

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOTOELEKTRONEN-SPEKTREN UND MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN: CLV. ISOMERE THIONITROSYLE: $H_3C-N=S$ und $F_3C-S=N$

Bahman Solouki<sup>a</sup>; Hans Bock<sup>a</sup>; Herbert Roesky<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, FRG, Germany <sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen-Weende, FRG, Germany

**To cite this Article** Solouki, Bahman , Bock, Hans and Roesky, Herbert(1996) 'PHOTOELEKTRONEN-SPEKTREN UND MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN': CLV. ISOMERE THIONITROSYLE:  $H_3C-N=S$  und  $F_3C-S=N$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 114: 1, 67 — 74

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509608046411

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046411>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# PHOTOELEKTRONEN-SPEKTREN UND MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN<sup>1</sup>: CLV. ISOMERE THIONITROSYLE: H<sub>3</sub>C—N=S und F<sub>3</sub>C—S≡N

BAHMAN SOLOUKI und HANS BOCK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11,  
D-60439 Frankfurt/Main, BRD, Germany*

und

HERBERT ROESKY

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,  
D-37077 Göttingen-Weende, BRD, Germany*

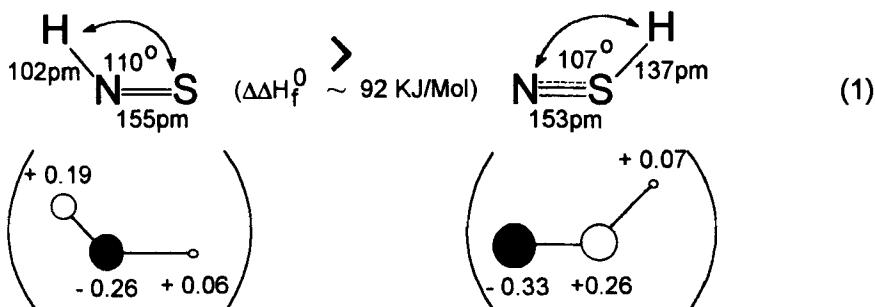
(Received February 27, 1996)

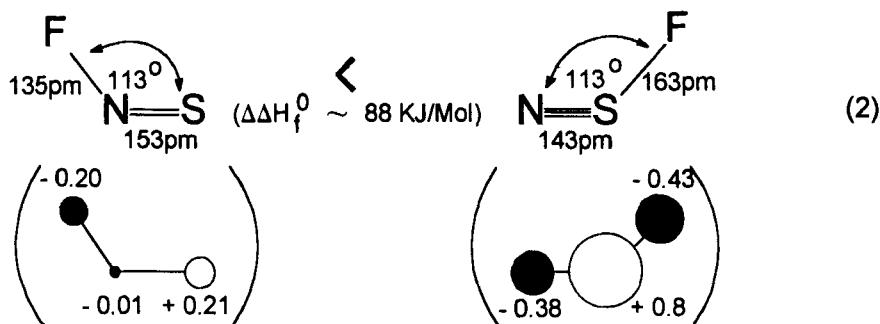
Thermal fragmentation of the well-designed precursor molecules, 3,4-dihydro-1,2,3-thiadiazole and bis(dimethylamino)sulfide as well as N-fluoroformylimino-trifluoromethyl-sulfurfluoride, allows to generate the kinetically unstable thionitrosyl derivatives H<sub>3</sub>C—N=S and F<sub>3</sub>C—S≡N in the gasphase and to characterize them by their photoelectron spectroscopic ionization patterns. The assignment of the He (I) PE-spectra, which remain after digital subtraction of all PE bands from thermolytic side-products, is achieved via Koopmans' correlation with eigenvalues from geometry-optimized MNDO or ab initio calculations and is supported by a radical cation state comparison with chemically related molecules such as H<sub>3</sub>C—N=O or F—S≡N.

**Key words:** Thionitrosomethane, thiazyl-trifluoromethane, photoelectron-spectra, MNDO and ab initio calculations.

## 1. AUSGANGSPUNKTE

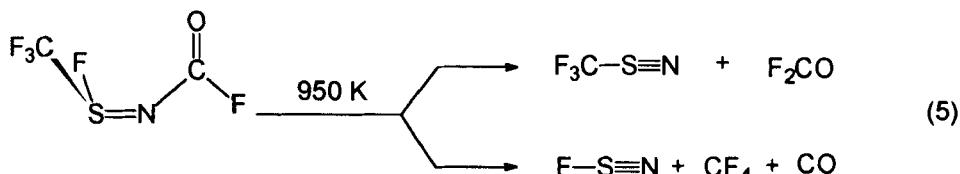
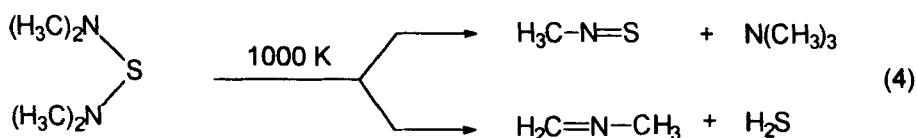
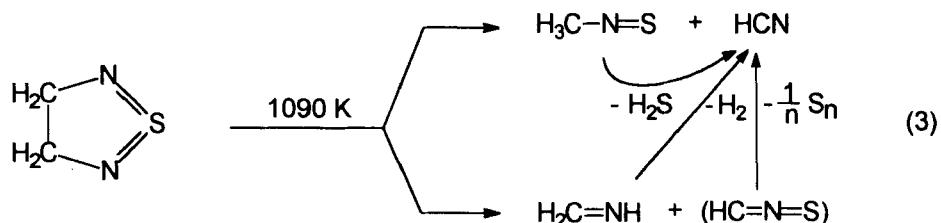
Moleküle geringer Zentrenzahl lassen sich vorteilhaft durch Zustandsvergleiche mit geeigneten iso(valenz)elektronischen Modellverbindungen<sup>2–4</sup> kennzeichnen und ihre Moleküleigenschaften diskutieren—iso(valenz)elektronische Musterbeispiele sind H<sub>3</sub>C—B≡O/H<sub>3</sub>C—C≡N<sup>5</sup> oder H<sub>3</sub>C—P=CH<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>C—N=CH<sub>2</sub>.<sup>6</sup> Für die isomeren Thionitrosyle X—N=S und X—S≡N mit X = H, F sagen hochkorrelierte quanten-chemische Berechnungen<sup>7–10</sup> folgende Strukturen, relative Stabilitäten und Ladungsverteilungen voraus:





„Donor“-substituierte Thionitrosole sollten demnach bevorzugt eine Struktur  $R-N=S$  mit formaler Doppelbindung und ausgeglichener Ladungsverteilung (1); solche mit Akzeptor-Substituenten dagegen die isomere Anordnung  $X-S\equiv N$  mit polarer und daher formal dreifacher Bindung (2) aufweisen. Die Strukturen bekannter Derivate wie die aus  $R_2NNH_2$  und  $S_8$  oder  $S_2Cl_2$  zugänglichen Dialkylamino-Derivate  $R_2N-N=S$ <sup>11,12</sup> oder die Halogen-Verbindungen  $F-N\equiv S$ ,<sup>13-15</sup>  $F_3S\equiv N$ ,<sup>14,15</sup>  $Cl-N\equiv S$ ,<sup>14,15</sup> oder  $Br-N\equiv S$ ,<sup>16</sup> stimmen mit den Ergebnissen der Berechnungen<sup>7,8,17,18</sup> überein.

Die kinetisch instabilen<sup>19</sup> Methylthionitrosoyl-Derivate  $H_3C-N=S$  und  $F_3C-S\equiv N$  können durch thermische Fragmentierung geeigneter Ausgangsverbindungen unter angenähert unimolekularen Bedingungen bei  $10^{-1}$  mbar in der Gasphase erzeugt<sup>3,4</sup> werden:



Die Reaktionen können durch PE-spektroskopische on line-Gasanalytik<sup>3</sup> optimiert werden. Durch digitale Subtraktion der Ionisationsmuster aller in (3) bis (5) angegebenen Nebenprodukte gelingt es, die PE-Spektren der Zielmoleküle  $H_3C-N=S$

und  $\text{F}_3\text{C}-\text{S}\equiv\text{N}$  „freizulegen“ und mithilfe geometrie-optimierter, hochkorrelierter MNDO- oder ab initio-Eigenwerte über Koopmans'-Korrelation,  $\text{IE}_n^* = -\varepsilon_j^{\text{SCF}}$ , zuzuordnen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Ausgangsverbindungen:* 3,4-Dihydro-1,2,3-thiadiazol<sup>20</sup> sowie N-Fluoroformyliminotrifluoromethyl-sulfurfluorid,  $\text{F}_3\text{CS}(\text{F})\equiv\text{NCO}(\text{F})^{21}$  werden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt und gereinigt.

*Photoelektronen-Spektren:* Verwendet wird ein Photoelektronen-Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200, das je nach Meßbedingungen (meist 1000 cps) ein Auflösungsvermögen bis zu 20 meV besitzt. Die PE-Spektren werden durch Zudosieren von Edelgasen (Xe:  $^3\text{P}_{3/2} = 12.13$  eV,  $^3\text{P}_{1/2} = 13.43$  eV; Ar:  $^2\text{P}_{3/2} = 15.76$  eV,  $^2\text{P}_{1/2} = 15.94$  eV) kalibriert. Der Substanzzdruck am Probeneinlaß des PE-Spektrometers liegt zwischen  $10^{-2}$  und  $4 \times 10^{-1}$  mbar. Die Substanz wird, um Spektrometer-Kontaminationen gering zu halten, direkt hinter der Ionisationskammer an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock ausgefroren. Alle Spektren sind mit dem in Frankfurt entwickelten Programm-Paket PES<sup>22</sup> aufgezeichnet worden, welches die on line-Registrierung von He(I) PE-Spektren mit PE-Spektrometern des Typs Leybold-Heraeus UPG 200 unterstützt. Zahlreiche Programmfunctionen dienen der Verwaltung und interaktiven Bearbeitung der Meßdaten und erlauben Kalibrierung, Basislinien-Korrektur, FFT-Rauschunterdrückung sowie gewichtete Subtraktion aus Mehrkomponenten-Spektren.

*Gasphasen-Thermolysen* werden vorteilhaft im Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers durchgeführt.<sup>4</sup> Zunächst wird jeweils das PE-Spektrum der Ausgangsverbindung zur Reinheitskontrolle registriert und danach die Ofentemperatur in 50 K-Schritten bis zur vollständigen thermischen Fragmentierung der Ausgangssubstanz erhöht.

*Ab initio-Berechnungen:* Für Modellmoleküle  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{S}$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}\equiv\text{N}$  werden die Gleichgewichtsgeometrien durch ab initio-Berechnungen nach dem Hartree Fock-Verfahren optimiert. Der verwendete Gauß-Typ-Basisatz besteht aus 200 Funktionen in 137 Gruppen. Der Basisatz für Schwefel (1s, 13p)<sup>23</sup> wird um zwei *d*-Funktionen mit den Exponenten 2.0, 0.65 und eine *f*-Funktion mit dem Exponenten 0.7 ergänzt. Für Kohlenstoff und Stickstoff wird der Basisatz (1s, 8p)<sup>24</sup> verwendet, der durch je eine Polarisationsfunktion vom *d*-Typ mit den Exponenten 0.817 und 0.55<sup>25</sup> erweitert wird. Für Wasserstoffe bewähren sich Basisätze (8s)<sup>24</sup> zuzüglich zweier *p*-Funktionen mit den Exponenten 1.8 und 0.6. Kontraktion dieser Basisfunktionen im kernnahen Bereich führt zu neun *s*- und sechs *p*-Funktionen am Schwefel, je sechs *s*- und vier *p*-Funktionen am Kohlenstoff und Stickstoff sowie fünf *s*-Funktionen am Wasserstoff. Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie werden nur jeweils 3 der 12 internen Koordinaten variiert, die Bindungsabstände zwischen den drei Schweratomen,  $d_{\text{N-S}}$  und  $d_{\text{N-C}}$  sowie die Bindungswinkel  $\angle \text{CNS}$  und  $\angle \text{CSN}$ . Die für die optimierten Strukturen berechneten Gesamtenergien betragen für  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{S}$   $-491.5550097$  Hartree sowie für  $\text{H}_3\text{C}-\text{S}\equiv\text{N}$   $-491.53083405$  Hartree, und als Energiedifferenz resultieren 15.4 kcal/mol.

*MNDO-Berechnungen*<sup>26</sup>: Benutzt werden die von M. J. S. Dewar (Gainesville, Florida) sowie T. Clark (Universität Erlangen) freundlicherweise zur Verfügung gestellten Programme MOPAC6/SCAMP (Versionen 1.2/4.3) auf einem Rechner IBM RISC 6000-320 des Frankfurter Arbeitskreises.

## 2. GASPHASEN-THERMOLYSEN

### Thionitrosomethan $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{S}$

Die Thermolyse von 3,4-Dihydro-1,2,5-thiadiazol<sup>20</sup> oder von Bis(dimethylamino)sulfid werden in einem Kurzweg-Thermolyseofen von etwa 5 cm Länge durchgeführt, der nur etwa 2.5 cm Abstand zur Ionisationskammer des PE-Spektrometers Leybold-Heraeus UPG 200 (vgl. Exp. Teil) aufweist. Hierbei werden zusätzlich zu den bekannten PE-Ionisationsmustern von Pyrolyseprodukten neue unbekannte Banden registriert (Abbildung 1), welche für beide Thermolyse-Reaktionen (3 und 4) identische Lagen aufweisen.

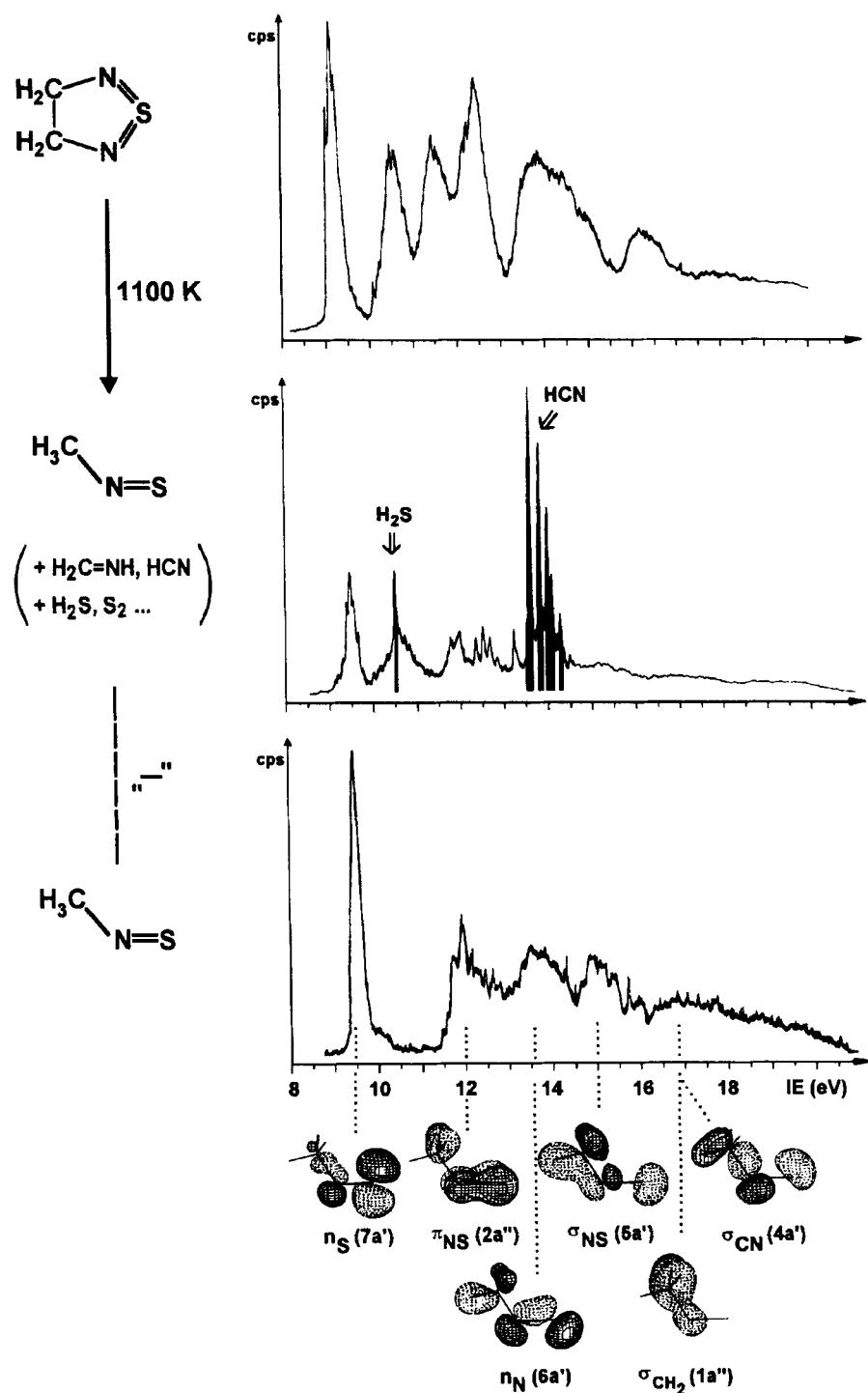


ABBILDUNG 1 He(I)PE-Spektren von 3,4-Dihydro-1,2,5-thiadiazol, seiner 1100 K-Pyrolyseprodukte und — nach digitaler Subtraktion der Nebenprodukt-Ionisationsmuster — von H<sub>3</sub>C—N=S.

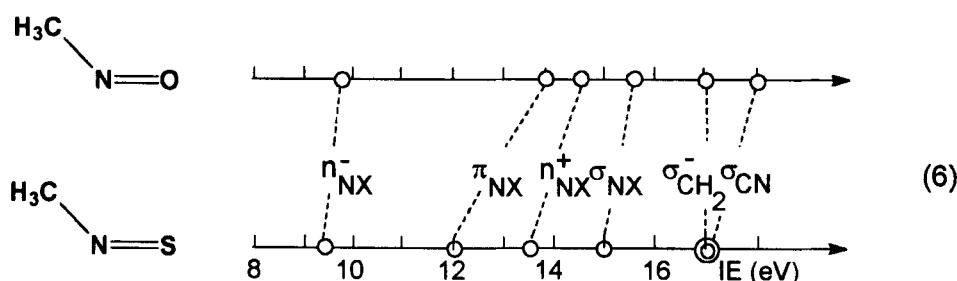
TABELLE I

Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^*$  und MNDO- sowie ab initio-Energieeigenwerte (eV) für  $H_3C-N=S$  und  $F_3C-S\equiv N$

H <sub>3</sub> C-N=S					F <sub>3</sub> C-S≡N		
Exp.	MNDO		ab initio	Exp.	MNDO		
9.45	9.23	$n_S$ (7a')	8.93 $\tilde{X}$ (2A')	10.15	11.07	$n_N$ (12a')	
12.0	11.98	$\pi_{NS}$ (2a'')	12.31 $\tilde{A}$ (2A'')	12.7	14.41	$\pi_{NS}$ (6a'')	
13.6	12.29	$n_N$ (6a')	13.73 $\tilde{B}$ (2A')	13.1	14.6	$n_S$ (11a')	
15.0	15.24	$\sigma_{NS}$ (5a')	15.83 $\tilde{C}$ (2A')	14.0	15.17	$\sigma_{NS}$ (10a')	
16.8	15.33	$\sigma_{CH_2}$ (1a'')	16.52 $\tilde{D}$ (2A'')	15	16.04	$n_F$ (9a')	
16.8	15.49	$\sigma_{CN}$ (4a')	16.7 $\tilde{E}$ (2A')	16	16.04	$n_F$ (5a'')	
				16	16.24	$n_F$ (4a'')	
				16	16.54	$n_F$ (8a')	
				16	16.55	$n_F$ (3a'')	

Im PE-Spektrum des Pyrolysegemisches (Abbildung 1) sind die PE-Banden des Thiadiazol-Derivates nahezu verschwunden, und es lassen sich die erwarteten Nebenprodukte (3) wie: Methylenimin,<sup>27</sup> Blausäure,<sup>28,29</sup> Schwefelwasserstoff<sup>30</sup> und  $S_2$ <sup>31</sup> anhand ihrer charakteristischen, teils nadelartigen PE-Banden nachweisen. Die gewichtete, digitale Subtraktion der nachgewiesenen Nebenprodukte aus dem PE-Spektrum des Pyrolysegemisches ergibt ein „Rest“-PE-Spektrum, welches deckungsgleich ist mit dem aus der Thermolyse des Bis(dimethylamino)sulfids bei 1090 K, aus dem die Nebenprodukte (4) Trimethylamin,<sup>32</sup> Methylmethylenimin<sup>33</sup> und Schwefelwasserstoff<sup>30</sup> digital subtrahiert werden. Dieses „Rest“-PE-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 9.45 eV und vier weitere flache Banden zwischen 12 eV und 17 eV (Abbildung 1). Die im He(I)-Meßbereich beobachteten Ionisierungen lassen sich durch Koopmans'-Korrelation mit Eigenwerten aus einer geometrieoptimierten ab initio-Berechnung für  $H_3C-N=S$  wie folgt zuordnen: Auf die „isolierte“ S-Elektronenpaar-Bande  $n_S$  ( $\tilde{X}$  2A') bei 9.45 eV folgen flache Banden für  $\pi_{NS}$  ( $\tilde{A}$  2A'') bei 12.0 eV,  $n_N$  ( $\tilde{B}$  2A') bei 13.6 eV,  $\sigma_{NS}$  ( $\tilde{C}$  2A') bei 15.0 eV,  $\sigma_{CH_2}$  ( $\tilde{D}$  A'') und  $\sigma_{CN}$  ( $\tilde{E}$  2A') bei etwa 16.8 eV (Tabelle I).

Ein Vergleich mit dem PE-spektroskopischen Ionisationsmuster des iso(valenz)-elektronischen  $H_3C-N=O$ <sup>34</sup> bestätigt die getroffene Zuordnung:



Wie ersichtlich sinken im Thionitrosomethan infolge der geringeren effektiven

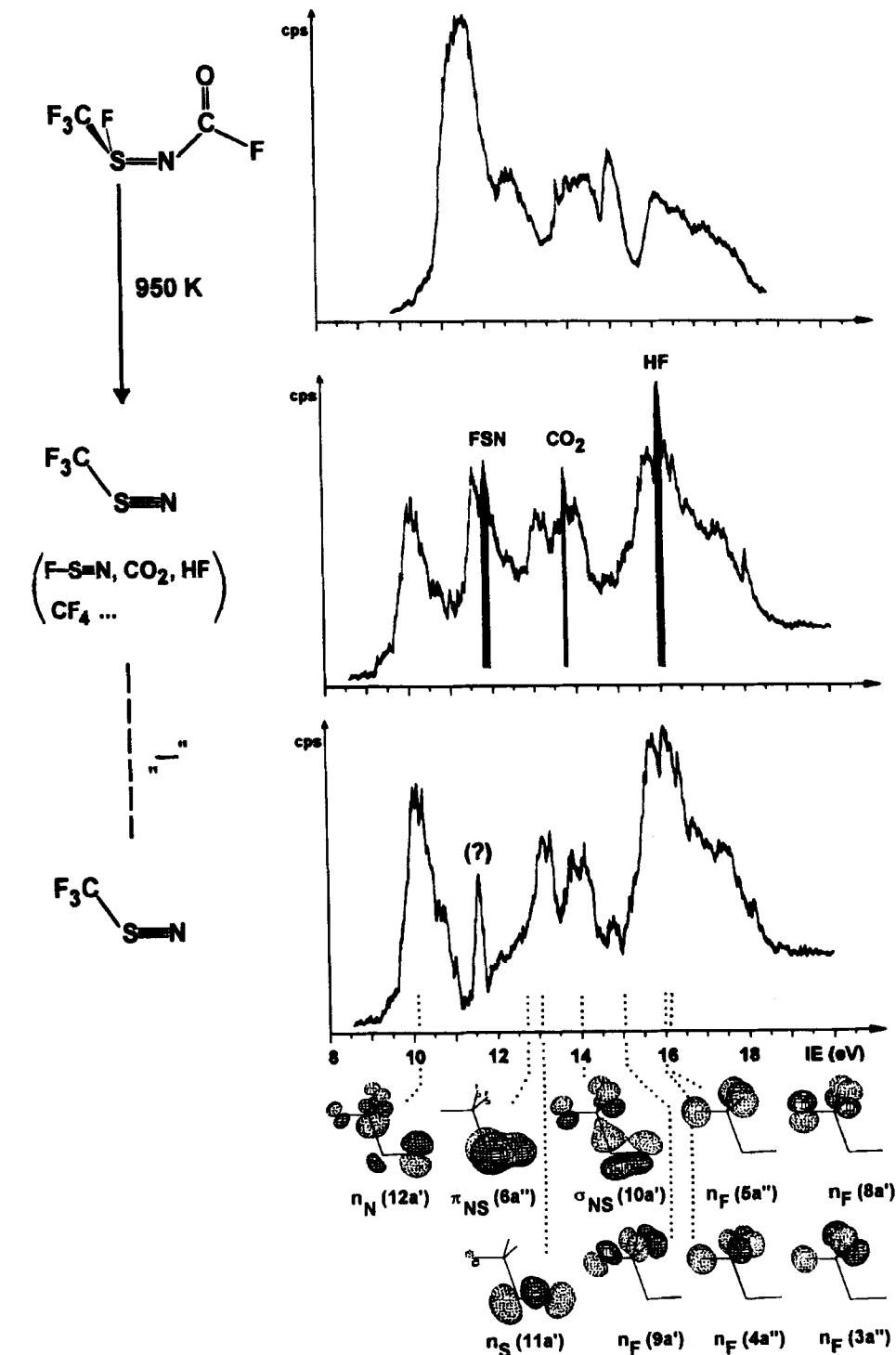


ABBILDUNG 2 He(I)PE-Spektren von N-Fluoroformylimino-trifluormethylsulfurfluorid,  $\text{F}_3\text{CS}(\text{F})=\text{NCO}(\text{F})$ ,<sup>21</sup> seiner Pyrolyseprodukte bei 950 K und von  $\text{F}_3\text{C}-\text{S}\equiv\text{N}$  nach digitaler Subtraktion der Nebenprodukt-Ionisationsmuster.

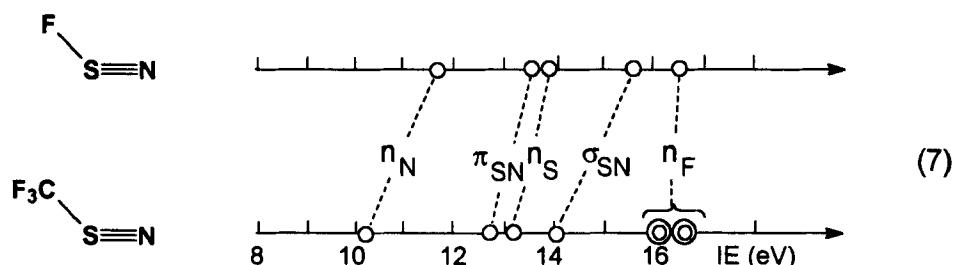
Kernladung  $Z_{\text{eff}}(\text{S}) < Z_{\text{eff}}(\text{O})$  alle Ionisationsenergien außer der ersten. Dabei ist jedoch die wegen der kürzeren Bindung  $\text{N}=\text{O}$  stärkere  $n_{\text{NO}}^+/n_{\text{NO}}^-$ -Aufspaltung zu berücksichtigen: Ihr Schwerpunkt  $\overline{n_{\text{NO}}}$  bei 12.15 eV ist gegenüber dem des Schwefel-Derivates  $\overline{n_{\text{SO}}}$  bei 11.52 eV um 0.63 eV erhöht. Diese erwartete Abhängigkeit von den unterschiedlichen effektiven Kernladungen  $Z_{\text{eff}}(\text{O}) > Z_{\text{eff}}(\text{S})$  wird durch einem Kationenzustands-Vergleich der Dimethylamino-Derivate  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}=\text{O}^{34}$  und  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}^{35}$  weiterhin belegt.

### Thiazyl-trifluoromethan $\text{F}_3\text{C}-\text{S}\equiv\text{N}$

Das N-Fluoroformylimino-trifluormethylsulfurfluorid,  $\text{F}_3\text{CS}(\text{F})=\text{NCO}(\text{F})^{21}$  ist eine geeignete Ausgangssubstanz, welche sich bei  $10^{-3}$  mbar Druck im Temperaturbereich bis 1000°C zersetzt. Das Thermolyse-PE-Spektrum bei 950 K lässt an ihren bekannten Ionisationsmustern die Nebenprodukte  $\text{F}-\text{S}\equiv\text{N}^{15}$ ,  $\text{CO}_2^{37}$  und  $\text{HF}^{37}$  nachweisen, nicht dagegen die nach (5) vermuteten  $\text{CO}$ ,  $\text{F}_2\text{CO}$  und  $\text{CF}_4$ .

Eine gewichtete Spektrensubtraktion der Nebenprodukt-Bandenmuster ( $\text{F}-\text{S}\equiv\text{N}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$  sowie unumgesetztes Ausgangsprodukt) liefert ein „Rest“-PE-Spektrum (Abbildung 2) von Thiazyl-trifluoromethan  $\text{F}_3\text{C}-\text{S}\equiv\text{N}$ . Dieses entspricht weitgehend der Fragmentierungserwartung (5), enthält jedoch bei 11.6 eV zusätzlich eine nicht identifizierte, scharfe Bande (Abbildung 2).

Eigenwerte aus einer geometrieoptimierten MNDO-Berechnung erlauben die im He(I)-Meßbereich nach einer Faustregel<sup>3,4</sup> erwarteten 12 Ionisierungen durch Koopmans'-Korrelation,  $\text{IE}_n^v = -\epsilon_n^{\text{MNDO}}$ , wie folgt zuzuordnen (Tabelle I): Auf die „isolierter“ N-Elektronenpaar-Bande (12a') bei 10.15 eV folgt ein Bandensystem mit Bandenschulter bei ~12.7 eV ( $\pi_{\text{SN}}$ , 6a'') und zwei Maxima bei 13.1 eV ( $\sigma_{\text{SN}}$ , 11a') und 14.0 eV ( $n_s$ , 10a'). Die Bande bei 16 eV sollte die typischen Ionisierungen aus den Fluor-Elektronenpaaren enthalten. Die getroffene Zuordnung wird durch einen Vergleich mit der literaturbekannten Radikalkationenzustands-Sequenz des Thiazyl-fluorids  $\text{F}-\text{S}\equiv\text{N}^{15}$  gestützt:



Wie ersichtlich bewirkt ein Austausch des Fluor substituenten gegen eine  $\text{F}_3\text{C}$ -Gruppe vor allem steigende erste und vierte Ionisationsenergien. Der Befund lässt sich durch den „Perfluor-Effekt“<sup>38</sup> erklären, welcher die  $\pi$ -Zustände weitgehend konstant lässt, die  $\sigma$ -Zustände dagegen in ihrer Energie erhöht.

### DANKSAGUNG

Unsere PE-spektroskopischen Untersuchungen sind durch das Land Hessen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt worden. Zusätzlich danken wir Herrn

Dr. H. Zamankhan für eine Probe von Bis(dimethylamino)sulfid und Herrn Dr. B. Weis für die zur Spektrenzuordnung von  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{S}$  verwendeten Ergebnisse seiner ab initio-Berechnungen.

## LITERATUR

1. 154. Mitteilung: S. Köstlmeier, O. D. Häberlen, N. Rösch, W. A. Herrmann, B. Solouki und H. Bock, *Organomet.*, **15**, (1996), im Druck.
2. Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.*, **89**, 631 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 613 (1977) sowie *ibid.*, **101**, 1659 (1989) und **28**, 1627 (1989) und Lit. zit.
3. Vgl. auch H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.*, **93**, 425 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 427 (1981) und Lit. zit.
4. Vgl. H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann und H.-P. Wolf, *J. Mol. Structure*, **173**, 31 (1988) und Lit. zit.
5. H. Bock, L. S. Cederbaum, P. I. Paetzold, P. Rosmus, J. Schirmer und B. Solouki, *Angew. Chem.*, **101**, 77 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 77 (1989).
6. H. Bock und M. Bankmann, *Angew. Chem.*, **98**, 287 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 265 (1986).
7. J. Wasilewski und V. Staemmler, *Inorg. Chem.*, **25**, 4221 (1986) und Lit. zit.
8. R. Seeger, U. Seeger, R. Bartetzko und R. Gleiter, *Inorg. Chem.*, **21**, 3473 (1982) sowie Lit. zit.
9. Vgl. auch C. Zirz und R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.*, **23**, 26 (1984).
10. Vgl. auch P. Rosmus, P. Dacre, B. Solouki und H. Bock, *Theoret. Chim Acta*, **35**, 129 (1974).
11. H. W. Roesky, R. Emmert, W. Isenberg, M. Schmidt und G. M. Sheldrick, *JCS Dalton Trans.* 1983, 183 und Lit. zit. (Strukturen der Komplexe  $(\text{OC})_5\text{Cr-SNNR}_2$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ).
12. Vgl. auch G. Hartmann, R. Mews und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **95**, 753 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 723 (1983).
13. Vgl. die Zusammenfassung O. Glemser und R. Mews, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 900 (1980) und Lit. zit. (Strukturdaten FSN:  $d_{\text{NS}} = 144.8 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{SF}} = 164.3 \text{ pm}$ ,  $\angle \text{NSF} = 116^\circ 55'$ ).
14. D. B. Beach, W. L. Jolly, R. Mews und A. Waterfeld, *Inorg. Chem.*, **23**, 4080 (1984); vgl. auch W. Bludbus, Dissertation Göttingen (1978).
15. D. O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2418 (1972).
16. A. W. Allaf, G. Y. Matti, R. J. Suffolk und J. D. Watts, *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phen.*, **48**, 411 (1989).
17. M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, M. Plisnier und R. Flammang, *Z. Chem.*, **28**, 111 (1993); J. Fabian und A. Mehlhorn, *Z. Chem.*, **27**, 30 (1987).
18. P. Redondo, J. R. Flores und J. Largo-Cabrero, *J. Comput. Chem.*, **10**, 295 (1989).
19. Vgl. D. Bielefeldt und A. Haas, *Chem. Ber.*, **116**, 1257 (1983) sowie Lit. zit.
20. B. Solouki, H. Bock und O. Glemser, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 284 (1978); vgl. auch Dissertation B. Solouki, Universität Frankfurt (1974).
21. L. C. Duncan, *Inorg. Chem.*, **9**, 987 (1970).
22. M. Kremer, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt (1991).
23. H. R. Partridge, NASA Technical Memorandum 89449 (1987).
24. F. B. van Duijneveldt, IBM Research Report Nr. RJ945 (1971).
25. T. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
26. M. J. S. Dewar, J. Friedhelm, G. Grady, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, *Organometallics*, **375** (1986) und Lit. zit.
27. H. Bock, R. Dammel und L. Horner, *Chem. Ber.*, **114**, 220 (1980).
28. D. C. Frost, S. T. Lee und C. A. McDowell, *Chem. Phys. Letters*, **23**, 472 (1973).
29. H. Bock, B. Solouki und J. Wittmann, *Angew. Chem.*, **90**, 985 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 932 (1978).
30. A. W. Potts und W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. London A*, **326**, 165 (1972).
31. J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan und A. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **71**, 1026 (1975), vgl. auch J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4074 (1975).
32. D. R. Lloyd und N. Lynaugh, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **68**, 947 (1972).
33. Vgl. Dissertation R. Dammel, Universität Frankfurt (1984).
34. H. Bergmann und H. Bock, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 629 (1975).
35. V. V. Penkovsky, Y. G. Shermolovitch, A. V. Solovyov, V. I. Vovna und A. V. Borisenko, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **73**, 1 (1992).
36. B. Solouki, H. Bock und H. W. Roesky, unveröffentlichte Ergebnisse.
37. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, "Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules," Halsted Press, New York, 1981.
38. C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin und H. Basch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1451 (1972).