

Zur Reaktion aromatischer Phosphanderivate mit Elektronen, I.

On the Reaction of Aromatic Phosphane Derivatives with Electrons, I.

Wolfgang Kaim*

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Z. Naturforsch. **36b**, 150–156 (1981); eingegangen am 15. August 1980

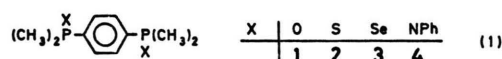
Organophosphorus Compounds, Reduction to Radical Anions, ESR Spectra

The compounds $p\text{-Me}_2\text{P}(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-P}(\text{X})\text{Me}_2$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{NPh}$ undergo one-electron reduction at a mercury cathode or on reaction with solvated electrons in a K/18-crown-6/THF mixture. The radical anions formed are persistent and have been characterized by ESR. They may be described as complexes of the spin-bearing moiety $p\text{-Me}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-PMe}_2^-$ with the coordinated groups X.

Die Reduktion aromatischer Phosphane und Phosphanoxide mit Alkalimetallen in Ethern liefert farbige, paramagnetische Lösungen [1]. Die Charakterisierung der Radikale durch Elektronenspinresonanz ist wegen ihrer Reaktivität erschwert: Spaltung einer P-Aryl-Bindung kann zu Sekundär-Radikalanionen mit Phosphor-Metall-Bindung [2, 3] oder zu weiteren Folgeprodukten [4, 5] führen, zur Erzeugung der primären Radikalanionen sind daher besonders schonende Reduktionsverfahren erforderlich [6, 7].

Ein Literaturvergleich [8] zeigt, daß für die Radikalanionen von Arylphosphanen und gleichsubstituierten Phosphanoxiden oft nahezu identische ESR-Parameter berichtet wurden; von Phosphansulfiden [9] oder -seleniden sind dagegen keine Radikalanionen bekannt geworden. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Reaktion von Natrium mit Phosphansulfiden präparativ unter Entschwefelung verläuft [7, 10], wobei Naphthalin als Elektronenüberträger eingesetzt werden kann [10]. Aus diesem Grunde war der Versuch naheliegend, Radikalanionen als mögliche Reaktionszwischenstufen unter geeigneten Bedingungen nachzuweisen.

Es wurde daher eine Reihe von aromatischen Phosphanchalkogeniden 1–3 konzipiert, um den Einfluß der Substituenten X auf Beständigkeit und ESR-Daten der jeweiligen Einelektronen-Reduktionsprodukte zu untersuchen (1). Zur Ergänzung ist auch ein entsprechendes Phosphanimin 4 in die Messungen einbezogen worden [11].



Die Konstitution der Verbindungen 1–4 erscheint als besonders geeignet für ESR-Untersuchungen: Durch die hohe Symmetrie (D_{2h}) wird die Analyse hochaufgelöster ESR-Spektren erleichtert, ebenso werden die Aussagekraft der Parameter sowie die Beständigkeit der Radikalanionen durch 1.4-Substitution [12] erhöht. Weiterhin führt die Anwesenheit nur eines aromatischen Ringes zur Zurückdrängung der P-Aryl-Spaltungsreaktion [13], auch sind hier – im Gegensatz zu Polyphenylphosphanen – keine Mehrdeutigkeiten in bezug auf die ESR-Kopplungskonstanten möglich. Über Radikalanionen des freien Phosphans $p\text{-Me}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-PMe}_2$ ist bereits berichtet worden [7], die dabei erhaltenen Ergebnisse bedürfen jedoch – wie auch im folgenden gezeigt – einer Korrektur [5].

Die thermische Beständigkeit der Radikale 1^- – 4^- in Lösung erlaubte eine Analyse der Temperaturabhängigkeit von Kopplungskonstanten über einen weiten Bereich hinweg; solche Daten können wertvolle Informationen über dynamische molekulare Prozesse liefern [11, 14].

Aus den bereits dargelegten Gründen sollte schließlich die Aufnahme von Elektronen durch die Verbindungen 1–4 möglichst schonend erfolgen, weshalb zwei hierfür bewährte Methoden Verwendung fanden:

- a) die elektrolytische Reduktion an der Hg-Kathode in einer für „*in situ*“-ESR-Messungen konstruierten Elektrolysezelle [7], und

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kaim.
0340-5087/81/0200-0150/\$ 01.00/0

b) die Umsetzung mit „solvatisierten Elektronen“ in einer Lösung von Kalium und Kronenether in THF [12].

Ergebnisse

1.4-Bis(dimethylphosphinyl)benzol (1)

Das Phosphanoxid **1** ist nahezu unlöslich in Ethern und reagiert darin nicht ohne Zusatz von Kronenether mit Kalium. Mit „solvatisierten Elektronen“ entsteht eine gelbe Lösung, die ein gut aufgelöstes ESR-Signal aufweist. Kathodische Reduktion in DMF liefert ebenfalls das beständige Radikalanion I^- . Eine eingehende Analyse der ESR-Spektren ergibt, daß die Kopplungskonstanten im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind mit den für das freie Phosphan ermittelten Werten [7], offenbar wurde auch in letzterem Falle das als geringfügige Verunreinigung anwesende, jedoch wahrscheinlich leichter reduzierte [15] Phosphanoxidradikal beobachtet [5].

1.4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (2)

Sowohl durch kathodische Reduktion als auch durch Reaktion mit Kalium in THF kann das orangefarbene Radikalanion des Phosphansulfids **2** hergestellt werden, eine besonders konzentrierte und beständige Lösung entsteht wieder bei Zusatz von

18-Krone-6 als K^+ -komplexierendem Agens. Das ESR-Spektrum zeigt nicht nur ein ^{31}P -Tripletts sowie die weitere 1H -Hyperfeinstruktur, es läßt sich auch eine ^{13}C -Kopplungskonstante, vermutlich diejenige der beiden 1.4-Benzol-Kohlenstoffatome bestimmen (Abb. 1). Nach längerem Stehen bei Raumtemperatur zerfällt das Radikalanion unter Bildung eines hellgelben Niederschlages.

1.4-Bis(dimethylselenophosphinyl)benzol (3)

Das Radikalanion des Phosphanselenids (**3**), erzeugt mit K/18-Krone-6/THF, ist nur bei Temperaturen unterhalb von 250 K beständig und besitzt das in Abb. 2 dargestellte ESR-Spektrum.

Das elektrolytische Verfahren erlaubte, eine geringe stationäre Konzentration von 3^- auch bei Raumtemperatur zu erzeugen und die ^{31}P -Kopplungskonstante zu ermitteln. Das ESR-Spektrum ähnelt dem des Phosphansulfids 2^- , zeichnet sich jedoch durch eine bemerkenswerte Linienbreitenanomalie aus: Die Hochfeldkomponente des ^{31}P -Tripletts ist stark verbreitert und daher – bei Hochoauflösung – in ihrer Signalhöhe beträchtlich reduziert (Abb. 2). Die Ursache dieses Effekts wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Eine mögliche ^{77}Se -Kopplungskonstante ($I = 1/2$; 7,58% natürliche Häufigkeit) wird – ähnlich wie bei den Ver-

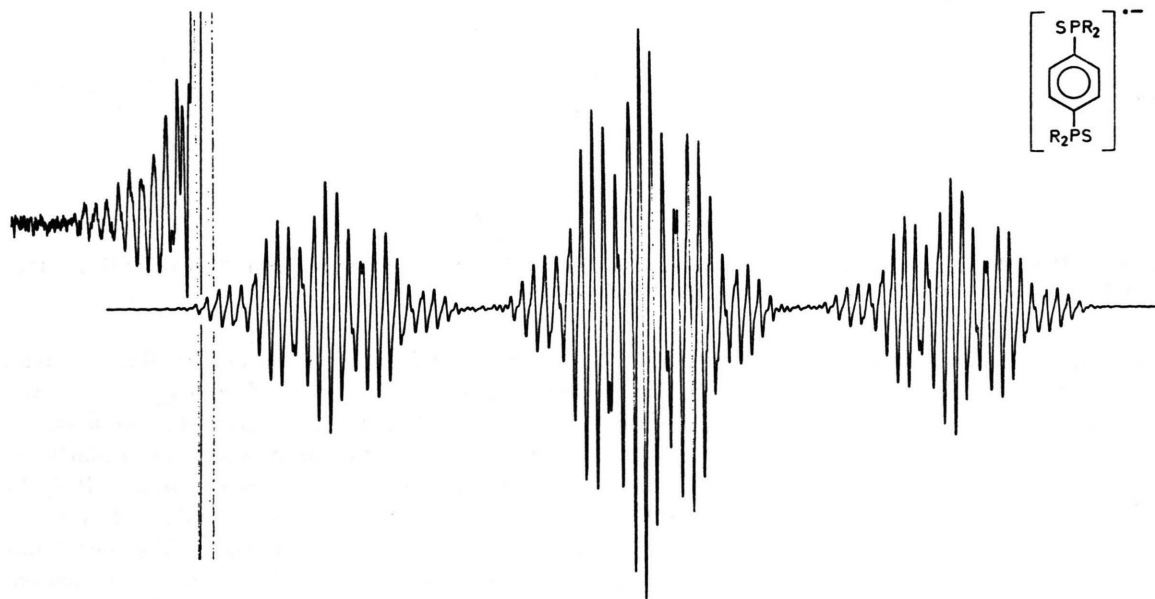


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1.4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (**2**) bei 240 K in THF, höhere Verstärkung läßt am Spektrenrand einen ^{13}C -Satelliten sichtbar werden.

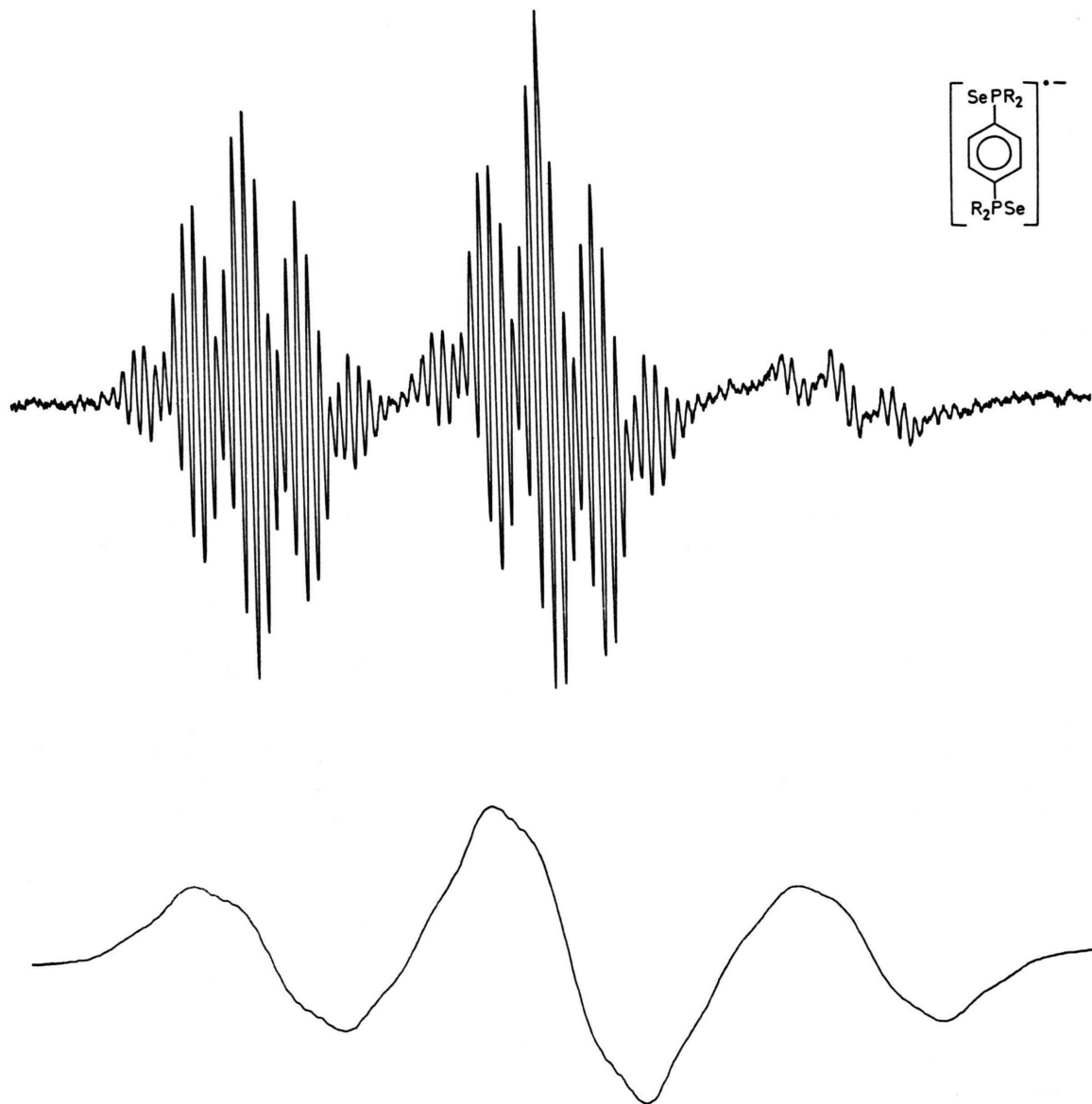


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,4-Bis(dimethylselenophosphinyl)benzol (**3**) bei 190 K in THF, bei niedriger (oben) und hoher Modulationsamplitude (unten).

suchen von Klages und Voß [16] – nicht beobachtet. Bei der Alkalimetallreduktion tritt Abscheidung eines roten Niederschlags auf, der – entsprechend zu **2** – wahrscheinlich aus Polyseleniden K_2Se_n besteht.

N,N'-Diphenyl-1,4-bis(dimethyliminophosphinyl)benzol (**4**)

Umsetzung von **4** mit Alkalimetall in Ethern führt auch unter schonenden Bedingungen (tiefe Temperatur, Zusatz von Kronenether) zu keinem ESR-

spektroskopisch nachweisbaren Radikal, es tritt lediglich ein farbloser Niederschlag auf. Durch kathodische Reduktion an einer Hg-Oberfläche in DMF kann dagegen ein beständiges, orangefarbenes Radikalanion hergestellt werden, dessen ESR-Spektrum Abb. 3 zeigt. Eine zufällige Entartung $a_H^{CH} = 3 \cdot a_H^{CH_3}$ verursacht die zahlreichen äquidistanten Linien der ^{31}P -Triplet-Komponenten, die ^{14}N -Kopplungskonstante wird nicht beobachtet und ist kleiner als 0,02 mT.

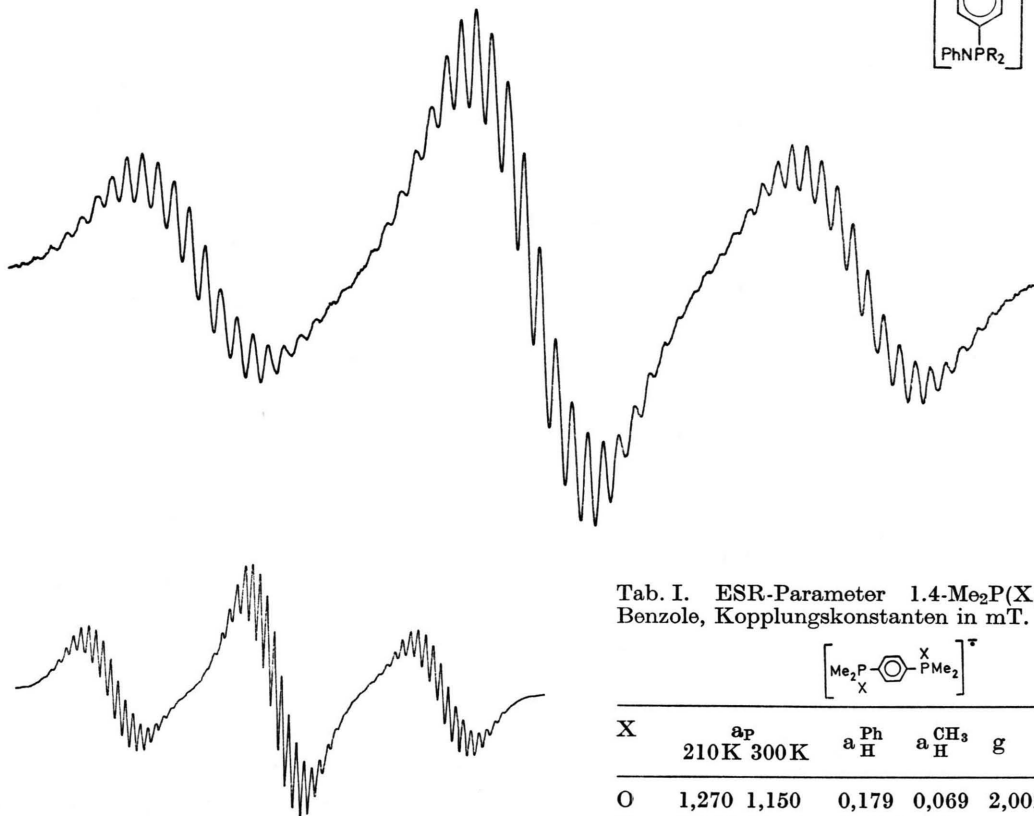
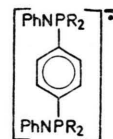


Abb. 3. ESR-Spektrum des Radikalanions von N,N'-Diphenyl-1,4-bis(dimethyliminophosphinyl)benzol (4) bei 300 K in DMF mit Computer-Simulation.

Die ESR-Parameter der Radikalanionen 1^- - 4^- sind in Tab. I zusammengefaßt, in Abb. 4 ist die Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Kopplungskonstanten graphisch dargestellt.

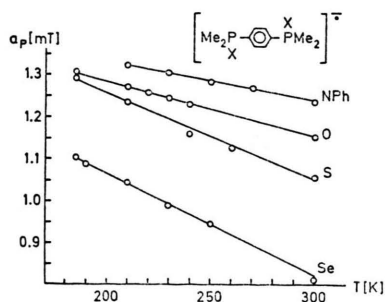


Abb. 4. Abhängigkeit der ^{31}P -Kopplungskonstanten 1,4- $\text{Me}_2\text{P}(\text{X})$ -substituierter Benzole von der Temperatur.

Tab. I. ESR-Parameter 1,4- $\text{Me}_2\text{P}(\text{X})$ -substituierter Benzole, Kopplungskonstanten in mT.

X	a_{P}		a_{H}^{Ph}	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	g	$\frac{d a_{\text{P}}}{d T} \left[\frac{\mu\text{T}}{\text{K}} \right]$
	210 K	300 K				
O	1,270	1,150	0,179	0,069	2,0028	-1,3
S ^a	1,235	1,055	0,175 ^b	0,042	2,0030	-2,0
Se	1,046	0,81	0,181	0,040	2,0034	-2,5
NPh	1,322	1,210	~0,175	0,057	2,0028	-1,2

^a ^{13}C -Kopplung für 2 C-Atome mit $a = 0,89$ mT;

^b T-abhängig mit $-0,1 \mu\text{T}/\text{K}$.

Diskussion

Beständigkeit der Radikalanionen

Die Beständigkeit der Radikalanionen 1^- - 4^- in einer THF-Lösung mit durch 18-Krone-6 komplexiertem K^+ -Gegenion nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. Während das Phosphanoxid ein sehr beständiges Anion bildet, zerfallen das Phosphansulfid- und – besonders rasch – das Phosphansenenidradikal unter Abscheidung der entsprechenden Polychalkogenide (Metallunterschuß). Dieser Reaktionsverlauf bestätigt die Vermutung, daß bei der Entschwefelung von Phosphansulfiden mit Alkalimetallen Radikalanionen als Zwischenstufen auftreten können. Das Phosphanimin 4 nimmt eine Sonderstellung ein, da es zwar mit Alkalimetallen

irreversibel abreagiert, an der Hg-Kathode in DMF läßt sich jedoch ein beständiges Radikalanion erzeugen. Die zur elektrolytischen Reduktion der Verbindungen 1–4 aufzuwendenden Spannungen liegen innerhalb eines Bereiches von etwa 0,3 V [17], zur Reduktion des freien Phosphans müssen deutlich höhere Spannungen angelegt werden [5].

ESR-Parameter

Die Phenylprotonenkopplungen der Radikalanionen 1^- – 4^- sind mit $a_H \sim 0,18$ mT nahezu identisch, die Größenordnung läßt darauf schließen, daß alle $Me_2P(X)$ -Gruppen als Akzeptor auf das Benzol- π -System wirken [18]. Die Reaktion an der Kathode oder mit Alkalimetall kann durch eine Einlagerung des zusätzlichen Elektrons in das durch die 1,4-Substitution stark abgesenkte π_S -Orbital beschrieben werden [7, 19].

Als auffälligste ESR-Parameter sind in Abb. 4 die ^{31}P -Kopplungskonstanten von 1^- – 4^- in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt. Alle Kopplungskonstanten sind signifikant größer als die des freien Phosphans [5] und reflektieren damit die Winkelaufweitung am Phosphoratom [14] durch Vierfachkoordination [20].

Die Unterschiede in a_P innerhalb der Reihe 1^- – 4^- sind recht bemerkenswert, insbesondere das Selen-Derivat **3** zeigt eine beträchtliche Verringerung der ^{31}P -Kopplung. Bei einer Diskussion dieses Verhaltens wird zunächst eine ähnliche Geometrie am P-Atom für alle Derivate 1^- – 4^- vorausgesetzt, wie sie etwa für die Verbindungen $Me_3P(X)$, $X = O, S, Se$ nachgewiesen wurde [20]; allerdings sind Strukturänderungen bei Variation der Elektronenzahl nicht auszuschließen [21].

Eine weitere, erfüllte Annahme stellt die vergleichbare Spinverteilung im Benzol- π -System dar, welche sich aus der Konstanz der Phenylprotonenkopplung ergibt. Die Verringerung der Phosphorkopplung in der Reihenfolge $1^- > 2^- > 3^-$ läßt sich durch eine zunehmende – wenn auch absolut sehr geringe – Delokalisation von Spin in die Substituenten X interpretieren; schwere Atome verfügen über niedrig liegende, unbesetzte Orbitale, die bei geeigneter Symmetrie mit dem einfach besetzten Orbital von Radikalanionen in Wechselwirkung treten können [22]. Gestützt wird diese Interpretation durch die Beobachtung, daß der g-Faktor der Radikalanionen in der Reihenfolge $1^- < 2^- < 3^-$ zunimmt, bei schweren Elementen der 6. Haupt-

gruppe ist der g-Faktor ein sehr empfindliches Maß für die Spinpopulation am Schweratom [23].

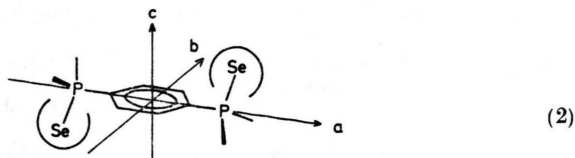
Dynamische Effekte

Phosphorhaltige Radikale zeigen häufig eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Kopplungskonstanten, die zur Analyse innermolekularer Beweglichkeit verwendet werden kann [7, 11, 14]. Im vorliegenden Fall wird zunächst eine lineare Beziehung a_P/T für alle Radikalanionen im beobachteten Temperaturbereich festgestellt (Abb. 4). Deren Ausmaß, d. h. die Steigung da_P/dT (Tab. I) korreliert offensichtlich mit der Masse des am Phosphor koordinierten Atoms und demonstriert damit die zu erwartende stärkere Empfindlichkeit der Systeme mit schwereren Substituenten bei thermischer Energiezufuhr [24].

Bemerkenswert ist, daß bei den Radikalanionen 1^- – 4^- kein Einfrieren der Rotation um die C–P-Bindung beobachtet wird, die ungleichartige Substitution der $Me_2P(X)$ -Gruppe ist zum Nachweis eines solchen Effekts gut geeignet [5]. Sowohl die Geometrie am Phosphoratom als auch die Länge der C–P-Bindung ermöglichen offenbar eine in bezug auf die ESR-Zeitskala (10^{-6} – 10^{-8} s) ungehinderte Rotation bis zu tiefen Temperaturen.

Während die ESR-Spektren der Radikalanionen 1^- , 2^- und 4^- eine jeweils einheitliche Linienbreite aufweisen, zeigt das Phosphanselenid **3** eine deutliche, anisotrope Linienverbreiterung: Insbesondere die Hochfeldkomponente des ^{31}P -Triplets ist bei Hochauflösung in ihrer Signalhöhe stark reduziert (Abb. 2). Dieser Effekt beruht auf unzureichender Ausmittelung der anisotropen Beiträge von g-Faktor und Kopplungskonstanten durch zu lange Rotationskorrelationszeit in Lösung und wird meistens bei schwereren Kernen beobachtet [25]. Da das Radikalanion 3^- nur bei tiefen Temperaturen genügend beständig ist, konnte keine bessere „Ausmittelung“ durch Erhöhen der Temperatur erreicht werden.

Die starke Ausprägung des Effekts gerade im Falle von 3^- wird durch die Struktur der Verbindung begünstigt: Von den drei Hauptträgheitsachsen des Moleküls (2) sind b und c durch besonders hohe Trägheitsmomente $I = \sum_1 m_1 r_1^2$ ausgezeichnet, was die Rotation um diese Achsen verlangsamt und zu der mangelhaften Ausmittelung von anisotropen Beiträgen der ESR-Parameter führt.



Zusammenfassung

Die aromatischen Phosphanderivate 1–4 reagieren mit Elektronen zu beständigen Radikalanionen. Ihre ESR-Analyse zeigt einen nur geringen Einfluß der Gruppen X auf die Verteilung des ungepaarten Elektrons im Molekül, offenbar können die Radikalanionen $1^{\cdot-}4^{\cdot-}$ als paramagnetische Koordinationsverbindungen [26–28] aufgefaßt werden: Dem Spinenthaltenden System, welches durch Wechselwirkung des Benzol- π -Systems mit niedrigliegenden, unbesetzten Orbitalen des P-Atoms gebildet wird, steht – relativ unabhängig – die Koordinationsfunktion am Phosphor gegenüber, die sich als Zusammenwirken von σ -Bindung $P \rightarrow X$ und $p\pi-d\pi$ -Rückbindung $P \leftarrow X$ beschreiben läßt [29].

Experimenteller Teil

1H NMR: Varian T 60, $CDCl_3$ -Lösungen mit TMS als int. Standard.

ESR: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz ca. 9,5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation. Eichung mit Perylen-Radikalanion im DME [30].

Elektrolysezelle: Modifizierte Form der in [7] beschriebenen Apparatur, die Pt-Meßelektrode wird durch einen Tropfen Quecksilber bedeckt.

Elektrolytlösung: DMF, 0,1 M an $n-Bu_4N^+ClO_4^-$.

Alkalimetall-Reduktion: In einer Hochvakuum-Glasapparatur wird durch die Reaktion von in THF gelöstem 18-Krone-6 mit einem Kaliumspiegel bei tiefer Temperatur eine blaue Lösung „solvatisierter Elektronen“ erzeugt, die man darauf mit dem Phosphanderivat in Kontakt bringt.

1,4-Bis(dimethylphosphinyl)benzol (1): Das nach [7] dargestellte Phosphan (0,4 g, 2 mmol) wird in Aceton/Wasser gelöst und in der Kälte mit überschüssigem H_2O_2 (30%) versetzt. Das ausgefallene Phosphanoxid wird abgesaugt und bei ca. 250 °C/0,01 Torr sublimiert.

Ausbeute: 0,4 g (87%), Schmp. 323–325 °C.

1H -NMR: $\delta = 1,77$ (d, 12H), 7,90 (dd, 4H); $^2J_{PCH_3} = 12,5$ Hz.

Ber. C 52,18 H 7,01,

Gef. C 51,93 H 6,84.

Mol.-Gew. 230,18.

1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (2) wurde nach [7] hergestellt und charakterisiert.

1,4-Bis(dimethylselenophosphinyl)benzol (3): Zu der aus 0,52 g (2 mmol) 2 nach [7] dargestellten Lösung des Phosphans in 40 ml Toluol werden 0,5 g (6 mmol) Selen gegeben, anschließend wird 12 h zum Rückfluß erhitzt, warm filtriert und auf 10 ml eingengt. Es fällt farbloses 3 in feinen Blättchen aus.

Ausbeute: 0,45 g (63% bezogen auf 2), Schmp. 242 °C.

1H -NMR: $\delta = 2,22$ (d, 12H), 8,05 (dd, 4H); $^2J_{PCH_3} = 13$ Hz.

Ber. C 33,73 H 4,53,

Gef. C 34,03 H 4,44.

Mol.-Gew. 356,11.

N,N'-Diphenyl-1,4-bis(dimethyliminophosphinyl)benzol (4): Zu der aus 0,52 g (2 mmol) 2 dargestellten Lösung des Phosphans in 30 ml Toluol werden 0,6 g (5 mmol) Phenylazid in 10 ml Ether getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird abfiltriert, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert und getrocknet. Man erhält 0,5 g (65%) 4 als schwach gelbliches Pulver.

1H -NMR: $\delta = 1,88$ (d, 12H), 6,6–7,3 (m, 10H), 7,88 (dd, 4H); $^2J_{PCH_3} = 12,5$ Hz.

Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und der Hoechst AG, Werk Knapsack für Chemikalienspenden. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Bock für seine wertvolle Unterstützung.

- [1] a) F. Hein, H. Plust und H. Pohlemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **272**, 25 (1953);
 b) F. Hein und H. Hecker, Z. Naturforsch. **11b**, 677 (1956);
 c) D. Wittenberg und G. Gilman, J. Org. Chem. **23**, 1063 (1958);
 d) K. Issleib und H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. **14b**, 349 (1959).
 [2] a) A. D. Britt und E. T. Kaiser, J. Phys. Chem. **69**, 2775 (1965) und J. Org. Chem. **31**, 112 (1966);
 b) A. G. Evans, J. C. Evans und D. Sheppard, J. Chem. Soc. Perkin II **1975**, 643 und **1976**, 1166.

- [3] A. Cowley und M. H. Hnoosh, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2595 (1966).
 [4] A. K. Hoffmann und A. G. Tesch, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5519 (1959).
 [5] W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber., im Druck.
 [6] A. W. Iljasow, J. A. Lewin, I. D. Morosowa, A. A. Wafina, I. P. Gosman und E. I. Soroazkaja, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **201**, 108 (1971).
 [7] W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. **111**, 3843 (1978).
 [8] P. Schipper, E. H. J. M. Jansen und H. M. Buck, Top. Phosph. Chem. **9**, 407 (1977).

- [9] Über ein Aroxyl-Radikal mit einem $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$ -Substituenten berichteten E. Müller, H. Eggensperger und K. Scheffler, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 103 (1962).
- [10] L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **92**, 2088 (1959).
- [11] Über N-Aroxylradikale von Iminophosphoranen berichteten K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller und H. B. Stegmann, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1175 (1975).
- [12] W. Kaim, H. Tesmann und H. Bock, *Chem. Ber.* **113**, 3221 (1980).
- [13] Vgl. K. Sasse in Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, Phosphor-Verbindungen I, S. 46, Verl. G. Thieme, Stuttgart 1963.
- [14] W. Kaim, H. Bock und H. Nöth, *Chem. Ber.* **111**, 3276 (1978).
- [15] K. S. V. Santhanam und A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1118 (1968).
- [16] C. P. Klages und J. Voß, *Chem. Ber.* **113**, 2255 (1980).
- [17] Absolutbestimmungen der Reduktionspotentiale waren nicht möglich, da während der in situ-ESR-Elektrolyse keine Referenzelektrode verwendet werden konnte, vgl. [7].
- [18] Zur Bestimmung der Substituenteneffekte von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})$ -Gruppen ($\text{X} = \text{n}_\text{P}$, O, S) vgl. R. A. Baldwin, M. T. Cheng und G. D. Homer, *J. Org. Chem.* **32**, 2176 (1967) oder G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* **80**, 559 (1968).
- [19] Vgl. F. Gerson, „Hochauflösende ESR-Spektroskopie“, Verl. Chemie, Weinheim 1967.
- [20] E. J. Jacob und S. Samdal, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5056 (1977).
- [21] H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, *Angew. Chem.* **90**, 308 (1977) und *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4421 (1980).
- [22] H. Bock, W. Kaim und H. Tesmann, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1223 (1978) und [12].
- [23] G. Brähler, Dissertation, Universität Frankfurt 1978 und H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, *Chem. Ber.* **113**, 289 (1980).
- [24] Vgl. H. Bock und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4429 (1980).
- [25] Vgl. K. Scheffler und H. B. Stegmann, „Elektronenspinresonanz“, S. 81 ff. und 213, Springer-Verlag, Heidelberg 1970.
- [26] H. B. Stegmann, M. Schnabel und K. Scheffler, *Angew. Chem.* **91**, 1007 (1979).
- [27] W. Kaim, *Angew. Chem.* **92**, 940 (1980).
- [28] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **201**, C 5 (1980).
- [29] Vgl. H. Kwart und K. G. King, „d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur“, Springer-Verlag, Heidelberg 1977.
- [30] J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).