF-SCF, DFT- und MP2-Methoden, Basissätze (N: Dunning-Huzinaga „valence double-zeta“, cc-pVTZ-Basissätze;^[19] Te: „double-zeta“- oder „triple-zeta“-Basissätze für die Valenzelektronen und energiekonsistente „large core ECPs“ für 46 Rumpfelektronen^[20] wie in Gaussian implementiert.

Eingegangen am 15. August 2003 [Z52656]

Stichwörter: Azide · Fluoride · Gefährliche Materialien · Tellur

- [1] a) R. Metzner, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, *15*, 257; b) A. Damiens, *Ann. Chim. Phys.* **1923**, *19*, 74; c) W. Strecker, W. Ebert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 2527; d) W. Strecker, C. Mahr, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *221*, 199; e) O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1071; f) H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210; g) W. Massa, C. Lau, M. Möhlen, B. Neumüller, K. Dehncke, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2840.
- [2] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1687.
- [3] N. Wiberg, G. Schwenk, K. H. Schmid, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1209.
- [4] a) H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 455; b) A. Kornath, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3135, zit. Lit.; c) W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1669; d) W. Fraenk, T. Habereder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334; e) W. Fraenk, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 621; f) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396; g) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170.
- [5] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5426, zit. Lit.; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, O. P. Ruscitti, A. Schiller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1184, zit. Lit.
- [6] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, D. Naumann, I. Schwab, *J. Fluorine Chem.*, im Druck; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, I. Schwab, M. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2701*, zit. Lit.
- [7] a) Präsentiert auf dem 225th ACS National Meeting (New Orleans, USA), **2003**, Abstr. INOR-456; b) unabhängig von vorliegender Arbeit bestimmte Struktur des [Te(N₃)₆]²⁻-Ions im Kristall: R. Haiges, J. A. Boatz, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5847.
- [8] a) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pollmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335; b) J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
- [9] In zwei unabhängigen Fällen explodierten kleine Mengen von reinem, amorphem Te(N₃)₄ (**1**) im Glasgefäß, noch bevor eine Raman-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden konnte. Aufgrund der schweren Schäden, die dabei verursacht wurden, haben wir von einer weiteren Handhabung von **1** abgesehen. Eine eingehende Beschreibung der Schwingungsdaten von **1** findet sich in Lit. [7b].
- [10] A. R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 83.
- [11] E. E. Aynsley, G. Hetherington, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2802.
- [12] N. N. Greenwood, A. C. Sarma, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1561.
- [13] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [15] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) K. Seppelt, *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 33; b) N. N. Greenwood, A. C. Sarma, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1446.
- [17] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Molterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [18] Gaussian 2003 (Revision B.0), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazayev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [19] a) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**; b) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [20] a) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431; b) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408; siehe <http://theochem.weizmann.ac.il/web/papers/SDB-cc.html>.