

Chem. Ber. 115, 3747–3755 (1982)

Gasphasen-Reaktionen, 31<sup>1–3)</sup>

## Photoelektronen-Spektren von Methylidinphosphanen $R-C\equiv P$

*Bahman Solouki<sup>a</sup>, Hans Bock<sup>\*a</sup>, Rolf Appel<sup>\*b</sup>, Axel Westerhaus<sup>b</sup>, Gerd Becker<sup>\*c</sup> und Gudrun Uhl<sup>c</sup>*

Institute für Anorganische Chemie der Universitäten Frankfurt<sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50,

Bonn<sup>b</sup>, Gerhard Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn, und

Marburg<sup>c</sup>, Hans Meerwein-Str., D-3550 Marburg

Eingegangen am 18. März 1982

Die PE-spektroskopische Optimierung thermischer Zersetzungsreaktionen in der Gasphase wird auf die Chloro[(trimethylsilyl)methylen]phosphan-Derivate  $((H_3C)_3Si)RC=PCl$  mit  $R = C_6H_5$ ,  $Si(CH_3)_3$  angewendet. In einer Kurzweg-Pyrolyse spaltet sich bei 1300 K quantitativ  $(H_3C)_3SiCl$  ab. Die gebildeten Methylidinphosphate  $(H_3C)_3Si-C\equiv P$  und  $C_6H_5-C\equiv P$  lassen sich durch einen Vergleich ihrer PE-Spektren mit dem des stabilen *tert*-Butyl-Derivates  $(H_3C)_3C-C\equiv P$  nachweisen und charakterisieren.

**Gasphase Reactions, 31<sup>1–3)</sup>**

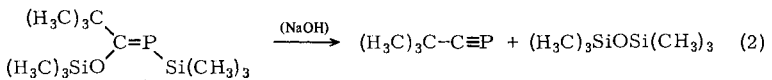
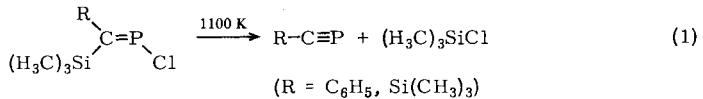
### Photoelectron Spectra of Methylidynephosphanes $R-C\equiv P$

The PE spectroscopic optimization of thermal decomposition reactions in the gaseous phase has been applied to the chloro[(trimethylsilyl)methylene]phosphane derivatives  $((H_3C)_3Si)RC=PCl$  with  $R = C_6H_5$ ,  $Si(CH_3)_3$ . In a short-path pyrolysis,  $(H_3C)_3SiCl$  is split off quantitatively at 1300 K. The methylidynephosphanes formed,  $(H_3C)_3Si-C\equiv P$  and  $C_6H_5-C\equiv P$ , can be detected and characterized by comparison of their PE spectra with that of the stable *tert*-butyl derivative,  $(H_3C)_3C-C\equiv P$ .

Zwischen der seinerzeit sensationellen Entdeckung des bei  $-130^\circ C$  kurzzeitig stabilen Methylidinphosphans,  $HC\equiv P^{4,5)}$ , und der kürzlich gelungenen Darstellung des bei  $61^\circ C$  unzersetzt destillierbaren *tert*-Butyl-Derivates<sup>3)</sup> sind zahlreiche und überwiegend spektroskopische Daten über „Phospha-analoge“ Nitrile gesammelt worden: so PE-Spektren von Derivaten  $R-C\equiv P$  mit  $R = H^{6,7)}$ ,  $F^{8)}$  und  $CH_3^{9)}$  und vor allem die Mikrowellen-Strukturen für  $R = H^{10)}$ ,  $F^{8)}$ ,  $H_3C^{11)}$  und  $C_6H_5^{12)}$ . Weitere Derivate sind mit  $R = CN$  oder  $CF_3$  möglich<sup>11,13)}. Die  $P\equiv C$ -Dreifachbindung ist mit  $d_{P\equiv C} = 154 \text{ pm}^{14)}$  gegenüber der  $P-C$ -Einfachbindung  $d_{C-P} = 184 \text{ pm}$  ebenso um  $\Delta d = 30 \text{ pm}$  verkürzt wie die entsprechende  $CN$ -Bindung  $d_{C\equiv N} = 116 \text{ pm}$  relativ zu  $d_{C-N} = 147 \text{ pm}$ .</sup>

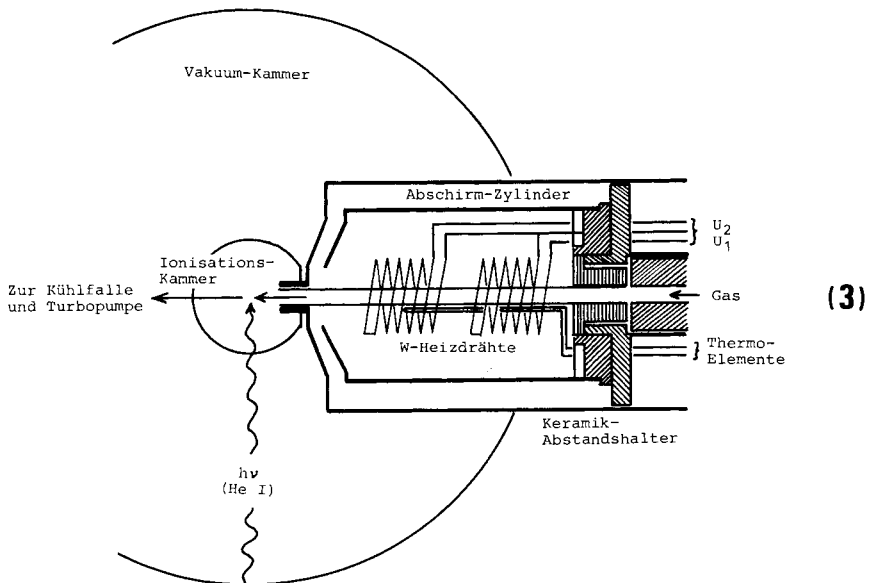
Zur Erzeugung der meisten Methylidinphosphate  $R-C\equiv P$  bewähren sich thermische Zersetzungsreaktionen: so entsteht der Grundkörper  $H-C\equiv P$  aus  $PH_3$  im rotie-

renden Kohlelichtbogen<sup>4-7)</sup> oder durch HCl-Abspaltung aus  $\text{H}_2\text{C}=\text{PCl}^{15)}$ . Auch aus Dichlorethylphosphan  $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{PCl}_2$  lassen sich bei 1200 K  $2\text{HCl}$  zu  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$  abspalten<sup>9,11)</sup>, aus  $\text{F}_3\text{C}-\text{PH}_2$  bei 1270 K  $2\text{HF}$  zu  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{P}$ <sup>8)</sup>. Die HF-Abspaltung kann auch bei 300 K durch Überleiten über festes KOH erfolgen<sup>8,16)</sup>. Neuartig ist die thermische Abspaltung von Trimethylsilylchlorid nach (1)<sup>2,12)</sup>, welche nachstehend zur Gasphasen-Erzeugung von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{P}$  und von  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{P}$  verwendet wird, oder die katalytische Abspaltung von Hexamethyldisiloxan<sup>3)</sup> gemäß (2), mit der es gelingt, das zum PE-spektroskopischen Vergleich benötigte *tert*-Butyl-Derivat darzustellen.



### A. Erzeugung der Methylidinphosphane $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{P}$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{P}$ in der Gasphase

Die Kurzlebigkeit nahezu aller bislang bekannten Phosphaalkine erforderte für Erzeugung und Nachweis der hier untersuchten Derivate eine Kurzwegpyrolyse-Apparatur<sup>17)</sup>. Die verwendete Anordnung (3) wurde gemeinsam mit Leybold-Heraeus für das Photoelektronen-Spektrometer UPG 200<sup>17)</sup> entwickelt. In der Apparatur strömt das Gas durch ein von außen beheizbares Molybdän-Rohr (90 mm Länge, 5 mm Durchmesser) in die vom Rohrende nur 5 mm entfernte Ionisationszone; es verläßt die Ionisa-



tionskammer in gerader Richtung auf eine 77-K-Kühlfalle vor einer Turbomolekularpumpe. Beheizt wird mit thermoelement-regulierten Wolfram-Heizdrahtwicklungen, die in zwei Bündeln angeordnet eine verschieden lange Heizzone ermöglichen. Die Stromanschlüsse  $U_1$  und  $U_2$  sind teils niederfrequent (Gleichstrom-Betriebsspannung), teils hochfrequent (bis 3 kV) für zusätzliche Elektronenstoß-Beheizung; maximal lassen sich 3000 K erreichen. Die Ionisation der heißen Gase erfolgt durch Kollision mit He(I)-Photonen; die emittierten Elektronen treten rechtwinklig in die Elektronenoptik (in (3) unter der Papierebene) ein.

Die Umsetzungen werden hier in verschiedenartiger Weise dokumentiert: Die Pyrolyse von [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**1**) unter direkter PE-spektroskopischer Kontrolle (Abb. 1) und die thermische Erzeugung von (Phenylmethylenid)phosphan durch zwischenzeitliche Speicherung der PE-Spektren in einem on-line-geschalteten PDP 11-Rechner (Abb. 2). Während eine Direkt-Registrierung (Abb. 1) für die Optimierung der Reaktionsbedingungen vorteilhaft ist, erlaubt die Zwischenspeicherung Datenmanipulationen<sup>17,18</sup> wie Spektrensubtraktion z. B. für das im Pyrolysegemisch vorhandene, abgespaltene Chlortrimethylsilan. Über dieses „spectrum stripping“<sup>18</sup>

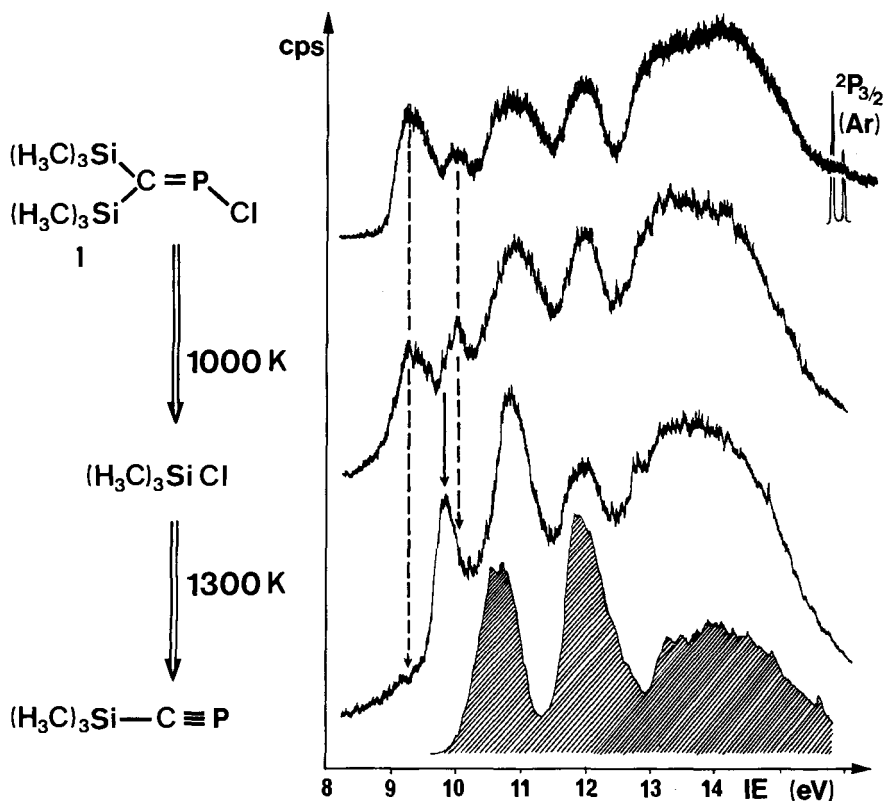


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**1**) und seiner Pyrolysegemische bei 1000 sowie 1300 K (schraffiert eingezeichnet:  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ )

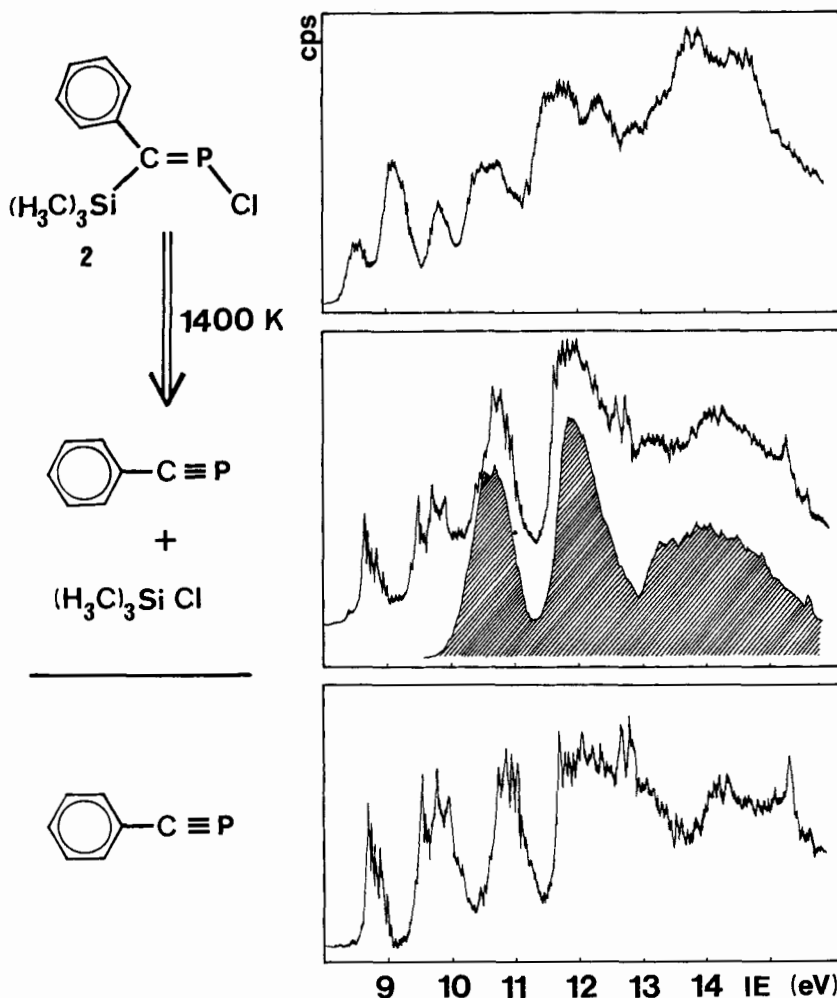


Abb. 2. Computer-Plots der He(I)-PE-Spektren von Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (2), seines Pyrolysegemisches bei 1400 K sowie des durch Subtraktion erhaltenen von (Phenylmethylidin)phosphan

gelingt das Plotten der PE-Spektren im Gemisch „maskierter“ Verbindungen (vgl. Abb. 3).

Wie ersichtlich (Abb. 1), beginnt sich das bis(trimethylsilyl)-substituierte Chlor-methylenphosphan in der Apparatur (3) erst oberhalb 1000 K zu zersetzen; bei 1300 K sind die Ionisationsbanden des Ausgangsproduktes z. B. bei 9.5 oder 10.2 eV völlig verschwunden. Die neu auftretende Bande bei 9.9 eV muß zu [(Trimethylsilyl)methylidin]-phosphan gehören, da Chlortrimethylsilan erst bei 10.6 eV die erste Ionisation zeigt. Das nach Subtraktion des  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ -Spektrums computer-geplottete PE-Spektrum von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{P}$  weist eine weitere Mehrfachionisationsbande bei 10.9 eV aus (Abb. 3).

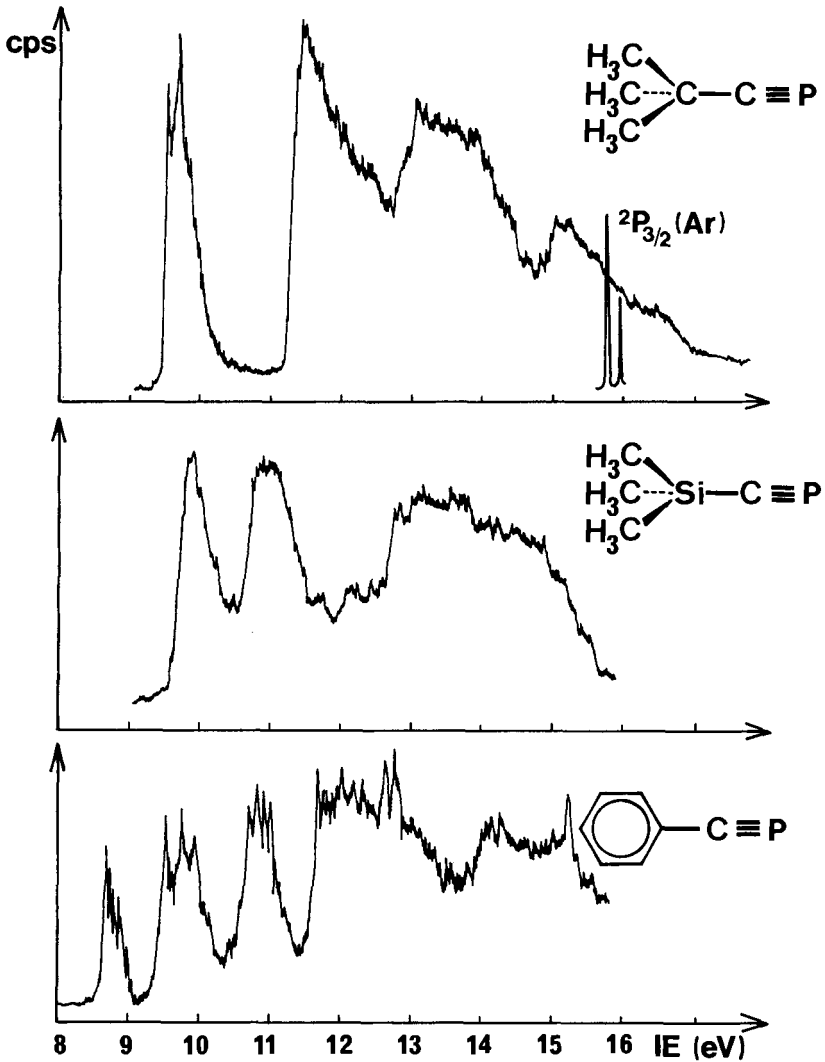


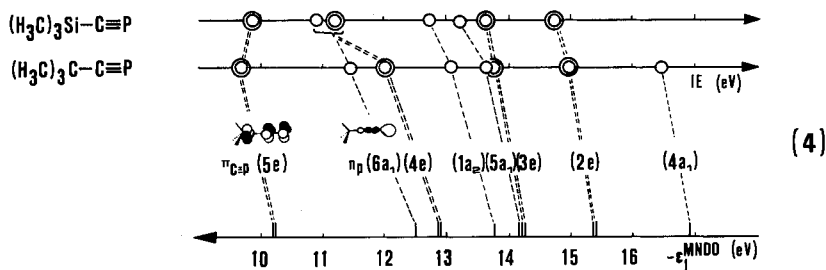
Abb. 3. He(I)-PE-Spektrum von (2,2-Dimethylpropylidin)phosphan, geeicht mit dem Doppelpeak  ${}^2P_{3/2,1/2}(\text{Ar})$ , sowie Spektren-Plots für die Trimethylsilyl- und Phenyl-Derivate, erzeugt durch Subtraktion des  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ -Spektrums aus den Pyrolysegemisch-Spektren

Das gemischt phenyl- und trimethylsilyl-substituierte Chlor-methylenphosphan **2** spaltet erst bei 1400 K vollständig  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$  ab (Abb. 2); das nach Computer-Demasierung gezeichnete PE-Spektrum von (Phenylmethylenid)phosphan zeigt bis 12 eV drei abgesetzte Ionisationsbanden. Die Zuordnung der vertikalen Ionisierungen  $IE_n^v$  anhand MNDO-berechneter Eigenwerte  $\epsilon_j^{\text{MNDO}}$  über eine Koopmans-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ , führt zu Übereinstimmung (Standardabweichung nur 0.3 eV) mit der Erwartung und ermöglicht so die Identifizierung des Pyrolyse-Produktes  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{P}$ .

## B. Vergleich der PE-Spektren von Methylidinphosphanen $R-C\equiv P$

Ausgangspunkt der Zuordnung ist das PE-Spektrum des in Substanz isolierten und strukturell<sup>14)</sup> charakterisierten *tert*-Butyl-Derivates  $(H_3C)_3C-C\equiv P$ , welches sich in Abb. 3 den computer-gezeichneten Spektren für  $(H_3C)_3Si-C\equiv P$  und  $C_6H_5-C\equiv P$  gegenübergestellt findet.

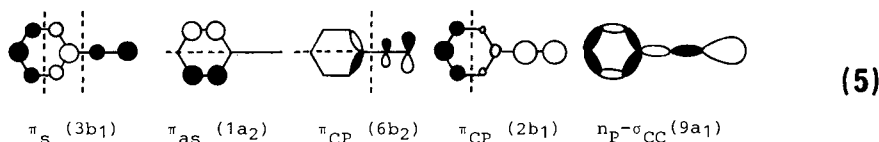
Für  $(H_3C)_3C-C\equiv P$  werden im He(I)-Meßbereich nach einer Faustregel<sup>19)</sup> oder nach MNDO-Berechnungen 11 Ionisierungen erwartet und gefunden, siehe (4).



Der entartete Radikalkation-Grundzustand (5e) entsteht durch Ionisierung des zylindersymmetrischen  $\pi_{C\equiv P}$ -Systems. Es folgen die  $M^{\oplus}$ -Zustände mit überwiegendem P-Elektronenpaar-Charakter  $n_p$  ( $6a_1$ ), mit hohen Anteilen aus dem  $C_4$ -Gerüst ( $4e$ ,  $1a_2$ ,  $5a_1$ ) sowie aus den Methylgruppen ( $3e$ ,  $2e$ ,  $4a_1$ ). Die Übereinstimmung mit den ausgehend von der bekannten Struktur<sup>14)</sup> berechneten MNDO-Eigenwerten stellt zufrieden – die Regressionsgerade  $IE_n^v = 1.04 (-\epsilon_j^{MNDO}) - 1.17$  zeigt die geringe Standardabweichung  $SE = 0.25$  – und belegt zugleich, daß Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 1 ebenfalls vom MNDO-Parametersatz erfaßt werden. Bezogen auf das PE-Spektrum (Abb. 3) enthält die erste Bande somit eine Doppelionisierung; es folgen eine Dreifachbande zwischen 11.5 und 12.5 eV und Ionisierungshügel mit 4 sowie 2 + 1 überlappenden Banden.

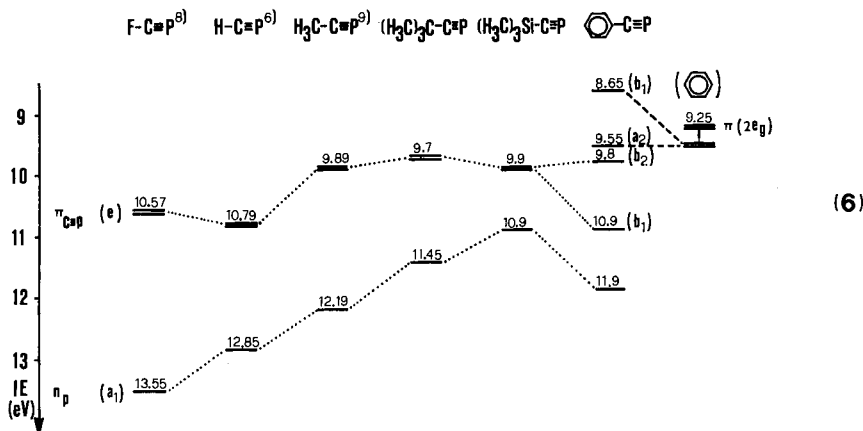
Das PE-Spektrum des isovalenzelektronischen Trimethylsilyl-Derivates bestätigt die für  $(H_3C)_3C-C\equiv P$  getroffene Zuordnung weiterhin: Der  $\pi_{C\equiv P}$ -Radikalkationenzustand erfordert erwartungsgemäß eine geringfügig höhere Ionisierungsenergie, da  $\alpha$ -ständige  $(H_3C)_3Si$ -Substituenten relativ zu  $(H_3C)_3C$ -Gruppen die  $\pi$ -Elektronendichte erniedrigen<sup>20,21)</sup>. Die  $n_p$ -Ionisierung wird durch den jetzt  $\beta$ -ständigen Trimethylsilyl-Rest als Elektronendonator dagegen um etwa 0.5 eV herabgesetzt<sup>20-22)</sup>.

Bei Symmetrierniedrigung  $C_{3v} \rightarrow C_{2v}$  zum (Phenylmethylidin)phosphan werden alle Entartungen aufgehoben, und die 5 niedrigsten Radikalkation-Zustände, welche zu den abgesetzten 5 PE-Banden zwischen 8.65 und 11.8 eV gehören, lassen sich durch MNDO-Molekülorbitale  $\Psi_j^{MNDO}$  wie in (5) charakterisieren.



Die dem ungestörten Benzol-Radikalkationzustand  $\pi_{as}$  ( $1a_2$ ) zugeordnete Ionisierung  $IE_2^y = 9.55$  eV (Abb. 3) ist relativ zu Benzol  $IE_{1,2}^y(e_{2g}) = 9.25$  eV<sup>19)</sup> um  $\Delta IE_2^y(\pi_{as}) = 0.3$  eV erhöht worden: Die Phosphanitril-Gruppe  $-C\equiv P$  stellt demnach einen  $\sigma$ -Akzeptor dar, dessen Wirkung jedoch hinter der eines  $-C\equiv N$ -Substituenten mit  $\Delta IE_2^y(\pi_{as}) = 0.89$  eV<sup>23)</sup> zurückbleibt. Demgegenüber ist die  $\pi$ -Konjugation, die sich an der Differenz der Ionisierungsenergien  $IE_2^y(\pi_{as}) - IE_1^y(\pi_s)$  ablesen läßt, größer: Relativ zu Benzonitril mit  $\Delta IE_{1,2}^y = 0.43$  eV<sup>23)</sup> beobachtet man in (Phenylmethylidin)phosphan  $\Delta IE_{1,2}^y = 0.80$  eV.

Abschließend seien in (6) die charakteristischen  $\pi_{C=P}$ - und  $n_p$ -Ionisierungsenergien aller bislang PE-spektroskopisch untersuchten Methylidinphosphane verglichen.



Ausgehend von dem als Standard gewählten Grundkörper  $H-C\equiv P^{(6)}$  lassen sich zunächst die Phosphor-Elektronenpaar-Ionisierungen  $n_p(a_1)$  zufriedenstellend mit einem induktiven Substituenteneffekt verstehen: der F-Substituent wirkt als  $\sigma$ -Akzeptor, die Reste  $H_3C < (H_3C)_2C < (H_3C)_3Si$  sind zunehmend stärkere  $\sigma$ -Donatoren, die Wirkung der Phenylgruppe entspricht in etwa der einer Methylgruppe. Die  $\pi_{C=P}(e)$ -Ionisierungen werden von einem Störungsmodell 2. Ordnung erfaßt: die Unterschiede  $\Delta IE_n^y$  nehmen mit steigender  $\pi$ -Wechselwirkung  $\beta_{\pi/\pi}^2$  zu und sind der Energiedifferenz  $\Delta\alpha$  der wechselwirkenden Molekülbausteine umgekehrt proportional<sup>24)</sup>. Wiederum ausgehend vom Grundkörper  $H-C\equiv P$ , der weder ein dreidimensionales Gerüst noch freie Elektronenpaare am Substituenten H aufweist, können die  $\pi$ -Störungen in den einzelnen Derivaten in (6) wie folgt diskutiert werden: Die nahezu konstante  $\pi$ -Ionisierungsenergie bei Übergang zu  $F-C\equiv P$  ist als „Perfluor-Effekt“ literaturbekannt<sup>25)</sup> und kann im Störungsmodell mit dem großen energetischen Abstand zu den Fluor-Elektronenpaaren ( $\Delta\alpha \approx 5$  eV) assoziiert werden. Die Hyperkonjugation  $\pi_{C=P}/\sigma_{XY}$  nimmt mit sinkender Energiedifferenz  $\Delta\alpha$  zu – Ionisierungsenergien zu  $M^{\oplus}$ -Zuständen betragen bei überwiegendem Anteil  $\sigma_{CH} \approx 14$  eV,  $\sigma_{CC} \approx 12.5$  eV,  $\sigma_{SiC} \approx 10.5$  eV – und mit sinkender Überlappung ab, d. h. sie ist im Trimethylsilyl-Derivat geringer als in der *tert*-Butyl-Verbindung ( $\beta_{\pi/\sigma_{CC}}^2 > \beta_{\pi/\sigma_{SiC}}^2$ ).

In (Phenylmethylidin)phosphan tritt  $\pi$ -Wechselwirkung nur zwischen den gleichsymmetrischen Molekülbausteinen vom  $b_1$ -Typ ein: neben den bestenfalls induktiv (6) oder

durch  $\sigma$ -Beimischung (5) geringfügig gestörten Radikalkationenzuständen  $\pi_{as}(a_2)$  und  $\pi_{CP}(b_2)$  erkennt man in (6) vor allem die betragsmäßig vergleichbaren  $\pi$ -Aufspaltungen  $-\Delta IE_1(b_1)$  und  $+\Delta IE_4(b_1)$ .

Zusammenfassend läßt sich der Methylidinphosphan-Substituent  $-\text{C}\equiv\text{P}$  mit der isovalenzelektronischen Nitrilgruppe  $-\text{C}\equiv\text{N}$  vergleichen: Infolge stärkerer  $\sigma$ -Donatorwirkung  $IE(n_P) < IE(n_N)$  und der beobachteten größeren  $\pi$ -Wechselwirkungen  $IE(\pi_{CC}/\pi_{CP})$  sollten sich geeignete Derivate  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$  als günstige Metallkomplex-Liganden erweisen\*).

Dem *Land Hessen* und der *Universität Frankfurt* danken wir für das zur Verfügung gestellte Photoelektronen-Spektrometer mit Kurzwegpyrolyse-Einsatz. Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

## Experimenteller Teil

*PE-Spektren* werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200<sup>17)</sup> registriert, das über ein Interface (Leybold-Heraeus) an einen Rechner PDP 11/40 angeschlossen ist<sup>26)</sup>. Die mit etwa  $10^3$  cps registrierten Spektren sind mit dem Ar-Doppelpeak  $^2\text{P}_{3/2,1/2}$  bei 15.76/15.94 eV geeicht.

Die Datenspeicherung erfolgte über einen tausendfach unterteilten, vorgewählten Meßbereich zwischen 6.0 und 21.21 eV. Ein Registriervorgang erfordert etwa 14 s; ab 40 multiplen Scans werden meist Spektren mit zufriedenstellendem Signal:Rausch-Verhältnis erhalten. Die Spektren können digital gespeichert und wahlweise auf einen Bildschirm Tektronix abgerufen oder mit einem Plotter Hewlett-Packard 7220 S gezeichnet werden. Das Datenmanipulations-Programm erlaubt u. a. Glättung, Bandenzentroid-Bestimmung, Spektrensubtraktion und -addition, etc.<sup>26)</sup>.

*Ausgangsverbindungen:* Ihre Darstellung ist in<sup>2,3,27)</sup> beschrieben.

*Durchführung der Pyrolysen:* Nach Einstellen des Gasdruckes von ca.  $10^{-1}$  mbar (Arbeitsdruck im Spektrometer  $3 \times 10^{-1}$  mbar) und Registrieren des PE-Spektrums der Ausgangsverbindung wird der Elektronenstoß-Hochtemperaturofen (3) eingeschaltet. Die Temperatur wird bis zu erkennbarer Änderung im fortlaufend registrierten PE-Spektrum in 100 K-Schritten gesteigert und dann bis auf  $\pm 10$  K optimiert. Die Hochfrequenzspannung wird jeweils erst ab 800 K eingeschaltet.

*MNDO-Berechnungen* werden ausgehend von den bekannten Strukturen für  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{P}^{12)}$  und  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}^{14)}$  iterativ unter Geometrieoptimierung bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt. Das MNDO-Programm<sup>27)</sup> stellten entgegenkommenderweise *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel* zur Verfügung, die benötigte Rechenzeit das *Hochschul-Rechenzentrum der Universität Frankfurt*.

\* ) Nach kürzlich veröffentlichten Untersuchungen<sup>28)</sup> koordiniert (2,2-Dimethylpropylidin)phosphan „side-on“ an eine Bis(triphenylphosphino)platin-Gruppe.

1) 30. Mittel.: *H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi und A. Semkow*, Chem. Ber. **115**, 1339 (1982).

2) *R. Appel, G. Maier und H. P. Reisenauer*, Angew. Chem. **93**, 215 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 197 (1981), sowie dort zit. Lit.

3) *G. Becker, G. Gresser und W. Uhl*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 16 (1981), sowie zit. Lit.

4) *T. E. Gier*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1769 (1961).

5) Vgl. auch *J. W. C. Johns, H. F. Shurvell und J. K. Tyler*, Can. J. Phys. **47**, 893 (1969), oder *S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko, A. Letsou und F. Esparza*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 744.



- 6) *D. C. Frost, S. T. Lee und C. A. McDowell*, Chem. Phys. Lett. **23**, 472 (1973). Vgl. auch *M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, D. Klapstein, J. P. Maier und O. Marthaler*, ebenda **82**, 543 (1981), sowie *H. Bock*, Pure Appl. Chem. **44**, 343 (1975).
- 7) Für ab-initio- sowie semiempirische SCF-Rechnungen vgl. *J.-B. Robert, H. Marsmann, I. Absar und J. R. Van Wazer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3320 (1971), sowie *M. J. S. Dewar, D. H. Lo und C. A. Ramsden*, ebenda **97**, 1311 (1975).
- 8) *H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons und N. P. C. Westwood*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 446 (1978).
- 9) *N. P. C. Westwood, H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1405.
- 10) *J. K. Tyler*, J. Chem. Phys. **40**, 1170 (1964), oder *J. W. C. Johns, J. M. R. Stone und G. Winnewisser*, J. Mol. Spectrosc. **38**, 437 (1971).
- 11) *M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons*, Chem. Phys. Lett. **42**, 460 (1976); vgl. auch *H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons*, J. Mol. Spectrosc. **77**, 270 (1979).
- 12) *J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, H. W. Kroto, J. F. Nixon und K. Ohno*, Chem. Phys. Lett., im Druck. Wir danken *H. W. Kroto* für die Zusendung des Manuskriptes.
- 13) Vgl. z. B. *T. A. Cooper, H. W. Kroto, J. F. Nixon und O. Ohashi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 333.
- 14) *H. Oberhammer, G. Becker und G. Gresser*, J. Mol. Struct. **75**, 283 (1981), und zit. Lit., insbesondere *H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons*, J. Mol. Spectrosc. **82**, 185 (1980).
- 15) *M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 513.
- 16) *H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton und K. F. Preston*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 653.
- 17) *H. Bock und B. Solouki*, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981).
- 18) Vgl. z. B. *J. B. Peel und G. D. Willet*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **71**, 1799 (1975).
- 19) *H. Bock und B. G. Ramsey*, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973), und zit. Lit.
- 20) *H. Bock und H. Seidl*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5694 (1968); vgl. auch *W. Enßlin, H. Bock und G. Becker*, ebenda **96**, 2757 (1974), und zit. Lit.
- 21) *H. Bock und H. Alt*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1569 (1970); vgl. auch *W. Kaim, T. Tesmann und H. Bock*, Chem. Ber. **113**, 3221 (1980), und zit. Lit.
- 22) *H. Bock, W. Kaim und M. Kira*, J. Organomet. Chem. **164**, 295 (1979), sowie *H. Bock und W. Kaim*, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978), und jeweils zit. Lit.
- 23) *H. Stafast und H. Bock*, Photoelectron Spectra of Cyano Compounds in the Chemistry of Functional Groups, Vol. The Cyano Group (Ed. *S. Patai*), Wiley Interscience, Chichester, Great Britain 1982, und zit. Lit.
- 24) Vgl. z. B. *E. Heilbronner und H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, 2. Aufl., S. 168 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 25) *M. B. Robin mit H. Basch, C. R. Brundle und N. A. Kübler*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1451 und 1466 (1972).
- 26) Details enthalten die Diplomarbeiten *M. Grimm und R. Klein*, Universität Frankfurt 1982.
- 27) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977).
- 28) *J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto und J. F. Nixon*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 1141.

[78/82]