

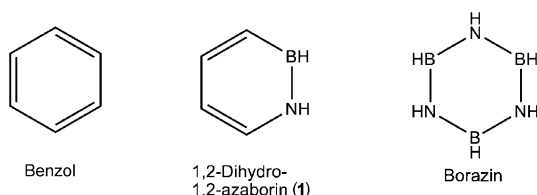
Photoisomerisierung von 1,2-Dihydro-1,2-azaborin – eine Matrixisoliationsstudie**

Sarah A. Brough, Ashley N. Lamm, Shih-Yuan Liu und Holger F. Bettinger*

Professor Helge Willner zum 65. Geburtstag gewidmet

Bor-Stickstoff-Heterocyclen erfuhren in den letzten Jahren wegen ihrer Anwendbarkeit als Liganden und ihrer potenziellen Nutzung in organischen optischen und elektronischen Bauteilen große Aufmerksamkeit.^[1,2] 1,2-Dihydro-1,2-azaborine sind sechsgliedrige Heterocyclen, die infolge des Ersatzes einer C=C- durch eine B=N-Gruppe isoelektronisch zu Benzol sind.^[2] Diese Verbindungen wurden zunächst in den 1960er Jahren von Dewar et al. und White beschrieben.^[3] Seit dem Jahr 2000 wurden substituierte 1,2-Dihydro-1,2-azaborine^[4] und ihre Anwendungen in der Koordinationschemie von Ashe und Mitarbeitern untersucht.^[5] Das Interesse an der Reaktivität,^[6] den Eigenschaften^[7] und den Anwendungen^[8] von 1,2-Dihydro-1,2-azaborinen führte 2009 zur Synthese und Isolierung des Stammsystems, 1,2-Dihydro-1,2-azaborin (**1**), einem Benzolisoster.^[9]

Unterschiedliche Analysen, z. B. mit Reaktionskalorimetrie und chemischer Derivatisierung sowie magnetische Kriterien führten zu dem Schluss, dass der aromatische Charakter von **1** zwischen dem von Benzol und Borazin, dem anor-



ganischen isoelektronischen Analogon des Benzols, liegt.^[6,7,9,10] Seit der erstmaligen Synthese von **1** im Jahr 2009 wurde sein chemisches Verhalten erforscht. So geht **1** bereitwillig nukleophile Substitutionen unter milden Bedingungen ein^[11] und bildet kationische Derivate, wie kürzlich von Liu und Mitarbeitern gezeigt wurde.^[12] Die Photochemie von 1,2-

Dihydro-1,2-azaborinen wurde unseres Wissens bisher jedoch nicht untersucht.

Photoisomerisierungen aromatischer Moleküle wurden ausführlich in den letzten fünfzig Jahren untersucht, und ihren Valenzisomeren wurde großes Interesse von präparativer und theoretischer Seite entgegengebracht.^[13] Benzol hat natürlich die größte Aufmerksamkeit erhalten, und so sind heute vier seiner Valenzisomere bekannt, die ausführlich mit experimentellen^[14] und theoretischen^[15] Methoden untersucht wurden. Mischungen von Fulven und Benzvalen bilden sich bei der Photolyse von Benzol in Lösung mit Licht der Wellenlänge 253.7 nm,^[14b] wohingegen zusätzlich Dewar-Benzol durch Photolyse mit Licht der Wellenlänge 204 nm in flüssiger Phase entsteht.^[16] Fulven ist das bevorzugte Isomer bei Photolyse in der Gasphase.^[17] Dewar-Benzol, Fulven und Benzvalen sind die Hauptprodukte in kryogenen Argonmatrices bei Bestrahlung (253.7 nm), jedoch isomerisiert Benzvalen bei längerer Bestrahlung zurück zum Benzol.^[18]

Die photochemische Umwandlung von sechsgliedrigen heterocyclischen Arenen wie Pyridin wurde erstmals 1970 beobachtet, als eine Lösung von Pyridin in Acetonitril mit einer Quecksilberniederdrucklampe bestrahlt wurde.^[19] Das vornehmlich gebildete Dewar-Pyridin reagierte innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur zurück zum Pyridin. Die Photolyse von Pyridin wurde mittlerweile auch durch Matrixisolation und IR-Spektroskopie untersucht und liefert Dewar-Pyridin.^[18,20]

Wir beschreiben hier erstmals die Photoisomerisierung von **1** in kryogenen Neon-, Argon- und Xenonmatrices,^[21] die es ermöglichen, bei Raumtemperatur instabile Photolyseprodukte IR-spektroskopisch zu identifizieren. 1,2-Dihydro-1,2-azaborin wurde sublimiert (–80 °C) und mit einem großen Überschuss Edelgas auf einem spektroskopischen Fenster kondensiert. Die Schwingungsfrequenzen von **1** in Neon sind in Tabelle 1 und Abbildung 1 zu finden (siehe auch Hintergrundinformationen). IR-Banden einer kleinen Menge von Tetrahydrofuran (THF), das noch aus einer Vorstufensynthese stammt, werden ebenfalls beobachtet.

Die verbleibenden IR-Banden werden **1** durch Vergleich mit Rechnungen zugeordnet (B3LYP/6-311++G**;²² Abbildung 1). Die N-H- (3463.1 cm^{–1}) und B-H-Streckschwingungen (2547.8–2527.0 cm^{–1}) sind in Übereinstimmung mit Daten, die mit dünnen Filmen erhalten wurden (N-H: 3398 cm^{–1}; B-H: 2525 cm^{–1}).^[9a] Das Bandenpaar bei 1540.1 und 1543.4 cm^{–1} hat ein Intensitätsverhältnis von 1:4, das typisch für Borverbindungen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung (¹⁰B/¹¹B 1:4.1) ist, und wird der B=N-Streckschwingung zugeordnet. Weitere intensive Banden zwischen

[*] Dr. S. A. Brough, Prof. Dr. H. F. Bettinger
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: holger.bettinger@uni-tuebingen.de

A. N. Lamm, Prof. Dr. S.-Y. Liu
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, OR 97403-1253 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation (Grant DGE-0742540; A.N.L.) und den National Institutes of Health (Grant R01-GM094541).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203546> zu finden.

Tabelle 1: Experimentelle (Ne, 4 K) und berechnete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von **1**.^[a]

$\nu_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_{\text{theor.}} [\text{cm}^{-1}]^{[b]}$	Zuordnung
3463.1	3604.4	$\nu(\text{NH})$
3046.3–3008.2	3200.4–3130.5	$\nu(\text{CH})$
2547.8–2527.0	^{10}B 2630.9, ^{11}B 2618.8	$\nu(\text{BH})$
1623.0–1622.3 ^[c]	1651.7	$\nu(\text{CC})$
^{10}B 1543.4	^{10}B 1571.2	$\nu(\text{BN})$
^{11}B 1540.1	^{11}B 1568.2	
1453.6, 1460.7	1486.7	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1430.3	1459.4	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1360.6	1382.3	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1216.8	1241.8	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
976.2	990.9	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
^{10}B 903.4	^{10}B 924.4	$\delta(\text{BH})$
^{11}B 897.4	^{11}B 914.7	
816.7	830.2	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
709.2, 711.9	723.1	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
574.2	583.9	$\delta(\text{NH})$

[a] B3LYP/6-311 + + G**. [b] Nicht skaliert. [c] Vorläufige Zuordnung wegen Überlappung mit Beugeschwingung von H_2O .

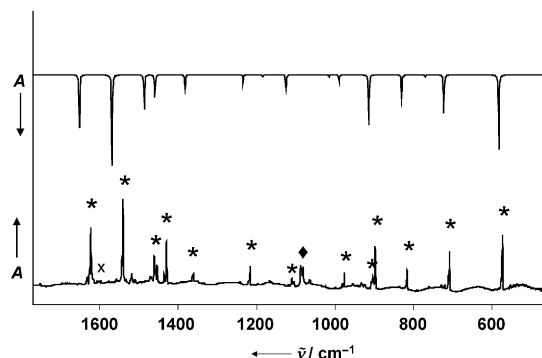


Abbildung 1. Gemessenes (Ne, 4 K, unten) und berechnetes IR-Spektrum (oben) von **1** (*). H_2O (x) und THF (◆) sind markiert.

900 und 550 cm^{-1} werden B-H- ($897.4, 903.4 \text{ cm}^{-1}$), C-H- ($816.7, 709.2, 711.9 \text{ cm}^{-1}$) und N-H-Beugeschwingungen (574.2 cm^{-1}) zugeordnet.

Nach Deposition wurde **1** insgesamt 22 Stunden lang photolysiert (253.7 nm). Der Fortschritt der Photolyse wurde in regelmäßigen Abständen verfolgt, aber nur ein Signalsatz eines Photoproduktes wurde erhalten. Nach 105 Minuten war **1** praktisch vollständig in ein neues Photoprodukt umgesetzt (Tabelle 2, Abbildung 2, Hintergrundinformationen). Verunreinigungen (THF, H_2O) waren photostabil, und ihre Signale veränderten sich nicht durch die Photolyse.

Die Photoisomerisierung (253.7 nm) von Benzol in Edelgasmatrix liefert zunächst eine Mischung von Dewar-Benzol, Fulven und Benzvalen.^[18] Nach längerer Photolyse werden keine Hochenergieisomere erhalten, vielmehr wird die Rückreaktion von Benzvalen zu Benzol beobachtet.^[18] Es war zu erwarten, dass sich **1** ähnlich verhält und Mischungen von BN-Fulven (**2**), BN-Benzvalen (**3**) und BN-Dewar (**4**; Schema 1) entstehen könnten. Rechnungen (MP2/6-311 + + G**) identifizieren **2** als stabilstes Isomer ($\Delta E = +17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf **1**). **3** und **4** liegen energetisch +55.8 bzw.

Tabelle 2: Vergleich der gemessenen Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 253.7 nm (Ne, 4 K) und berechneten Absorptionen (cm^{-1}) für **4**.^[a]

$\nu_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_{\text{theor.}} [\text{cm}^{-1}]^{[b]}$	Zuordnung
3482.2	3615.6	$\nu(\text{NH})$
3117.8–2958.5	3197.0–3084.0	$\nu(\text{CH})$
2602.3–2566.5	^{10}B 2663.4, ^{11}B 2650.4	$\nu(\text{BH})$
^{10}B 1392.8	^{10}B 1418.0,	$\nu(\text{BN})$
^{11}B 1374.5	^{11}B 1399.1	
1283.6	1298.5	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1229.8	1253.5	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1179.7	1201.8	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1161.0	1175.2	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1143.7	1164.4	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
1039.3	1055.3	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
995.4	1004.0	$\delta(\text{In-Plane-CH})$
943.9	961.9	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
911.1	924.1	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
861.8	877.3	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
^{10}B 753.0	^{10}B 767.8,	$\delta(\text{BH})$
^{11}B 747.6	^{11}B 763.1	
716.6	723.9	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$
582.7	590.7	$\delta(\text{NH})$
468.3	472.0	$\delta(\text{Out-Plane-CH})$

[a] B3LYP/6-311 + + G**. [b] Nicht skaliert.

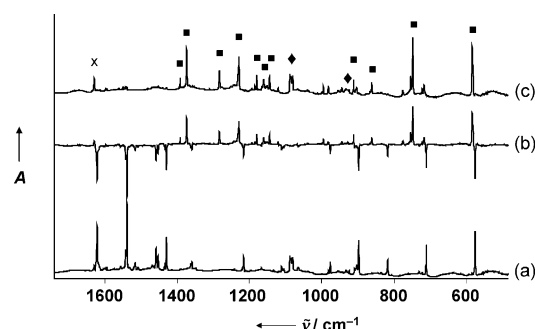
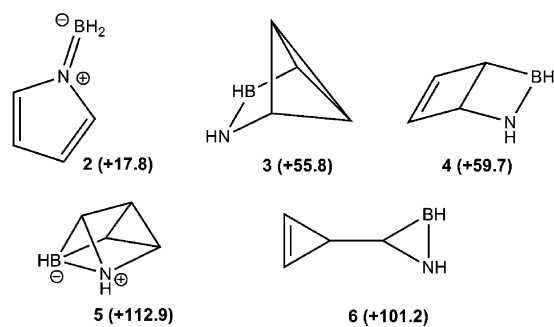


Abbildung 2. Gemessene IR-Spektren (Ne, 4 K) a) vor und c) nach Bestrahlung (105 min, $\lambda = 253.7 \text{ nm}$); b) Differenzspektrum – nach unten zeigende Banden nehmen während Bestrahlung ab, nach oben zeigende Banden nehmen zu. H_2O (x), THF (◆), **4** (■).



Schema 1. Mögliche Photoisomere von **1** (MP2/6-311 + + G**). Energien (in kcal mol^{-1}) relativ zu **1** in Klammern.

+ 59.7 kcal mol⁻¹ über **1**. Die stark gespannten Isomere BN-Bicyclo-2-propenyl (**6**) und BN-Prisman (**5**) sind um +101.2 bzw. +112.9 kcal mol⁻¹ energetisch höher liegend als **1**. Konstitutionsisomere, die wegen der BN-Gruppe denkbar sind, wurden ebenfalls berücksichtigt, jedoch sind sie durchwegs energetisch höher liegend als **2–6** (siehe Hintergrundinformationen). Für alle Isomere wurden Schwingungsfrequenzen berechnet und mit dem gemessenen IR-Spektrum (1700–550 cm⁻¹; Abbildung 3) verglichen. Für die Konstitu-

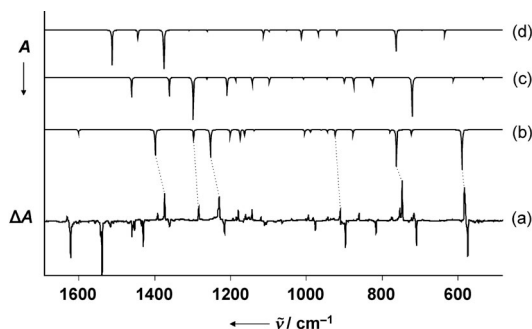


Abbildung 3. Gemessene und berechnete IR-Spektren der Isomere von **1**. a) Gemessenes IR-Differenzspektrum nach 105 min UV-Bestrahlung (Ne, 4 K); berechnetes Spektrum für **4** (b), **3** (c) und **2** (d).

tionsisomere von **2–4** konnte keine Übereinstimmung festgestellt werden (Spektren siehe Hintergrundinformationen). Das gemessene Spektrum mit seinen vier starken Signalen zwischen 1600 und 550 cm⁻¹ ist in guter Übereinstimmung mit dem für BN-Dewar (**4**) berechneten (exp.: 582.7, 747.6, 1229.8, [¹¹B] 1374.5, [¹⁰B] 1392.8 cm⁻¹, ber.: 590.7, 763.1, 1253.5, [¹¹B] 1399.1, [¹⁰B] 1418.0 cm⁻¹). Der Unterschied zwischen Absorptionen im gemessenen und denen im berechneten Spektrum ist beinahe identisch.

Die Bildung der Dewar-Form **4** erinnert an die Photochemie von Pyridin unter Matrixisoliationsbedingungen.^[18,20] Während die Photoisomerisierung von Benzol in festem Xenon unterdrückt wird, geht Pyridin in Argon und Xenon in seine Dewar-Form über. Dieser Befund wurde als starker Hinweis auf die Beteiligung eines Triplettzustandes an der Photoisomerisierung von Pyridin gewertet.^[18] Wir beobachten, dass **1** auch in einer Xenonmatrix in seine Dewar-Form übergeht, was zeigt, dass seine Photochemie von der des Benzols in Edelgasmatrices abweicht. Weitergehende photochemische und photophysikalische Untersuchungen an **1** in anderen Umgebungen sind daher sehr wünschenswert.

In der energieminierten Struktur (CCSD(T)/cc-pVTZ; Abbildung 4) von **4** beträgt die Länge der Bindung zwischen den Brückenkopfaten C3 und C4 1.573 Å. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der durch Elektronenbeugung bestimmten Struktur von Dewar-Benzol (1.574(5) Å).^[22] Die B-N-Bindungslänge beträgt 1.397 Å, was typisch für B-N-Doppelbindungen ist.^[23] Die Länge der C=C-Bindung beträgt 1.344 Å (1.345 Å; Dewar-Benzol).^[22] Die lange B-C-Bindung (1.610 Å) und die kurze N-C-Bindung (1.472 Å) bewirken eine Verzerrung des entsprechenden viergliedrigen Rings. Die B-C3-C2- und N-C4-C1-Winkel sind 115.4° bzw. 116.1°.

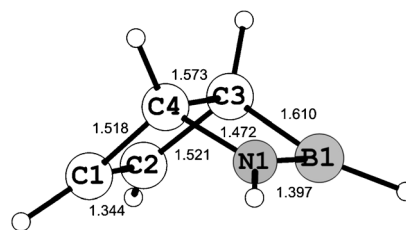
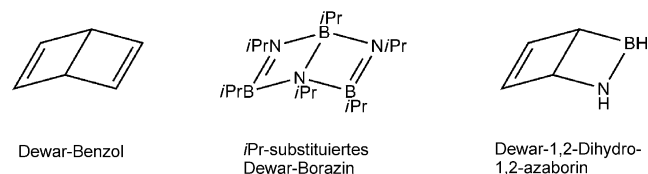


Abbildung 4. Energieminimierte Struktur von **4** (CCSD(T)/cc-pVTZ). Bindungslängen in Å.

Diese Werte sind dem entsprechenden C-C-C-Bindungswinkel von 116.7(6)° im Dewar-Benzol ähnlich.^[22]

Fazit: Das Infrarotspektrum des 1,2-Dihydro-1,2-azaborins (**1**) wurde in kryogenen Neonmatrices erhalten und analysiert. Das gemessene Spektrum stimmt gut mit dem durch DFT-Methoden berechneten überein. Nachfolgende Photolyse von **1** ergibt ausschließlich die BN-Dewar-Form **4**.

Über die erstmalige Beobachtung von Dewar-Benzol wurde 1963 berichtet,^[14a,24] ein substituiertes Dewar-Borazin wurde 1984 vorgestellt,^[25,26] und nach unserem Wissen konnte



nun erstmalig das Dewar-Isomer (**4**) des 1,2-Dihydro-1,2-azaborins (**1**) beobachtet werden. Berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen von **4** stimmen sehr gut mit dem gemessenen Spektrum überein. Keine weiteren Valenzisomere konnten beobachtet werden. Die weitere Erforschung von Benzolanaloga wie **1** ist ein zunehmend wichtiges und schnell aufstrebendes Gebiet, und die Erforschung der Reaktivität von **1** ist von fundamentalem Interesse.

Experimentelles

1,2-Dihydro-1,2-azaborin wurde nach Liu et al. hergestellt.^[9a] Matrixexperimente wurden nach üblichen Techniken^[27] mit einem SHI-CKW-21A-Kryostaten durchgeführt. 1,2-Dihydro-1,2-azaborin wurde bei -80 °C (EtOH/Julabo-FT902-Eintauchkühler) aus einem Glaskolben sublimiert und mit einem großen Überschuss Neon 5.0 (Westfalen), Argon 6.0 (Westfalen) oder Xenon 4.0 (Westfalen) auf ein kaltes CsI-Fenster aufgedampft (Ne und Ar 4 K, Xe 25 K). Der Gasfluss wurde mithilfe eines Massendurchflussreglers (MKS mass flow PR400B) auf 2.0 sccm eingestellt. Die Abscheidung dauerte insgesamt 180 min. Photolysen wurden durch ein Quarzfenster im Vakuummantel mit einer Quecksilberniederdrucklampe (UVP, 253.7 nm) durchgeführt. FT-IR-Spektren wurden zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ auf einem Bruker-V-70-Spektrometer mit einer Auflösung von 0.5 cm⁻¹ gemessen. Rechnungen wurden mit Gaussian09 durchgeführt und nutzten entweder das B3LYP-Funktional oder die Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) mit dem implementierten 6-311++G**-Basissatz.^[28] Energien wurden minimiert, und harmonische Schwingungsfrequenzen wurden für alle Verbindungen berechnet. Außerdem wurde die Energie von **4** mithilfe der Coupled-Cluster-Theorie unter Berücksichtigung aller Einfach- und Zweifachanregungen sowie einer störungstheoretischen

Abschätzung von Dreifachanregungen [CCSD(T)]^[29] (Korrelation aller Elektronen) mit einem cc-pVTZ-Basisatz^[30] und dem Programm CFOUR minimiert.^[31]

Eingegangen am 8. Mai 2012,

veränderte Fassung am 29. Juni 2012

Online veröffentlicht am 28. September 2012

Stichwörter: Benzol · Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Heterocyklen · Matrixisolation

- [1] a) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614–18617; b) C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885–10896; c) S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russel, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5084–5086.
- [2] Aktuelle Übersichtsartikel: a) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178–6197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 8–29; c) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244.
- [3] a) D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634–3636; b) M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782.
- [4] a) A. J. Ashe III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089–2091; b) A. J. Ashe III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413–5418.
- [5] a) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626–5629; b) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2006**, *25*, 197–202; c) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2008**, *27*, 1345–1347; d) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1036–1040.
- [6] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 679–681.
- [7] a) E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7250–7252; b) P. J. Silva, M. J. Ramos, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6120–6129; c) C. Tanjaro, A. Daly, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, S. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224312; d) J. E. Del Bene, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2239–2247; e) R. Carion, V. Liégeois, B. Champagne, D. Bonifazi, S. Pelloni, P. Lazzeretti, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1563–1568; f) M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492–5500.
- [8] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289–3291.
- [9] a) A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973–977; b) A. Chrostowska, S. Xu, A. N. Lamm, A. Maziere, C. D. Weber, A. Dargelos, P. Baylere, A. Graciaa, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10279–10285.
- [10] P. G. Campbell, E. R. Abbey, D. Neiner, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18048.
- [11] A. N. Lamm, E. B. Garner III, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8307–8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8157–8160.
- [12] A. J. V. Marwitz, J. T. Jenkins, L. V. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7606–7609; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7444–7447.
- [13] a) P. J. Harman, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, D. W. T. Griffith, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2731–2733; b) W. A. Noyes, Jr., K. E. Al-Ani, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 29–43; c) A. Gilbert in *Photochemistry*, Vol. 36 (Hrsg.: I. R. Dunkin), RSC Publishing, Cambridge, **2007**, S. 91–132, und frühere Bände.
- [14] a) E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3297–3298; b) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1031–1032; c) T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738–2739; d) W. E. Billups, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1735–1737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1711–1712.
- [15] a) U. D. Priyakumar, T. C. Dinadayalane, G. N. Sastry, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 347–353; b) Z. Li, D. W. Rogers, F. J. McLafferty, M. Mandziuk, A. V. Podosenin, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 426–430; c) J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5059–5061; d) M. D. Newton, J. M. Schulman, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 17–23.
- [16] H. R. Ward, J. S. Wishnok, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1085–1086.
- [17] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1030–1031.
- [18] D. E. Johnstone, J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 165–169.
- [19] K. E. Wilzbach, D. J. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2178–2179.
- [20] S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *123*, 25–30.
- [21] Wegen der höheren Qualität der Spektren werden die mit Neon erhaltenen Daten diskutiert. Experimente in Argon und Xenon ergaben ähnliche Resultate; Spektren und Bandentabellen können in den Hintergrundinformationen gefunden werden.
- [22] E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Mol. Struct.* **1976**, *31*, 65–72.
- [23] P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350.
- [24] a) E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3789–3791; b) E. E. Van Tamelen, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 759–767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 738–745; c) E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6092–6101.
- [25] a) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1069–1075; b) H. A. Steuer, A. Meller, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 1–6; c) P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahe, H. U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 853–860; d) J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641–2651.
- [26] Übersichtartikel: a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170; b) P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 39–50.
- [27] I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [28] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) Frisch et al., Gaussian09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT (USA), **2010**.
- [29] a) K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483; b) R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 513–522; c) G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 442–447.
- [30] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [31] J. F. Stanton et al., CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, aktuelle Version unter: <http://www.cfour.de>.