

Chem. Ber. 115, 3747–3755 (1982)

Gasphasen-Reaktionen, 31^{1–3})

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

Bahman Solouki^a, *Hans Bock*^{*a}, *Rolf Appel*^{*b}, *Axel Westerhaus*^b,
Gerd Becker^{*c} und *Gudrun Uhl*^c

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

Bonn^b, Gerhard Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn, und

Marburg^c, Hans Meerwein-Str., D-3550 Marburg

Eingegangen am 18. März 1982

Die PE-spektroskopische Optimierung thermischer Zersetzungsreaktionen in der Gasphase wird auf die Chlor[(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^{1–3})

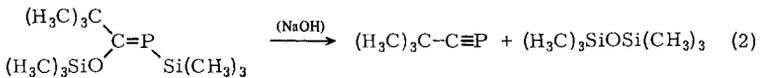
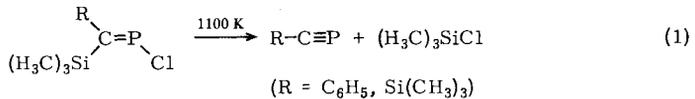
Photoelectron Spectra of Methylidynephosphanes $R-C\equiv P$

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-Derivates³) sind zahlreiche und überwiegend spektroskopische Daten über „Phospha-analoga“ 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^{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 $d_{C-N} = 147 \text{ pm}$.

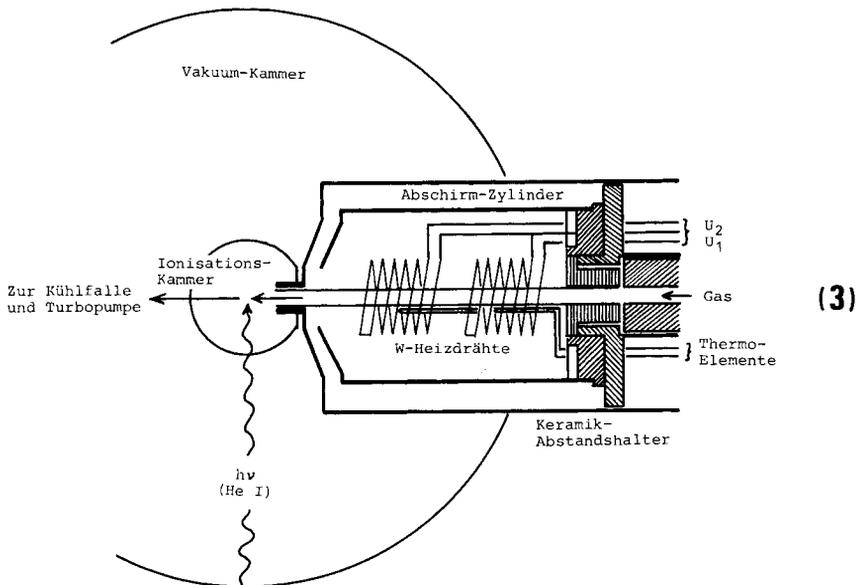
Zur Erzeugung der meisten Methylidinphosphate $R-C\equiv P$ bewähren sich thermische Zersetzungsreaktionen: so entsteht der Grundkörper $H-C\equiv P$ aus PH_3 im rotie-

renden Kohlelichtbogen⁴⁻⁷⁾ 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 2HCl zu $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ abspalten^{9,11)}, aus $\text{F}_3\text{C}-\text{PH}_2$ bei 1270 K 2HF zu $\text{F}-\text{C}\equiv\text{P}$ ⁸⁾. Die HF-Abspaltung kann auch bei 300 K durch Überleiten über festes KOH erfolgen^{8,16)}. Neuartig ist die thermische Abspaltung von Trimethylsilylchlorid nach (1)^{2,12)}, 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 Hexamethyldisiloxan³⁾ 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-Apparatur¹⁷⁾. Die verwendete Anordnung (3) wurde gemeinsam mit Leybold-Heraeus für das Photoelektronen-Spektrometer UPG 200¹⁷⁾ 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^{17,18} wie Spektrensubtraktion z. B. für das im Pyrolysegemisch vorhandene, abgespaltene Chlortrimethylsilan. Über dieses „spectrum stripping“¹⁸

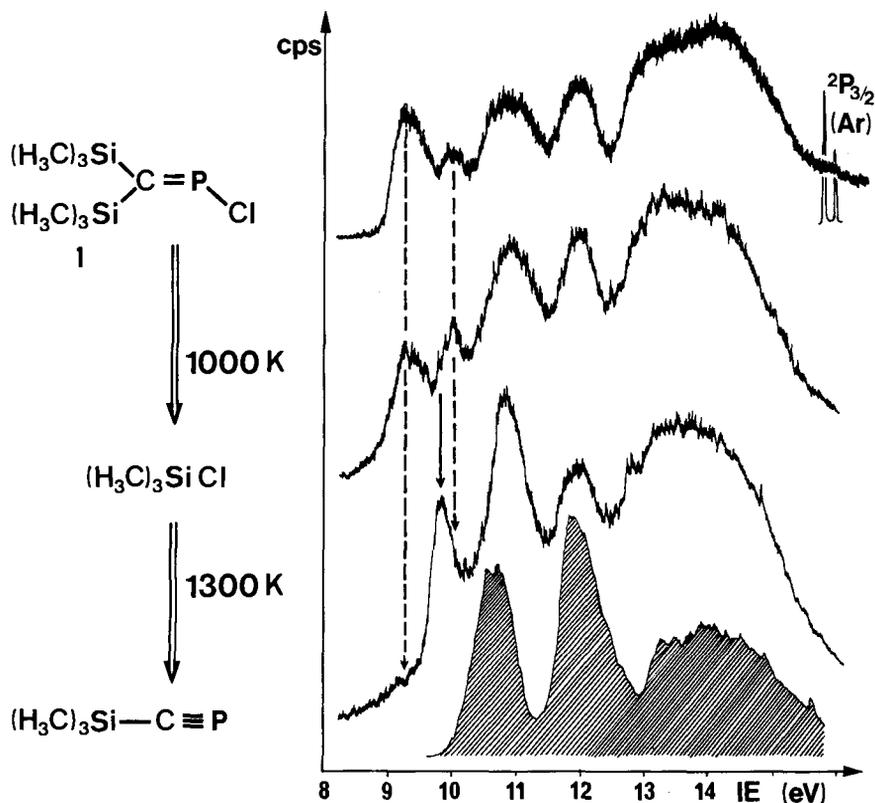


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**1**) und seiner Pyrolysegemische bei 1000 sowie 1300 K (schraffiert eingezeichnet: $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$)

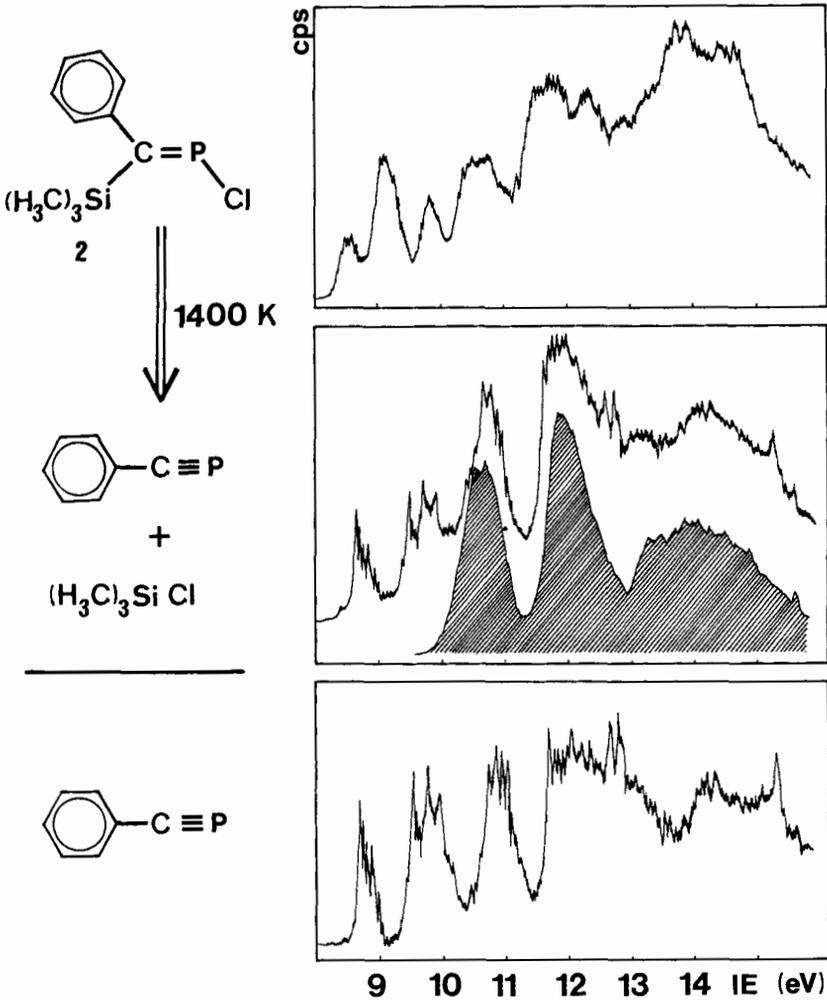


Abb. 2. Computer-Plots der He(I)-PE-Spektren von Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (2), seines Pyrolysegemisches bei 1400 K sowie des durch Subtraktion erhaltenen von (Phenylmethylidin)phosphan

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).

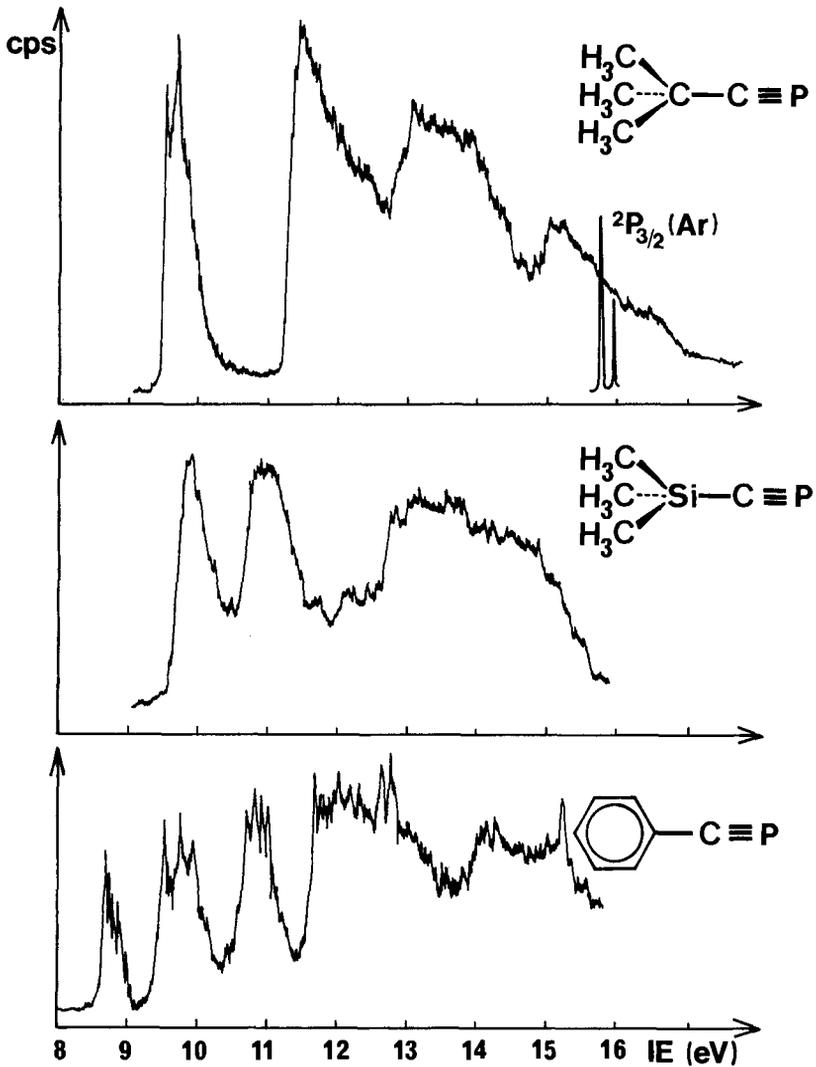


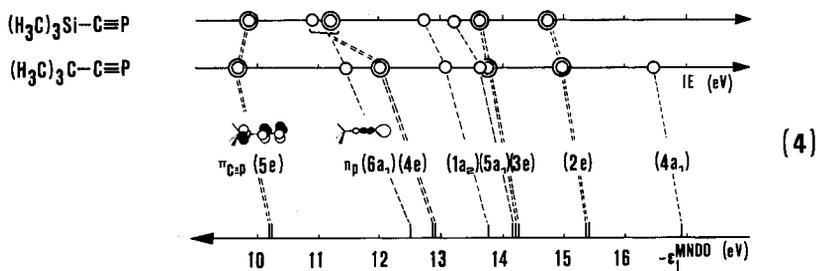
Abb. 3. He(I)-PE-Spektrum von (2,2-Dimethylpropylidin)phosphan, geeicht mit dem Doppelpeak $^2P_{3/2,1/2}(\text{Ar})$, sowie Spektren-Plots für die Trimethylsilyl- und Phenyl-Derivate, erzeugt durch Subtraktion des $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ -Spektrums aus den Pyrolysegemisch-Spektren

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 ϵ_j^{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 strukturell¹⁴⁾ 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.

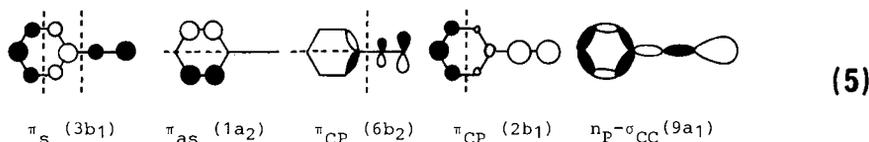
Für $(H_3C)_3C-C\equiv P$ werden im He(I)-Meßbereich nach einer Faustregel¹⁹⁾ oder nach MNDO-Berechnungen 11 Ionisierungen erwartet und gefunden, siehe (4).



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 Struktur¹⁴⁾ 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.

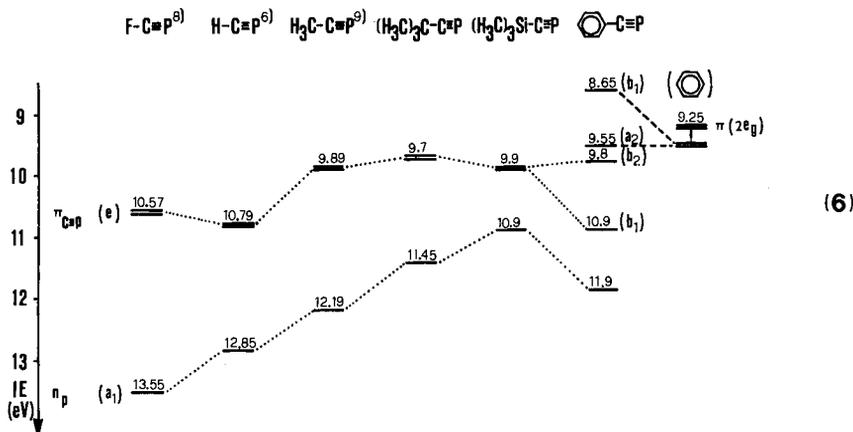
Das PE-Spektrum des isovalenzelektronischen Trimethylsilyl-Derivates bestätigt die für $(H_3C)_3C-C\equiv P$ getroffene Zuordnung weiterhin: Der $\pi_{C\equiv P}$ -Radikalkationenzustand erfordert erwartungsgemäß eine geringfügig höhere Ionisierungsenergie, da α -ständige $(H_3C)_3Si$ -Substituenten relativ zu $(H_3C)_3C$ -Gruppen die π -Elektronendichte erniedrigen^{20,21)}. Die n_p -Ionisierung wird durch den jetzt β -ständigen Trimethylsilyl-Rest als Elektronendonator dagegen um etwa 0.5 eV herabgesetzt²⁰⁻²²⁾.

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 Ψ_j^{MNDO} wie in (5) charakterisieren.



Die dem ungestörten Benzol-Radikalkationzustand π_{as} ($1a_2$) zugeordnete Ionisierung $IE_2^y = 9.55$ eV (Abb. 3) ist relativ zu Benzol $IE_{1,2}^y(e_{2g}) = 9.25$ eV¹⁹⁾ um $\Delta IE_2^y(\pi_{as}) = 0.3$ eV erhöht worden: Die Phosphanitril-Gruppe $-C\equiv P$ stellt demnach einen σ -Akzeptor dar, dessen Wirkung jedoch hinter der eines $-C\equiv N$ -Substituenten mit $\Delta IE_2^y(\pi_{as}) = 0.89$ eV²³⁾ zurückbleibt. Demgegenüber ist die π -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 $\Delta IE_{1,2}^y = 0.43$ eV²³⁾ 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 σ -Akzeptor, die Reste $H_3C < (H_3C)_2C < (H_3C)_3Si$ sind zunehmend stärkere σ -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 ΔIE_n^y nehmen mit steigender π -Wechselwirkung $\beta_{\pi/\pi}^2$ zu und sind der Energiedifferenz $\Delta\alpha$ der wechselwirkenden Molekülbausteine umgekehrt proportional²⁴⁾. Wiederum ausgehend vom Grundkörper $H-C\equiv P$, der weder ein dreidimensionales Gerüst noch freie Elektronenpaare am Substituenten H aufweist, können die π -Störungen in den einzelnen Derivaten in (6) wie folgt diskutiert werden: Die nahezu konstante π -Ionisierungsenergie bei Übergang zu $F-C\equiv P$ ist als „Perfluor-Effekt“ literaturbekannt²⁵⁾ 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 überwiegender 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 π -Wechselwirkung nur zwischen den gleichsymmetrischen Molekülbausteinen vom b_1 -Typ ein: neben den bestenfalls induktiv (6) oder

durch σ -Beimischung (5) geringfügig gestörten Radikalkationenzuständen $\pi_{as}(a_2)$ und $\pi_{CP}(b_2)$ erkennt man in (6) vor allem die betragsmäßig vergleichbaren π -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 σ -Donatorwirkung $IE(n_P) < IE(n_N)$ und der beobachteten größeren π -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 200¹⁷⁾ registriert, das über ein Interface (Leybold-Heraeus) an einen Rechner PDP 11/40 angeschlossen ist²⁶⁾. 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.²⁶⁾.

Ausgangsverbindungen: Ihre Darstellung ist in^{2,3,27)} beschrieben.

Durchführung der Pyrolysen: Nach Einstellen des Gasdruckes von ca. 10^{-1} mbar (Arbeitsdruck im Spektrometer 3×10^{-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 ± 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-Programm²⁷⁾ stellten entgegenkommenderweise *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel* zur Verfügung, die benötigte Rechenzeit das *Hochschul-Rechenzentrum der Universität Frankfurt*.

* Nach kürzlich veröffentlichten Untersuchungen²⁸⁾ 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]