

# Darstellung und Photoelektron-Spektrum von Ethyldithioxo- $\lambda^5$ -phosphoran $\text{H}_5\text{C}_2 - \text{P}(=\text{S})_2$

Hans Bock<sup>\*a</sup>, Matthias Kremer<sup>a[2]</sup>, Bahman Solouki<sup>a</sup> und Michael Binnewies<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt<sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt/Main 50

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg<sup>b</sup>,  
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 6. September 1991

**Key Words:**  $\lambda^5$ -Phosphoranes / Photoelectron spectroscopy

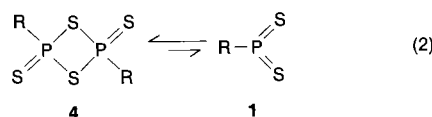
## Gas-Phase Reactions, 85<sup>[1]</sup>. — Preparation and Photoelectron Spectrum of Ethyldithioxo- $\lambda^5$ -phosphorane $\text{H}_5\text{C}_2 - \text{P}(=\text{S})_2$

The first alkylidithioxo- $\lambda^5$ -phosphorane **1a** is obtained by selective monomerization of its readily accessible dimer, 2,4-diethyl-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -dithiadiphosphetane-2,4-dithione [**4** (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ )], at 970 K in the gas phase and characterized by its photoelectron spectrum, which is assigned by both Koopmans' correlation and radical-cation state comparison with the halogen derivatives FPS<sub>2</sub> (**1b**) and ClPS<sub>2</sub> (**1c**).

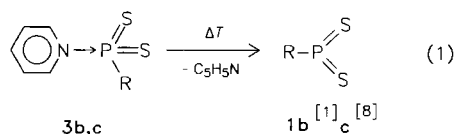
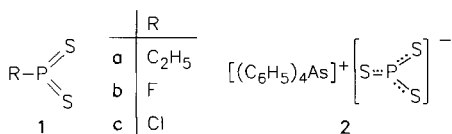
toelectron spectrum, which is assigned by both Koopmans' correlation and radical-cation state comparison with the halogen derivatives FPS<sub>2</sub> (**1b**) and ClPS<sub>2</sub> (**1c**).

Zu der rasch anwachsenden Zahl von Verbindungen, die durch Mehrfach-Bindungen zwischen Nichtmetall-Elementen der dritten und höherer Perioden den Geltungsbereich der klassischen Doppelbindungsregel zunehmend einschränken, gehören als Prototypen auch die  $\sigma^3\lambda^5$ -Dithioxophosphorane **1**<sup>[3]</sup>. Sie konnten durch raumerfüllende Gruppen kinetisch stabilisiert  $\{1 [\text{R} = 2,4,6-(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_6\text{H}_2]\}$ <sup>[3–6]</sup> oder als monomeres Trithiometaphosphat-Salz **2**<sup>[3,7]</sup> in Substanz isoliert werden, und ihre reaktiven, vieratomigen Halogen-Derivate ließen sich durch thermische Gasphasen-Dissoziation der entsprechenden Pyridinium-Betaine **3** unter ange-nähert unimolekularen Bedingungen erzeugen und photoelektronen-spektroskopisch charakterisieren<sup>[1,8]</sup> [Gl. (1)].

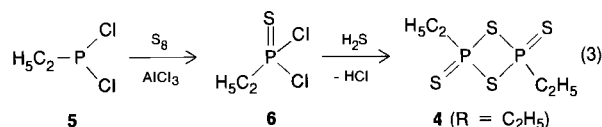
**4** und monomerem  $\sigma^3\lambda^5$ -Dithioxophosphoran **1** postuliert<sup>[13–16]</sup> [Gl. (2)].



Die hier beschriebene und PE-spektroskopisch analysierte<sup>[17]</sup> Kurzweg-Thermolyse<sup>[18]</sup> von 2,4-Diethyl-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -dithiadiphosphetan-2,4-dithion [**4** (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ )]<sup>[19]</sup> sollte zeigen, ob das Gleichgewicht (2) in der Gasphase unter ange-nähert unimolekularen Bedingungen auf der Seite des Monomeren liegt und so erstmals ein alkyliertes  $\sigma^3\lambda^5$ -Dithioxophosphoran **1** mittlerer Molekülgröße nachgewiesen werden kann.



Kinetisch ungeschützte Phenyl- und Alkyl-Derivate **1** sind nur als Dimere **4** bekannt und werden — wie insbesondere das 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-substituierte Lawesson-Reagenz<sup>[9–11]</sup> — als vorteilhafte Sulfurierungs-Reagenzien<sup>[12]</sup> z. B. von Ketonen, Estern oder Thioestern<sup>[12–14]</sup> verwendet. Bei einigen dieser Reaktionen wird in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dimerem Dithioxodithiadiphosphetan



**4** (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) wird durch Umsetzung des aus Dichlor-ethylphosphan (**5**) erhaltenen Ethylthiophosphonsäuredichlorids (**6**) mit Schwefelwasserstoff dargestellt<sup>[19]</sup> [Gl. (3)] und sollte nach den Kristallstrukturdaten des Dimethyl-Derivates<sup>[20]</sup> ebenfalls einen planaren Vierring mit Innen-winkeln P–S–P von 84° sowie Abstände P–S von 214 pm und P=S von 195 pm aufweisen<sup>[20]</sup>. Hiervon ausgehend sagt eine MNDO-Berechnung des Dimeren **4** (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) für den He(I)-Meßbereich seines Photoelektronen-Spektrums (Abb. 1) insgesamt 20 Ionisierungen voraus, die anhand einer Koopmans-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ , mit MNDO-Eigenwerten (Abb. 1 und 2) zugeordnet werden.

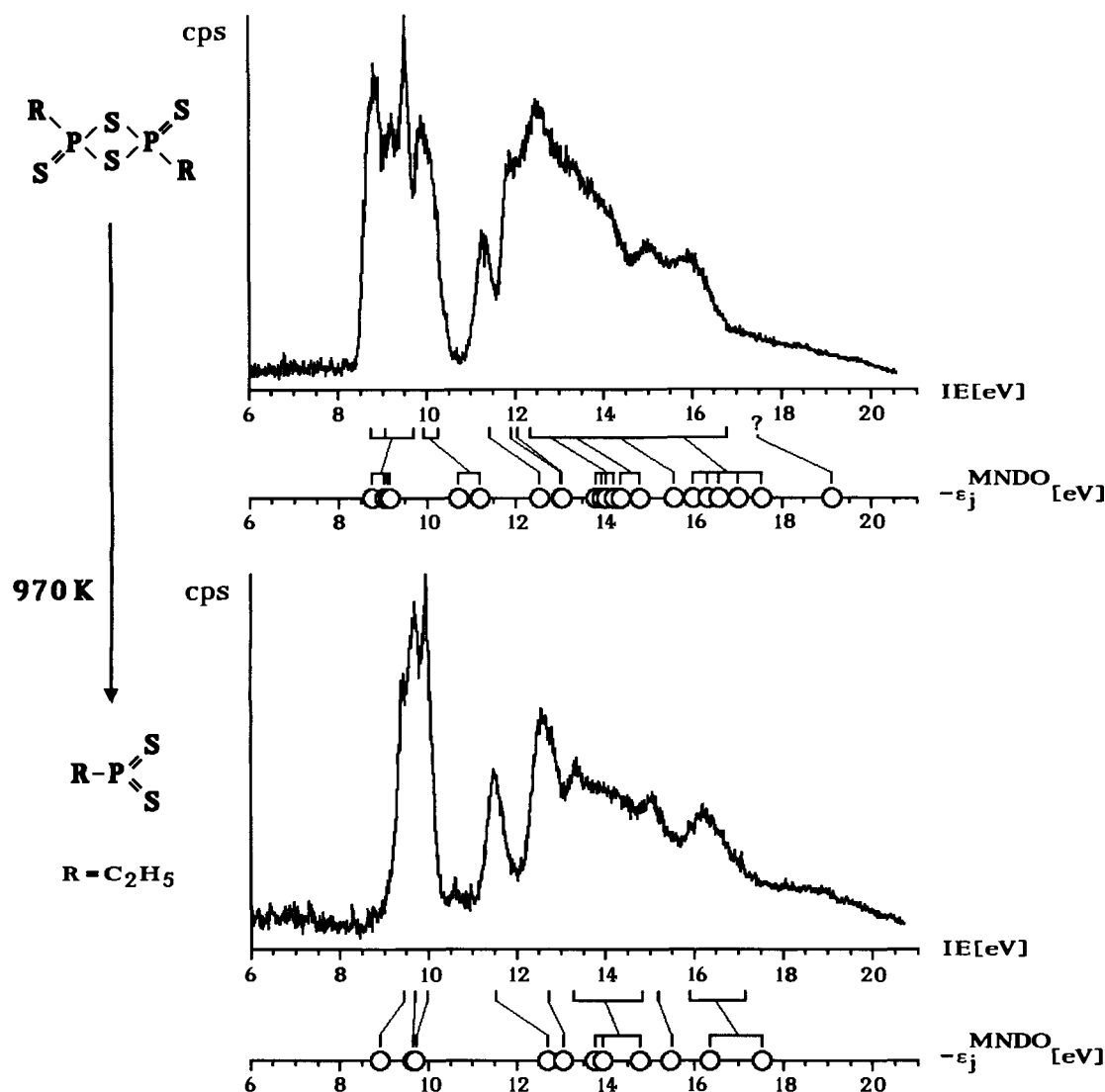


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von **4** ( $R = C_2H_5$ ) und von **1a**, dem einzigen Produkt seiner Kurzweg-Thermolyse bei 970 K einschließlich ihrer Zuordnung durch Koopmans-Korrelationen mit MNDO-Eigenwerten

Im He(I)-PE-Spektrum von **4** ( $R = C_2H_5$ ) (Abb. 1) ist der niederenergetische PE-Bandenkomplex mit Intensitätsmaxima bei 8.8, 9.16, 9.5 und 9.95 eV nach den MNDO-Resultaten (Abb. 2) auf insgesamt sechs Ionisierungen in Radikalkationenzustände mit dominanten Anteilen der Schwefel-Elektronenpaare  $n_s$  zurückzuführen, von denen vier an den exocyclischen und die beiden vom  $n_s^2$ -Typ an den Ring-Schwefel-Zentren lokalisiert sind. Der Einzelbande bei 11.3 eV wird ein Radikalkationenzustand mit vergleichbar großen  $\pi_{P=S}$ - und Ring- $\sigma_{SP}$ -Beiträgen zugeordnet. Zwei  $\sigma_{SP}$ -Ionisierungen (Abb. 2: 23 und 22) führen zur 11.9-eV-Schulter des sonst kaum strukturierten Bandenhügels zwischen 11.6 und 14.6 eV, der zumindest noch sieben weitere Ionisierungsbanden aus den Ethyl-Substituenten und dem Vier-ring- $\sigma$ -Gerüst – vier vom  $\sigma_{CH}$ -, zwei vom  $\sigma_{PCC}$ - und eine vom  $\sigma_{PSP}$ -Typ – enthalten sollte. Nach der MNDO-Korrelation müßten die sich anschließenden PE-Banden mit erkennbaren Maxima bei 15 und 16 eV durch weitere Gerüst-

ionisierungen mit deutlichen  $3s_S$ -Beiträgen zustandekommen.

Die Kurzweg-Thermolyse von **4** ( $R = C_2H_5$ ) wird bei  $10^{-3}$  mbar in einem Strömungsrohr durchgeführt<sup>[17,18]</sup>, das durch den im PE-Spektrometer eingebauten Ofen<sup>[18]</sup> beheizt wird (vgl. Exp. Teil). Die Substanz wird aus dem geräteinternen Feststoffverdampfer bei 440 K in die Thermolysezone sublimiert. Die unter Temperaturerhöhung von jeweils 50 K aufgenommenen He(I)-PE-Spektren zeigen erst oberhalb 950 K temperaturabhängige Veränderungen: Plötzlich verschwinden die PES-Banden von **4** ( $R = C_2H_5$ ), und bei 970 K wird das Ionisationsmuster eines neuen Moleküls mit Intensitätsmaxima bei 9.45, 9.69, 9.93, 11.5, 12.6, 13.4, 15.1 und 16.3 eV registriert. Die naheliegende Vermutung, daß als einziges Thermolyseprodukt nach (2) monomeres **1a**, entstanden ist, kann sowohl durch die Spektrenzuordnung anhand einer Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten (Abb. 1 und 3) als auch durch einen Radikalkat-

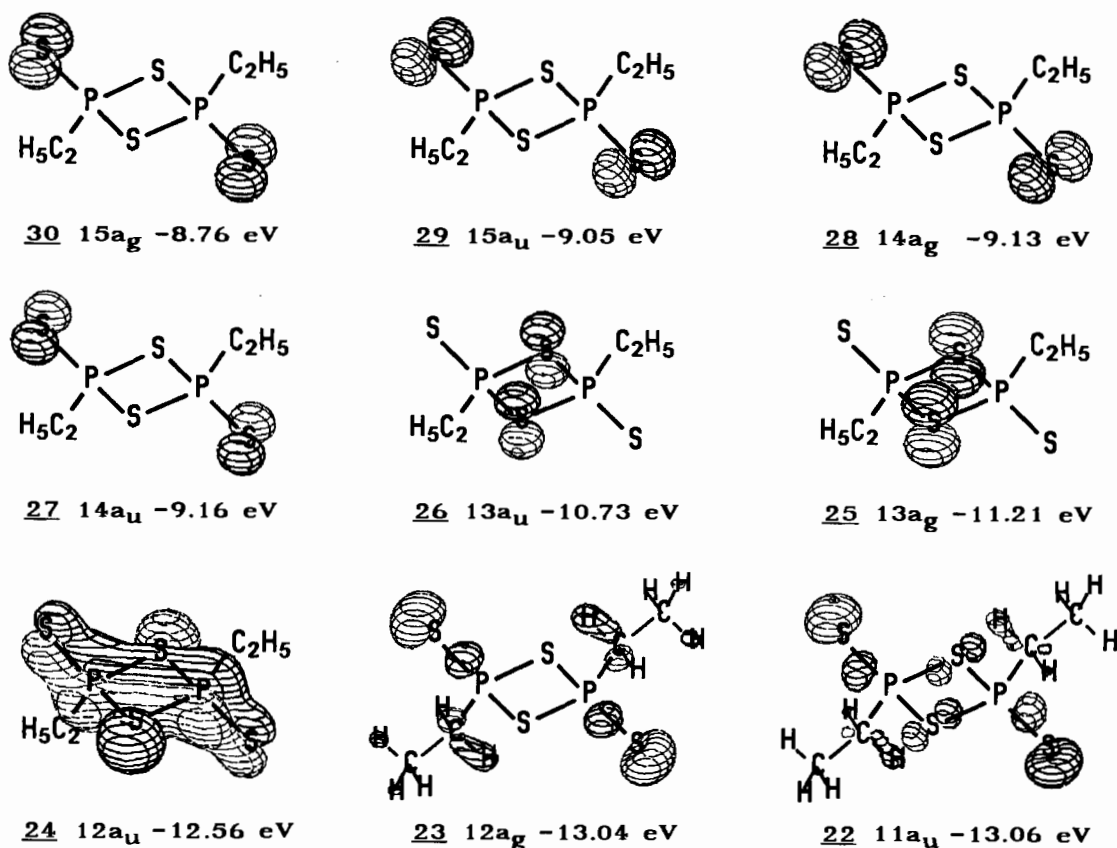


Abb. 2. MNDO-Eigenwerte und -Diagramme der obersten 9 besetzten Molekülorbitale von **4** ( $R = C_2H_5$ ) mit Kennzeichnung unter Annahme von  $C_r$ -Symmetrie

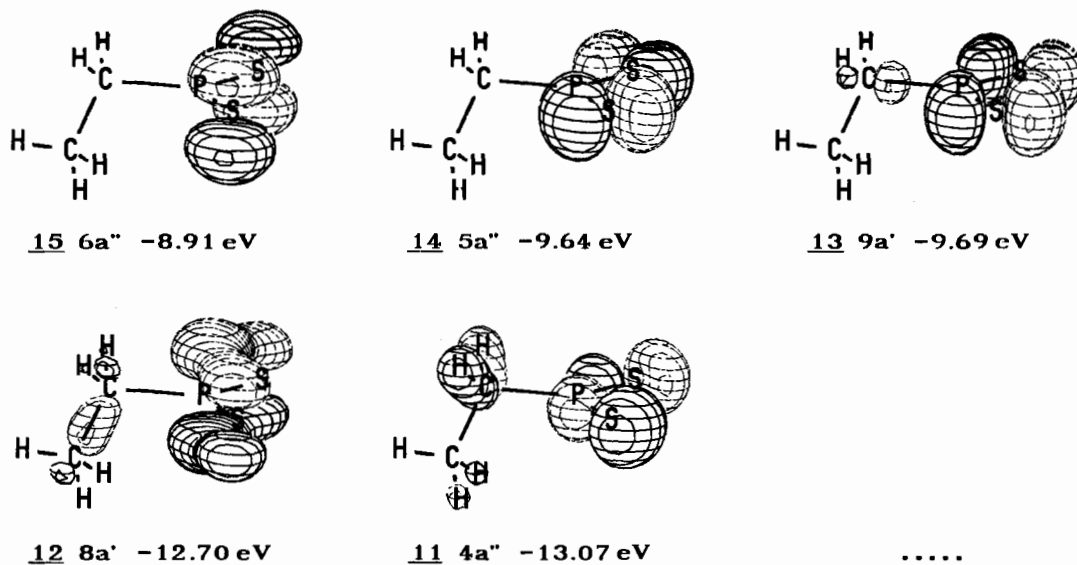


Abb. 3. MNDO-Eigenwerte und -Diagramme der obersten 5 besetzten Molekülorbitale von **1a** mit Kennzeichnung unter Annahme von  $C_r$ -Symmetrie

ionenzustands-Vergleich mit den zum noch unbekannten Methyl-Derivat iso(valenz)elektronischen Halogen-Verbindungen **1b**<sup>[1]</sup> und **1c**<sup>[8]</sup> (Abb. 4) bestätigt werden.

Das He(I)-PE-Spektrum des durch Kurzweg-Thermolyse von **4** ( $R = C_2H_5$ ) bei 970 K und  $10^{-3}$  mbar dargestellten **1a** (Abb. 1) läßt sich mit Hilfe einer zufriedenstellenden Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten (Abb. 1

und 3) wie folgt zuordnen: Erwartet und gefunden werden 11 vertikale Ionisierungen. Der intensiven, niederenergetischen PES-Bande mit Intensitätsmaxima bei 9.45, 9.69 und 9.93 eV sind hiervon drei zuzuweisen, die in den Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(^2A')$  und die beiden niedrigsten angeregten Zustände  $\tilde{A}(^2A')$  sowie  $\tilde{B}(^2A')$  führen und sich anhand der Molekülorbital-Diagramme durch dominante

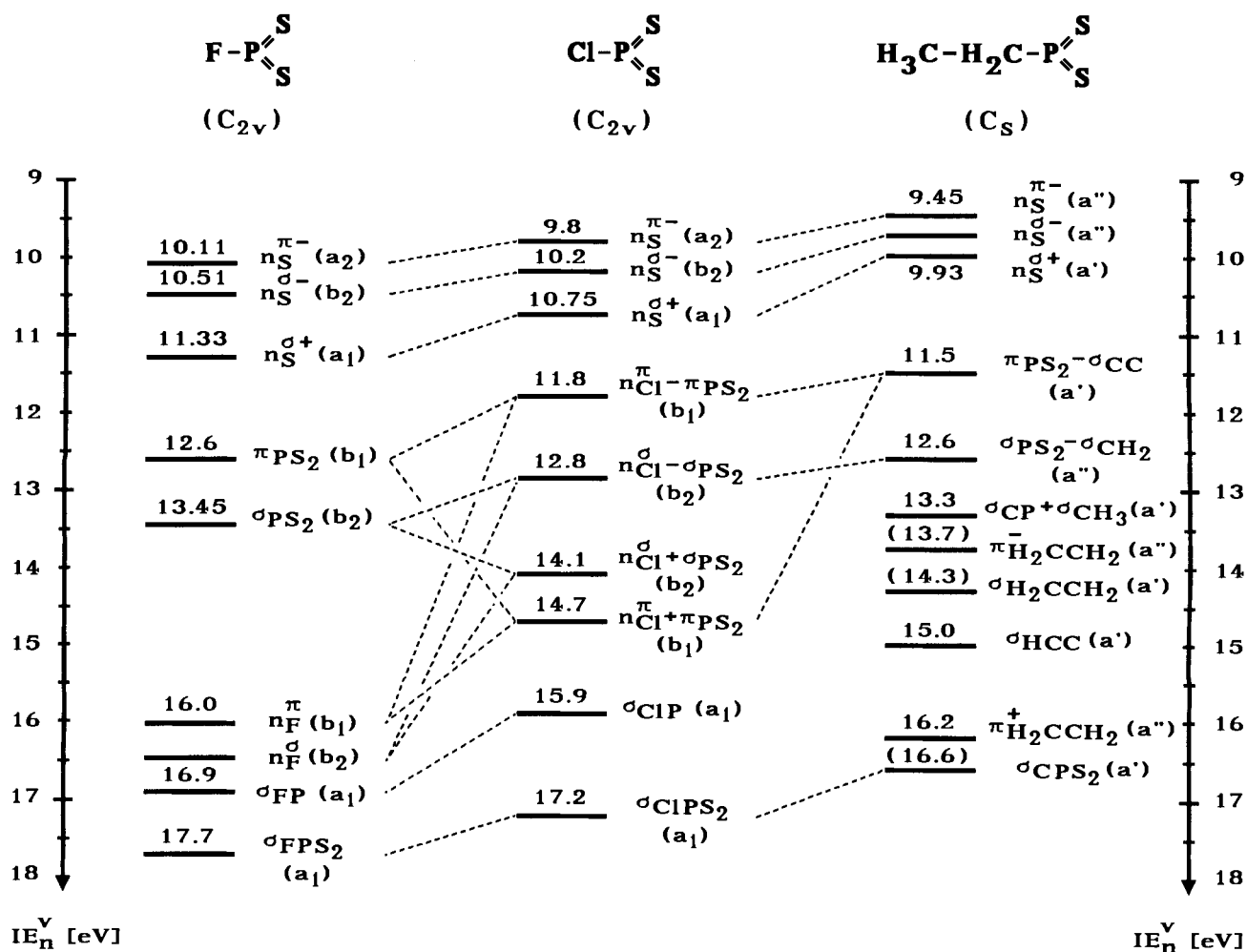


Abb. 4. Radikalkationenzustands-Vergleich der iso(valenz)elektronischen Halogen-Derivate **1b** und **1c** mit dem eine zusätzliche  $\text{H}_2\text{C}$ -Gruppe enthaltenden Ethyl-Derivat **1a** (in Klammern Schätzwerte der vertikalen Ionisierungsenergien aus überlappenden Banden)

Schwefel-Elektronenpaar-Anteile vom Typ  $n_S^{\pi-}$ ,  $n_S^{\sigma-}$  und  $n_S^{\sigma+}$  charakterisieren lassen. Die Einzelbande bei 11.5 eV repräsentiert den Radikalkationenzustand  $\tilde{\text{C}}(^2\text{A}'')$ , in dem die erzeugte positive Ladung über das  $\pi_{\text{SPS}}$ -System und die koplanare  $\sigma_{\text{CC}}$ -Bindung delokalisiert ist (Abb. 3: 12). Bei 12.6 eV erfolgt die Ionisierung in einen  $\text{H}_3\text{C}_2-\text{PS}_2^{+\cdot}$ -Zustand mit Hauptanteilen im  $\sigma_{\text{PS}_2}$ -Gerüst und in der benachbarten  $\text{H}_2\text{C}$ -Gruppe (Abb. 3: 11). Im Bereich zwischen 13 und 16.3 eV überlappen nach der MNDO-Eigenwert-Korrelation (Abb. 1) fünf Banden zu einem wenig strukturierten Ionisationshügel, die zu Radikalkationenzuständen mit dominierenden  $\sigma$ -Gerüstanteilen gehören.

Der Radikalkationenzustands-Vergleich mit **1b** und **1c** (Abb. 4) bestätigt die Koopmans-Zuordnung des PE-Spektrums von **1a** (Abb. 1 und 3) weitgehend und liefert zusätzliche Informationen. Vorauszuschicken ist, daß sich infolge Wahl der Spiegelebene  $\sigma_{yz}$  als CCP-Ebene im als  $C_s$ -symmetrisch angenommenen **1a** beim Übergang  $C_{2v} \rightarrow C_s$  die irreduziblen Darstellungen  $a_1, b_1 \rightarrow a'$  und  $a_2, b_2 \rightarrow a''$  transformieren. Hiermit werden die drei Radikalkationenzustände niedrigster Energie mit  $n_S^{\pi-}$ ,  $n_S^{\sigma-}$  und  $n_S^{\sigma+}$ -Hauptanteilen unmittelbar vergleichbar, und es ist zu erkennen (Abb. 4), daß sich ihre vertikalen Ionisierungsenergien mit abneh-

mender effektiver Kernladungszahl des benachbarten Substituenten-Zentrums  $\text{F} > \text{Cl} > \text{C}$  erwartungsgemäß um 0.66 bis 1.40 eV erniedrigen. Die gleichzeitig verringerte Aufspaltung von 1.22 eV ( $\text{F}$ )  $>$  0.95 eV ( $\text{Cl}$ )  $>$  0.48 eV ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) kann nach Störung 2. Ordnung<sup>[21]</sup> auf zunehmende Wechselwirkung mit energetisch näher liegenden Zuständen gleicher Symmetrierasse zurückgeführt werden, d.h. bei **1a** insbesondere auf die zwischen  $n_S^{\sigma-}(a')$  und  $\pi_{\text{PS}_2}-\sigma_{\text{CC}}(a')$ , deren Energiedifferenz mit 1.53 eV erheblich größer ist als die von 1.05 eV zwischen  $n_S^{\sigma+}(a_1)$  und zwischen  $n_{\text{Cl}}^{\pi}-\pi_{\text{PS}_2}(b_1)$  in **1c**. Als weitere Radikalkationenzustände lassen sich – wenn auch durch die starke Mischung mit den  $n_{\text{Cl}}$ -Anteilen verzerrt [ $\text{IE}_1^v(\text{HCl}) = 12.75 \text{ eV}^{[22]} \ll [\text{IE}_1^v(\text{HF}) = 16.0 \text{ eV}^{[22]}]$  – die mit  $\pi_{\text{PS}_2}$ - und  $\sigma_{\text{PS}_2}$ -Charakter vergleichen, deren Energie vom Fluor- zum Ethyl-Derivat ebenfalls zwischen 1.1 und 0.85 eV sinkt. Schließlich folgt nach fünf eingeschobenen  $\text{H}_3\text{C}_2-\text{PS}_2^{+\cdot}$ -Zuständen mit überwiegenden  $\sigma_{\text{CCH}}$ -Anteilen der vom Typ  $\sigma_{\text{CPS}_2}(a')$  dessen vertikale Ionisierungsenergie infolge  $Z_{\text{eff}}(\text{F}) > Z_{\text{eff}}(\text{Cl}) > Z_{\text{eff}}(\text{C})$  0.6 eV über dem mit  $\sigma_{\text{CIPS}_2}(a_1)$  bezeichneten und 1.1 eV über  $\sigma_{\text{FPS}_2}(a_1)$  liegt.

Insgesamt belegt der wesentlich durch die Unterschiede in den effektiven Kernladungen der benachbarten Substituenten-Zentren beherrschte Radikalkationszustands-Ver-

gleich von **1a** mit **1b** und **1c**, daß bei Gasphasen-Thermolyse der dimeren Vierring-Verbindung **4** ( $R = C_2H_5$ ) bei 970 K und  $10^{-3}$  mbar selektiv monomeres Ethyldithioxo- $\lambda^5$ -phosphoran (**1a**) entsteht. Möglicherweise kann die Umsetzung (2) bei Blitz-Vakuumpyrolyse unter optimalen Bedingungen und bei Derivaten mit geeigneten Alkyl- und Aryl-Resten R zu einer präparativen Darstellungsmethode der wegen ihrer Reaktivität interessanten Dithioxo- $\lambda^5$ -phosphorane **1** ausgebaut werden.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Experimenteller Teil

**2,4-Diethyl-1,3,2,2',4,4'-dithiadiphosphetan-2,4-dithion** [**4** ( $R = C_2H_5$ )]: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer, Magnetrührer und einem bis zum Boden reichenden Gas-einleitungsrohr werden 11 g (67 mmol) **6** auf 470 K erhitzt, wobei zweimal 10 h über ein vorgeschaltetes  $CaCl_2$ -Rohr getrockneter Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die Innentemperatur steigt mit fortschreitender Reaktion langsam an und wird durch verminderte Beheizung zwischen 450 und 470 K gehalten. Die Reaktionsmasse wird vorteilhaft bereits während des Erkaltsens mit einem Glasstab grob zerkleinert. Reste von  $H_2S$  und  $HCl$  werden durch 15 min. Evakuieren auf  $10^{-2}$  mbar entfernt, und der Feststoff wird rasch in einem Mörser zerrieben. Nach Waschen mit Tetrachlormethan und Trocknen bei  $10^{-2}$  mbar wird aus Chlorbenzol umkristallisiert und anschließend bei  $10^{-3}$  mbar und 400 K sublimiert; Ausb. 5.0 g (65%) blaßgelbe Kristalle mit Schmelzpunkt 420 K (Lit.<sup>[19]</sup> 419–421 K), Reinheitskontrolle durch He(I)-PE-Spektrum (Abb. 1).

**Photoelektronen-Spektren** werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 aufgenommen, das je nach Meßbedingungen (meist 1000 cps) ein Auflösungsvermögen zwischen 10 und 20 meV besitzt. Die Energieskala wird durch Zudosieren von Edelgasen ( $Xe: {}^2P_{3/2} = 12.13$  eV,  ${}^2P_{1/2} = 13.43$  eV;  $Ar: {}^2P_{3/2} = 15.76$  eV,  ${}^2P_{1/2} = 15.94$  eV) kalibriert. Der Substanzdruck am Probeneinlaß des PE-Spektrometers liegt zwischen  $10^{-2}$  und  $5 \times 10^{-1}$  mbar und wird über die Sublimationstemperatur am geräteinternen Feststoffverdampfer eingestellt. Die Substanz wird direkt hinter der Ionisationskammer an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock (Abb. 5: Kühlfalle KF) ausgefroren, um Spektrometer-Kontaminationen zu verringern. Alle Spektren sind mit dem neu entwickelten Programm-Paket PES<sup>[2]</sup> aufgezeichnet worden, das auf Wunsch zur Verfügung steht. Es läuft auf Personalcomputern ATARI-ST ( $\geq 2$  Mb, Festplatte, HPGL-Plotter, DMA-Interface) und unterstützt die on-line-Registrierung von He(I)-PE-Spektren mit den Leybold-Heraeus-PE-Spektrometern UPG 200 und Mini-UPG. Mehr als 50 Programmfunktionen dienen der Darstellung, Verwaltung und interaktiven Bearbeitung der Meßdaten und erlauben beispielsweise Kalibrierung, Basislinienkorrektur, FFT-Rauschunterdrückung sowie gewichtete Subtraktionen aus Mehrkomponenten-Spektren.

**Gasphasen-Thermolysen** von **4** ( $R = C_2H_5$ ) werden im geräteinternen Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers Leybold-Heraeus UPG 200 durchgeführt<sup>[2]</sup> (Abb. 5). Die Thermolyse-Apparatur wird zunächst durch Ausheizen auf 870 K von chemisorbierten Wasserspuren befreit, zur Reinheitskontrolle ein PE-Spektrum der Ausgangsverbindung registriert und danach die Temperatur der Reaktionszone in Schritten von 50 K erhöht.

**MNDO-Berechnungen**<sup>[23]</sup> erfolgen mit den von M. J. S. Dewar (Gainesville, Florida) sowie T. Clark (Universität Erlangen) freund-

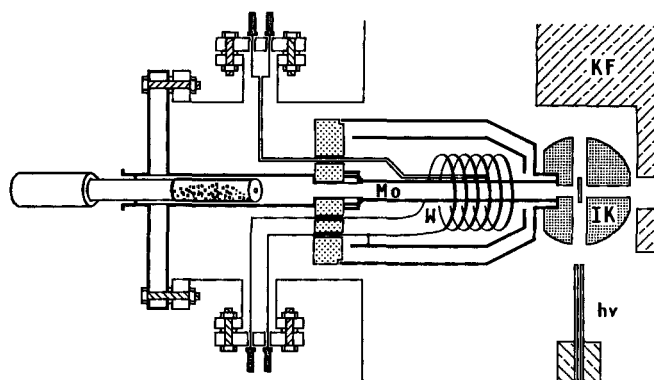


Abb. 5. Geräteinterner Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers Leybold-Heraeus UPG 200 (Mo: beheiztes Molybdän-Rohr; W: Wolfram-Glühdraht; hv: Helium-Lampe; IK: Ionisationskammer; KF: Kühlfalle)

licherweise zur Verfügung gestellten Programmen AMPAC/SCAMP (Versionen 2.1–4.3) auf den Rechnern VAX11/750 und IBM RISC 6000-320 des Frankfurter Arbeitskreises. Zur graphischen Darstellung von Orbital-Diagrammen wird eine modifizierte Version des Programmpaketes ORBIT<sup>[24]</sup> benutzt. Ein hierzu selbst erstelltes Programm HPTRANS erlaubt – in Versionen für TEKTRONIX 4010 (VAX11/750) sowie für AIX-XWINDOWS (IBM RISC 6000-320) eine bequeme „on-screen“-Darstellung auf den vorhandenen grafikfähigen Systemen.

## CAS-Registry-Nummern

**1a:** 41391-49-5 / **1b:** 137649-46-8 / **1c:** 67318-23-4 / **4** ( $R = C_2H_5$ ): 126472-37-5 / **6:** 993-43-1

[1] 84. Mitteilung: H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, M. Meisel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.

[2] M. Kremer, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, 1991.

[3] Vgl. z. B. J. I. Cadogan, P. K. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 3–88.

[4] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 1004.

[5] J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5885.

[6] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 317.

[7] H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 82.

[8] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1373.

[9] H. Hoffmann, G. Schuhmacher, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2963.

[10] B. S. Pedersen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2433.

[11] A. A. El-Barabary, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2641, 2647.

[12] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed., **1982**, Bd. E1.

[13] K. A. Jorgensen, M. T. M. El-Wassimy, S. O. Lawesson, *Synthesis* **1983**, 373.

[14] A. Ecker, I. Boie, U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 191.

[15] M. Baudler, K. Kipler, H. W. Valpert, *Naturwissenschaften* **1967**, 54, 43; M. Baudler, H. W. Valpert, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* **1967**, 27B, 222.

[16] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1812.

[17] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 427.

[18] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohamand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H. P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **1988**, 173, 31.

[19] P. E. Newallis, J. P. Chupp, L. C. D. Groenweghe, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3829; vgl. auch: K. Sasse, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed., **1982**, Bd. XII, S. 316, 342, 555.

- [20] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1962**, 300; J. J. Daly, *ibid.* **1962**, 4065.
- [21] Vgl.: E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, 2. Aufl., Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 168–205.
- [22] Vgl.: K. Wittel, H. Bock, „Photoelectron Spectra of Halogen Compounds“ in *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. D (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester **1983**, S. 1499–1603 und zit. Lit.
- [23] M. J. S. Dewar, J. Friedhelm, G. Grady, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *Organometallics* **1986**, 5, 375 und zit. Lit.
- [24] W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**.

[342/91]