

diese Baugruppen können symmetrisch oder leicht unsymmetrisch sein. Immer, auch im Selenachtring, erhält man einen Pauling-Bindungsgrad von 0.30 ± 0.05 ($d_n = d_1 - 0.6 \lg n$; d_n = beobachtete Bindungslänge, d_1 = Länge einer kovalenten Einfachbindung).^[14]

Nach unserer Kenntnis sind derartige isolierte Se_8 -Baueinheiten mit acht im Rahmen der Standardabweichungen gleichen Se-Se-Abständen noch nicht beschrieben worden, obgleich eine gewisse Verwandtschaft mit den aus vier Se_2^{2-} -Hanteln bestehenden Baugruppen des $\text{CeSe}_{1.9}$ -Typs besteht.^[2, 12]

Experimentelles

Alle Präparationsschritte werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Gemenge aus Gadolinium und Selen im Verhältnis Gd:Se = 8:15 werden in einer evakuierten, abgeschlossenen Quarzglasampulle 7 d auf 950°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das zerriebene Zwischenprodukt durch eine chemische Transportreaktion gereinigt und kristallisiert (850 – 650°C , I_2 als Transportmittel). Auf der kälteren Seite wachsen annähernd tetragonale, dunkel-metallisch glänzende Plättchen von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$. Röntgenographische Pulverdiagramme lassen sich vollständig und widerspruchsfrei mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse der Überstruktur indizieren. Dagegen bestehen deutliche Unterschiede zu berechneten Pulverdiagrammen, denen die Substruktur des ZrSSi -Typs zu Grunde gelegt wurde. Die Zusammensetzung mehrerer Kristalle wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) überprüft; sie ergab keine Abweichungen von der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung.

Eingegangen am 23. Dezember 1999 [Z14457]

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781–794, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759–772; P. Böttcher, T. Doert, *Phosphorus Sulphur Silicon* **1998**, 136–138, 255–282; P. Böttcher, T. Doert, H. Arnold, R. Tamazyan, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 246–253, zit. Lit.
- [2] P. Plambeck-Fischer, W. Abriel, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1989**, 78, 164–169; W. Urland, P. Plambeck-Fischer, M. Grupe, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 261–264; M. Grupe, W. Urland, *J. Less-Common. Met.* **1991**, 170, 271–275.
- [3] R. Wang, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1685–1692.
- [4] K. Stöwe, Tagungsband der 7. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Leipzig, **1999**, S. 97.
- [5] R. Tamazyan, V. Molchanov, G. Kuzmicheva, I. Vasileva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, 39, 397–402.
- [6] N. V. Podbereskaya, D. Y. Naumov, I. G. Vasilieva, N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **1998**, 39, 710–719.
- [7] S.-J. Kim, H.-J. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, 16, 515–518.
- [8] A. v. d. Lee, L. M. Hoistad, M. Evain, B. F. Foran, S. Lee, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 218–226.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$: Kristallabmessungen $0.09 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$; Datensammlung bei Raumtemperatur; STOE-IPDS-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, dynamische Reflexprofile, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, 23 906 Reflexe, davon 4878 unabhängige; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Amm}2$ (Nr. 38), $a = 12.172(1)$, $b = 16.212(1)$, $c = 16.624(1) \text{ \AA}$, $V = 3280.4(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$; $F(000)$: 6132. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Numerische Absorptionskorrektur (STOE-X-SHAPE und -X-RED, $\mu = 48.844$, $T_{\text{min}} = 0.3058$, $T_{\text{max}} = 0.9458$); Strukturlösung mit Direkten Methoden.^[15] Die Verfeinerung als Inversionszwilling (Flack-Parameter 0.55(8)) mit 188 Parametern konvergierte bei $R_1 = 0.035$ und $wR_2 = 0.063$ für die 3418 beobachteten Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und bei $R_1 = 0.059$ und $wR_2 = 0.069$ für alle Reflexe (SHELXL-97); min./max. Restelektronendichte $-1.895/+2.212 \text{ e \AA}^{-3}$; Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0270 P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.^[15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail:

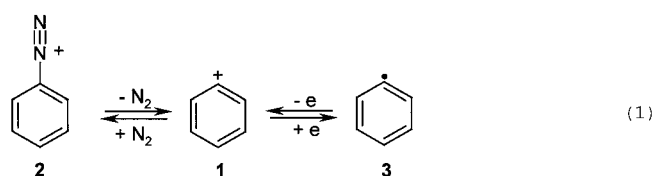
crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411069 angefordert werden.

- [10] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 476–488.
- [11] F. Hulliger, T. Siegrist, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 14–15; S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. B* **1982**, 38, 33–39; J.-P. Marcon, R. Pascard, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, 266, 270–273; J. A. Aitken, J. A. Cowen, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3928–3935.
- [12] E. Dashjav, T. Doert, P. Böttcher, H. Mattausch, O. Oeckler, *Z. Kristallogr. NCS*, im Druck.
- [13] K.-F. Tebbe, U. Georgy, *Acta Crystallogr. C* **1986**, 42, 1675–1678; P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, 101, 311–321; T. Doert, R. Cardoso-Gil, P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2160–2163.
- [14] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [15] SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Göttingen, **1997**; SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Göttingen, **1997**.
- [16] DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, Bonn, **1996**.

Matrixisolation des Phenylkations*

Michael Winkler und Wolfram Sander*

Arylkationen sind wichtige Intermediate in der Organischen Chemie.^[1] Als reaktive Zwischenstufe der Dediazotierung von Benzoldiazoniumionen **2** wurde das Phenylkation **1** bereits vor mehr als fünfzig Jahren von Waters postuliert.^[2] Seither sind zahlreiche Arbeiten über die Chemie dieses Moleküls in Lösung^[3] und in der Gasphase^[4] sowie über seine elektronischen Eigenschaften^[5–7] publiziert worden. Hinweise auf die Existenz von **1** in Lösung stammen aus kinetischen Untersuchungen der Automerisierung und Dediazotierung von Benzoldiazoniumionen **2** [Gl. (1)].^[8]



Aufgrund seiner extremen Elektrophilie und Reaktivität ist das Phenylkation **1** in kondensierter Phase äußerst kurzlebig. Weder durch NMR-Untersuchungen in Supersäuren^[10] noch mit zeitaufgelösten Methoden^[11] gelang bisher ein direkter

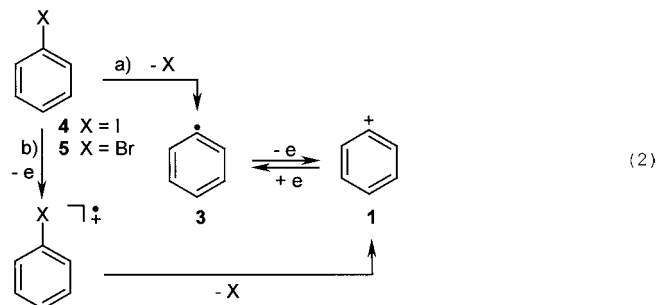
[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. M. Winkler
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14353
E-mail: sander@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

spektroskopischer Nachweis von **1**. Die Gasphasenchemie dieses Moleküls wurde mit ICR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden untersucht.^[12] Aus diesen Experimenten sind nur begrenzt Rückschlüsse auf strukturelle und elektronische Eigenschaften möglich. Insbesondere die Multiplizität des Grundzustandes und der genaue Abstand zwischen dem niedrigsten Singulett- (1A_1) und Triplett-Zustand (3B_1) wurden kontrovers diskutiert.^[1, 5–7] Das Photoelektronenspektrum des Phenylradikals **3** deutet darauf hin, dass **1** einen 1A_1 -Grundzustand aufweist, der 31 kJ mol⁻¹ unter dem 3B_1 -Niveau liegt.^[13] Neuere Ab-initio-Rechnungen sagen dagegen einen deutlich größeren Singulett-Triplett-Abstand von 75–80 kJ mol⁻¹^[6] oder sogar 103 kJ mol⁻¹^[7] voraus.

Die Matrixisolationstechnik hat sich als wertvolles Instrument für die Charakterisierung hochreaktiver neutraler Spezies wie Carbene und Radikale erwiesen. In einer Serie von Publikationen berichteten Andrews et al. über die Matrixisolation von Kationen, hergestellt durch Photoionisation neutraler Vorstufen mit der kurzwelligen Strahlung von Edelgas-Entladungslampen.^[14, 15] Die Identifizierung der Kationen erfolgte dabei hauptsächlich durch UV/Vis-Spektroskopie. Hier beschreiben wir die Matrixisolation und IR-spektroskopische Charakterisierung des Phenylkations **1**, hergestellt durch Vakuum-UV-Photolyse von Iodbenzol **4** und Brombenzol **5**.

Die Dissoziationsenergie der C-I-Bindung von Iodbenzol beträgt 2.8 eV (274 kJ mol⁻¹),^[16] und Bestrahlung von **4** (matrixisoliert in Argon bei 8 K) bei 254 nm liefert Phenylradikale **3** in hoher Ausbeute [Gl. (2)]. Das erhaltene IR-



Spektrum stimmt gut mit dem Spektrum des Photolyseproduktes von Dibenzoylperoxid überein.^[9] Das vertikale Ionisationspotential von **3** liegt bei 9.0 ± 0.2 eV^[6, 7] und das von **4** bei 8.7 eV^[17], sodass die Energie der Argon-Resonanzstrahlung (105–107 nm \approx 11.6–11.8 eV)^[15] ausreicht, um beide Spezies zu ionisieren und zusätzlich die C-I-Bindung in **4** zu spalten.^[18]

In einem typischen Experiment wurde **4** zusammen mit einem großen Überschuss an Argon bei 8 K auf ein spektroskopisches Fenster (CsI) sublimiert. Während der Abscheidung (2–3 h) wurde die Oberfläche der sich bildenden Matrix mit dem Licht einer fensterlosen Argon-Resonanzlampe bestrahlt. Das IR-Spektrum der Matrix (Abbildung 1 a) zeigt, dass trotz der drastischen Bedingungen ein großer Teil des eingesetzten Iodbenzols unverändert vorliegt. Außer dem Phenylradikal **3** lassen sich acyclische (acetylenische) Zersetzungsprodukte von **4**, kleine Mengen CO und

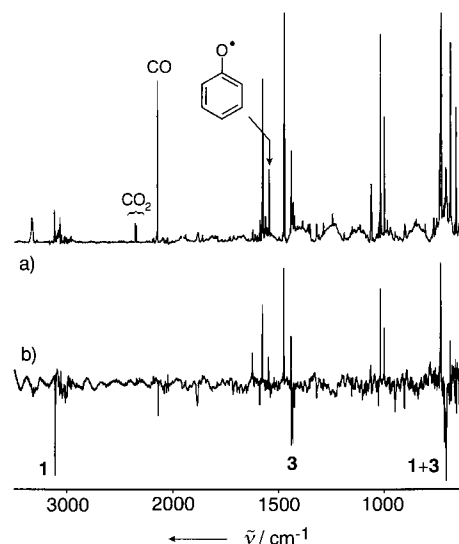


Abbildung 1. IR-Nachweis des Phenylkations **1**. a) IR-Spektrum von Iodbenzol **4** nach Argon-Resonanzbestrahlung und b) Differenzspektrum derselben Matrix nach Bestrahlung mit $\lambda > 400$ nm. Die verschwindenden Banden von **1** und **3** zeigen nach unten, die von **4** und dem Phenoxyradikal nach oben.

CO₂ sowie das Phenoxyradikal nachweisen. CO₂ wird stets durch Oxidation organischer Spurenverunreinigungen in der Mikrowellenentladung gebildet, und durch die intensive Vakuum-UV-Strahlung wird das CO₂ weiter in CO und Sauerstoffatome gespalten. Die Reaktion der Sauerstoffatome mit **3** führt schließlich zur Bildung des Phenoxyradikals.

Außer diesen Produkten tritt eine weitere Verbindung mit einer intensiven IR-Absorption bei 3110 cm⁻¹ auf. Weder **4** noch **3** noch Fragmentierungsprodukte aus der konventionellen Photo- oder Thermochemie von **4** zeigen Absorptionen zwischen 3100 und 3200 cm⁻¹. Bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) verschwinden sämtliche Banden des Phenylradikals sowie die Bande bei 3110 cm⁻¹ (Abbildung 1 b). Die Lage dieses IR-Signals stimmt ausgezeichnet mit der berechneten intensivsten IR-Absorption des Phenylkations **1** überein. Mit verschiedenen Dichtefunktionaltheorie(DFT)- und Ab-initio-Methoden wird die asymmetrische CH-Streckschwingung der *ortho*-Wasserstoffatome als intensivste Bande im hochfrequenten CH-Valenzschwingungs-Bereich des IR-Spektrums berechnet (Tabelle 1).

Die Argon-Resonanzbestrahlung von Brombenzol **5** während der Abscheidung führt zu einem ähnlichen Produktspektrum. Insbesondere tritt auch in diesem Fall die intensive, photolabile Bande bei 3110 cm⁻¹ auf (Abbildung 2). Bei der Photolyse von **5** bilden sich jedoch nur geringe Mengen an Phenylradikalen, sodass eine weitere intensive Bande des Phenylkations bei 713 cm⁻¹ beobachtet werden kann. Diese Bande wird der In-Plane/Out-of-Phase-CH-Deformationschwingung von **1** zugeordnet. Mit **4** als Vorstufe wird diese Bande durch intensive Absorptionen von **3** im gleichen Bereich des Spektrums überlagert. Das Phenylkation ist damit aus zwei unabhängigen Vorstufen zugänglich. Es hat einen 1A_1 -Grundzustand; ein 3B_1 -Grundzustand ist mit den beobachteten IR-Absorptionen nicht vereinbar (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich der berechneten (B3LYP/cc-pVDZ) und experimentellen IR-Daten von **1** und **3**. Alle Frequenzen sind unskaliert, nur Banden mit mindestens 10 % der Intensität des stärksten Signals sind aufgeführt.

Spezies	Mode	Sym.	B3LYP/cc-pVDZ		Ar, 8 K
			$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	I [km mol ⁻¹]	
1 (¹ A ₁)	3	b ₂	412	22	713
	7	b ₁	699 ^[a]	136	
	15	b ₂	1098	43	
	19	a ₁	1350	37	
	22	b ₂	1802	33	
	23	a ₁	3182	26	3110
	24	b ₂	3183	24	
	25	a ₁	3222	28	
	26	b ₂	3236	204	
	27	a ₁	3240	47	
1 (³ B ₁)	4	b ₁	591	18	
	6	b ₁	739	57	
	19	a ₁	1405	105	
	20	b ₂	1409	42	
	21	b ₂	1486	52	
	25	a ₁	3206	21	
3 (² A ₁)	26	b ₂	3215	38	
	5	b ₁	673	14	
	6	b ₁	721	52	
	13	a ₁	1048	9	
	19	b ₂	1457	5	
	20	a ₁	1466	7	
	25	a ₁	3183	5	
	26	b ₂	3186	22	3073
	27	a ₁	3198	10	3085

[a] Diese Bande ist deutlich blauverschoben (20–30 cm⁻¹), wenn bei den Rechnungen „Solvenseffekte“ berücksichtigt werden, indem **1** mit mehreren Argonatomen umgeben wird. Dagegen kompensieren sich diese Einflüsse auf die CH-Streckschwingung bei 3110 cm⁻¹ weitgehend, wenn eine größere Zahl von Argonatomen berücksichtigt wird.

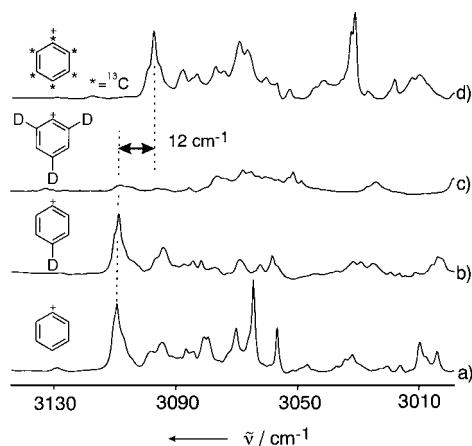


Abbildung 2. IR-Spektren von Brombenzol **5** und verschiedenen Isotopomeren nach Argon-Resonanzbestrahlung. a) **1**; b) [4-D₁]-**1**; c) [2,4,6-D₃]-**1**; d) [¹³C₆]-**1**. Alle Spektren wurden unter identischen experimentellen Bedingungen erhalten. Die hochfrequente Bande des Phenylkations ist in allen Fällen photolabil.

Um die Zuordnung der photolabilen IR-Banden zum Phenylkation weiter zu untermauern, wurden verschiedene Isotopomere von **1** aus den entsprechend markierten Brombenzolen [¹³C₆]-**5**, [D₃]-**5**, [2,4,6-D₃]-**5** und [4-D₁]-**5** hergestellt. Im vollständig ¹³C-markierten Isotopomer [¹³C₆]-**1** sind die Absorptionen bei 3110 und 713 cm⁻¹ um 12 bzw. 5 cm⁻¹

rotverschoben, in hervorragender Übereinstimmung mit den auf B3LYP/cc-pVDZ-Niveau berechneten Verschiebungen von 11 und 5 cm⁻¹.^[19] Selektive Deuterierung der *para*-Position in [4-D₁]-**1** lässt das Signal bei 3110 cm⁻¹ weitgehend unverändert, während es in den beiden *ortho*-dideutierten Verbindungen [2,4,6-D₃]-**1** und [D₃]-**1** verschwindet. Damit unterstreicht die selektive Deuterierung die Zuordnung der Bande bei 3110 cm⁻¹ zu einer CH-Valenzschwingung der *ortho*-Wasserstoffatome in **1**. Den DFT-Rechnungen zufolge haben alle CD-Streckschwingungen deutlich geringere Intensitäten als die entsprechenden CH-Valenzschwingungen und können daher nicht eindeutig zugeordnet werden. Die selektive Deuterierung zeigt darüber hinaus, dass es unter den gewählten Bedingungen nicht zu merklicher [1,2]-H-Verschiebung kommt.^[20] Die Barriere für diese Umlagerung ist mit 197 kJ mol⁻¹ (2.04 eV, B3LYP/cc-pVTZ) viel größer als in aliphatischen Carbokationen.

Die Bildung des Phenylkations aus **4** bzw. **5** kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen [Gl. (2)]: a) photochemische Dissoziation der C-X-Bindung unter Bildung von **3** und X-Atomen und anschließende Ionisation des Phenylradikals oder b) Photoionisation des Halogenbenzols unter Bildung des entsprechenden Radikalkations mit nachfolgender Spaltung der C-X-Bindung. Beide Prozesse sind energetisch möglich, aber experimentell nur schwer unterscheidbar. Die durch die Photoionisation freigesetzten Elektronen werden durch X-Atome oder durch Spurenverunreinigungen (z. B. O-Atome) abgefangen. Rekombination von **1** und X⁻ oder von **3** und X an der Oberfläche der sich bildenden Matrix führt zu **4** bzw. **5** zurück, was den hohen Anteil an nicht umgesetztem Edukt in der Produktmischung erklärt.

Chemische Evidenz für die Matrixisolation des Phenylkations stammt aus Abfangexperimenten mit molekularem Stickstoff. Wird das Argon mit ca. 5–10 % N₂ dotiert, nimmt die Intensität der Bande bei 3110 cm⁻¹ ab, während bei 2327 cm⁻¹ eine neue Bande beobachtet wird (Abbildung 3).

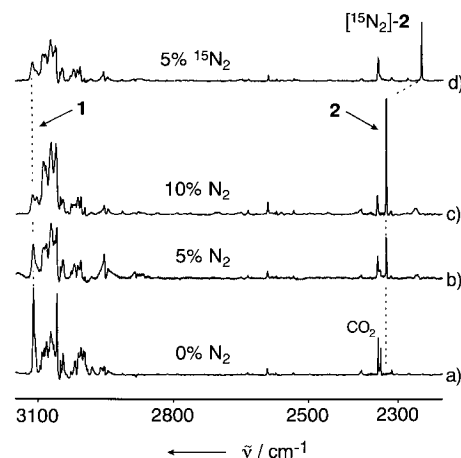


Abbildung 3. a)–c) „Titration“ von **1** mit ¹⁵N₂ und d) Abfang von **1** mit ¹⁵N₂. Die Spektren a)–c) wurden unter identischen experimentellen Bedingungen erhalten. Die Aufspaltung der CO₂-Bande in reinem Argon (Spektrum a) wird Matrix-Site-Effekten zugeschrieben^[23] und verschwindet, wenn der Edelgasverband durch größere Mengen N₂ gestört wird. Die N≡N-Valenzschwingung von **2** ist deutlich von diesen Absorptionen getrennt. In [¹⁵N₂]-**2** ist das entsprechende Signal um 78 cm⁻¹ rotverschoben (Spektrum d). Die angegebenen Stickstoff-Konzentrationen sind Schätzwerte.

Variation der zugesetzten N_2 -Menge zeigt, dass **1** mit Stickstoff „titriert“ werden kann. Mit $^{15}N_2$ als Abfangreagens kommt es zu einer Rotverschiebung der Bande bei 2327 cm^{-1} um 78 cm^{-1} , die damit eindeutig der $N\equiv N$ -Valenzschwingung im Benzoldiazoniumion **2** zugeordnet werden kann. Auf B3LYP/cc-pVDZ-Niveau entspricht diese Schwingungsmoder der intensivsten IR-Bande bei 2350 cm^{-1} (unskaliert), und die Rechnungen lassen eine Rotverschiebung von 79 cm^{-1} beim $^{15}N_2$ -Isotopomer erwarten.^[21] In festem Benzoldiazoniumchlorid wurde diese Absorption bei 2302 cm^{-1} und ein Isotopenshift von 75 cm^{-1} gefunden.^[22] Die vollständige Deuterierung des Phenylrestes in matrixisoliertem **2** hat keinen Einfluss auf Lage und Intensität der $N\equiv N$ -Streckschwingung, wiederum in völliger Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen.

Die geschilderten Experimente zeigen eindeutig, dass das Phenylkation **1** erstmals in kondensierter Phase hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Die gemessenen IR-Daten von **1** stimmen ausgezeichnet mit den DFT-berechneten Spektren für den 1A_1 -Zustand des Phenylkations überein, während ein Triplett-Grundzustand (3B_1) ausgeschlossen werden kann. Damit lässt sich die langdiskutierte Frage der Grundzustands-Multiplizität von **1** experimentell abschließend beantworten.

Eingegangen am 4. Januar 2000 [Z14504]

- [1] a) H. Zollinger, *Diazochemistry I*, VCH, New York, **1995**; b) *Dissociated Carbocations* (Hrsg.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, Chichester, **1997**.
- [2] W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1942**, 266–270.
- [3] a) M. Hanack, W. Holweger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 713–714; b) H. B. Ambroz, J. T. Kemp, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, 8, 353–365 und Lit. [1].
- [4] a) M. Speranza, Y. Keheyan, G. Angelini, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6377–6380; b) M. Speranza, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2933–2980 und Lit. [1].
- [5] a) J. D. Dill, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5428–5431; b) R. Gleiter, R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 8–23 und Lit. [1].
- [6] a) J. Hrusak, D. Schröder, S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 7541–7549; b) M. Krauss, S. Roszak, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, 310, 155–160.
- [7] A. Nicolaides, D. M. Smith, F. Jensen, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8083–8088.
- [8] a) C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 783–795; W. Maurer, I. Szele, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1079–1088; M. D. Ravenscroft, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 507–514; M. D. Ravenscroft, P. Skrabal, B. Weiss, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 515–520.
- [9] J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7400–7401.
- [10] K. Laali, I. Szele, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1737–1747.
- [11] S. Steenken, M. Ashokkumar, P. Maruthamuthu, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11925–11931.
- [12] M. Speranza, M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. G. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5583–5589.
- [13] V. Butcher, M. L. Costa, J. M. Dyke, A. R. Ellis, A. Morris, *Chem. Phys.* **1987**, 115, 261–267.
- [14] a) C. A. Wight, B. S. Ault, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1244–1249; b) L. Andrews, B. W. Keelan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 99–103; c) B. J. Kelsall, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1413–1419; für eine Übersicht über frühere Arbeiten siehe: d) L. Andrews, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1979**, 30, 79–101.
- [15] Das Emissionsspektrum einer Argon-Resonanzlampe ist beschrieben in L. Andrews, D. E. Tevault, R. R. Smardzewski, *Appl. Spectrosc.* **1978**, 32, 157–160.
- [16] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 493–532.
- [17] „Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry“: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17 (Suppl. No. 1).
- [18] Die Energiebetrachtungen sind grobe Abschätzungen für die Gasphase. In Gegenwart von Argon sollten die Ionisationsenergien aufgrund stabilisierender Wechselwirkungen der Ionen mit dem polarisierbaren Medium weiter erniedrigt sein.
- [19] DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [20] Diese Reaktion wurde kontrovers diskutiert; einen Überblick geben P. von R. Schleyer, A. J. Kos, K. Raghavachari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1296–1299.
- [21] Die Frequenz der $N\equiv N$ -Streckschwingung in **2** liegt relativ hoch, verglichen beispielsweise mit dem isoelektronischen Borabenzol- N_2 -Addukt (2198 cm^{-1}): G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 295–296. Die interessanten Bindungsverhältnisse in **2** werden ausführlich diskutiert in R. Glaser, C. J. Horan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7518–7525.
- [22] L. S. Gray, Jr., V. A. Fassel, R. N. Kniseley, *Spectrochim. Acta* **1960**, 16, 514–517.
- [23] R. G. V. Schettino, N. Brigot, *Chem. Phys.* **1978**, 34, 391–398.