

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, 110 [1, 2]

Tricyanomethan-Derivate $X-C(CN)_3$

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, 110 [1, 2]

Tricyanomethane Derivatives $X-C(CN)_3$

Hans Bock* und Ralph Dammel

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Z. Naturforsch. **42b**, 315–322 (1987); eingegangen am 12. September 1986

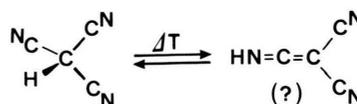
Tricyanomethane Derivatives, PE Spectra, MNDO Calculations

The photoelectron spectra of tricyanomethane derivatives $X-C(CN)_3$ with substituents $X = H, CH_3, Br$ and C_6H_5 have been recorded and are assigned based on MNDO calculations as well as on radical cation state comparison with the iso(valence)electronic $P(CN)_3$, within the series of cyanomethanes $H_{4-n}C(CN)_n$, and with each other. For $HC(CN)_3$, no traces of the isomeric dicyano, ketimine $HN=C=C(CN)_2$ are detected in the gas phase. Tricyanomethylbenzene, $H_5C_6-C(CN)_3$, exhibiting the highest first ionization energy of any known singly acceptor substituted phenyl derivative, demonstrates the tremendous electron withdrawing effect of the $-C(CN)_3$ group.

Ausgangspunkt

Salze und Lösungen von Cyanoform sind seit langem bekannt; bereits 1896 findet sich die Darstellung von $NaC(CN)_3$ aus $NaCH(CN)_2$ und $ClCN$ beschrieben [3]. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des farblosen Salzes und Schütteln mit Ether resultieren drei Phasen, deren mittlere, grünlich gefärbte Schicht die Zusammensetzung

$HC(CN)_3:(C_2H_5)_2O:H_2O = 1:10:10$ aufweist und den größten Teil des freigesetzten Cyanoforms enthält [4]. Dieses liegt als starke Brønsted-Säure ($pK_s = -5,1$ [5]; vgl. $HCl: pK_s = -6$) vermutlich weitgehend dissoziiert vor. Nach Verjagen von Ether und Wasser durch einen kräftigen Luftstrom hinterbleibt eine rötlich-braune Masse, aus der sich weiße Kristalle heraussublimieren lassen (vgl. Exp. Teil). Das von diesem Präparat aufgenommene IR-Spektrum ist 1962 dem isomeren Dicyanketenimin $HN=C=C(CN)_2$ zugeordnet worden [6]. Das unsubstituierte Ketenimin $H_2C=C=NH$ ist zwar ein thermodynamisch relativ günstiges C_2H_3N -Isomeres [7], jedoch wegen der Beweglichkeit des NH-Wasserstoffs kinetisch instabil [8, 9]. Selbst Trialkylketenimine neigen zur Polymerisation und sind nur mit voluminösen oder aromatischen Substituenten bei Raumtemperatur kinetisch beständig [10]. Aus diesen Gründen sollten PE-spektroskopische Untersuchungen Auskunft über ein denkbare Gleichgewicht



in der Gasphase liefern. Das HC-Tautomere Cyanoform ist 1977 Mikrowellen-spektroskopisch nachgewiesen und seine Struktur bestimmt worden [12].

Im folgenden werden die Ionisationsmuster von $HC(CN)_3$ und seinen Derivaten $X-C(CN)_3$ mit $X = CH_3, Br$ und C_6H_5 diskutiert, welche die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Moleküle verdeutlichen.

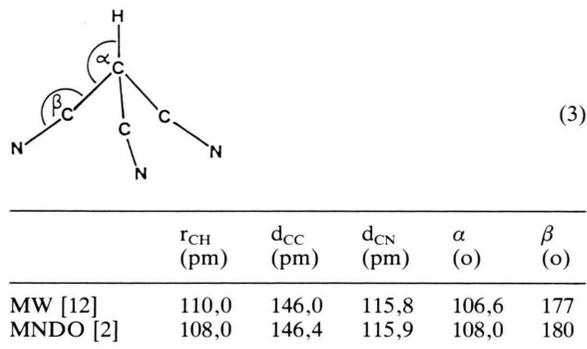
A. Das PE-Spektrum von $HC(CN)_3$ und seine Zuordnung

Für $HC(CN)_3$ werden nach einer oft nützlichen Faustregel [13], welche nur die $1s_H$, $2p_C$ - und $2p_N$ -Elektronen berücksichtigt, im He(I)-Meßbereich 9 Ionisierungen erwartet. Sein PE-Spektrum (Abb. 1) wird wie die Ionisationsmuster anderer Polycyan-Verbindungen [14] – beispielsweise des iso(valenz)elektronischen $P(CN)_3$ (Abb. 1; vgl. [15]) oder von $H_2C(CN)_2$ [16] sowie $C(CN)_4$ [17] (vgl. Abb. 2) – von den intensiven „Cyan-Banden“ dominiert.

Die Zuordnung der vertikalen Ionisierungsenergien IE_n^v von $HC(CN)_3$ (Abb. 1) nach Koopmans' Theorem, $IE_n^v = -\epsilon_j^{SCF}$ [18], anhand von SCF-Eigenwerten $-\epsilon_j^{SCF}$ wird durch die geringen Differenzen ΔIE_n^v innerhalb der 3 Gruppen überlappender Banden erschwert. MNDO-Rechnungen sagen für den He(I)-Meßbereich insgesamt 12 Ionisierungen voraus; in der Reihenfolge zunehmender Energien werden die hier näherungsweise durch Orbitaldia-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

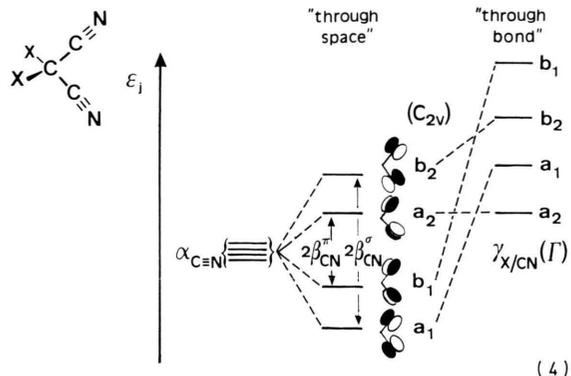
verlässigkeit bei anderen Akzeptor-substituierten Verbindungen [19] auch mit dem Hinweis darauf mindern, daß nach Geometrieoptimierung die Mikrowellenstruktur [12, 20] zufriedenstellend reproduziert wird:



Lediglich die auch bei ähnlichen Verbindungen nachgewiesene Abknickung der Element-CN-Bindungen – der Winkel β beträgt z. B. in $H_2C(CN)_2$ 176° oder in $S(CN)_2$ 175° [21] –, die einer schwachen Wechselwirkung zwischen den etwa 240 pm voneinander entfernten Cyan-Kohlenstoffen entsprechen würde, gibt das MNDO-Verfahren nicht wieder [2].

Die näherungsweise MNDO-Zuordnung des PESpektrums von $HC(CN)_3$ läßt sich durch Vergleich mit äquivalenten Radikalkation-Zuständen chemisch verwandter Verbindungen [22] stützen. So besitzt das iso(valenz)elektronische $P(CN)_3$ mit ebenfalls C_{3v} -Symmetrie ein vergleichbares Zustandsmuster im Bereich zwischen 13 eV und 15 eV (Abb. 1). Dabei führt die innerhalb der „united atom“-Näherung [22] rationalisierbare Ausbildung eines n_p -Elektronenpaares aus der σ_{CH} -Bindung dazu, daß die bei $HC(CN)_3$ unter dem ersten Bandenhügel verborgene $\sigma_{CH}(a_1)$ -Ionisierung (2) durch Wegfall des H-Kernpotentials auf 12,1 eV erniedrigt und nunmehr als isolierte Bande sichtbar wird (Abb. 1). Die $\sigma_{HCC_3}(a_1)$ -Ionisierung von $HC(CN)_3$ (2) bei 18,8 eV findet sich aus gleichen Gründen in $P(CN)_3$ auf 15,4 eV verschoben (Abb. 1). In diesem Zusammenhang sei auf die Elektronenakzeptor-Wirkung von Cyan-Substituenten [13] aufmerksam gemacht; relativ zu den n_p -Ionisierungen von $(H_3C)_3P$ bei 8,6 eV oder H_3P bei 10,7 eV [23] ist die von $P(CN)_3$ um 3,5 eV oder 1,4 eV erhöht und der von F_3P bei 12,3 eV [23] vergleichbar.

Auch ein erweitertes und reparametrisiertes [2] LCBO-MO-Modell für die Reihe der Cyanmethane $H_{4-n}C(CN)_n$ [14, 16] bestätigt die Zuordnung für Cyanoform (Abb. 1 und (2)). In diesem Modell



werden die „through space“-Aufspaltungen zwischen geminalen Cyan-Gruppen durch die der jeweiligen Überlappung proportionalen Parameter $\beta_{CN}^\sigma > \beta_{CN}^\pi$ erfaßt und die zusätzlichen symmetriebedingten „through bond“-Wechselwirkungen mit den Substituenten X durch $\beta_{CN/X}^\sigma$ definiert. Einsetzen der vertikalen Ionisierungsenergien in die entsprechenden Determinanten [2, 14, 16] und Optimierung liefert die Parameter [2]:

$H_{4-n}C(CN)_n$	α_{CN}	β_{CN}^π	β_{CN}^σ	$\beta_{X/CN}$
H_3C-CN	13,79	–	–	1,58
$H_2C(CN)_2$	14,14	0,25	0,35	0,56 (b_2) 1,12 (a_1) 1,67 (b_1)
$HC(CN)_3$	14,50	-0,28 (e'') +0,33 (e')	-0,65 (a_2) +0,55 (a_1)	0,46 (e'') 0,62 (e') 1,65 (a_1)
$C(CN)_4$	14,85	-0,65 (t_1) +0,14 (e) +0,55 (t_2)	–	1,46 (t_2)

Die hiermit berechneten LCBO-MO-Eigenwerte ϵ_j (eV) führen erwartungsgemäß zu vorzüglicher Übereinstimmung mit den gemessenen Ionisierungsenergien (Abb. 2).

Die eingezeichnete Regressionsgerade für die Schwerpunkt-Parameter $\alpha_{C=N}$ (Abb. 2: —) zeigt

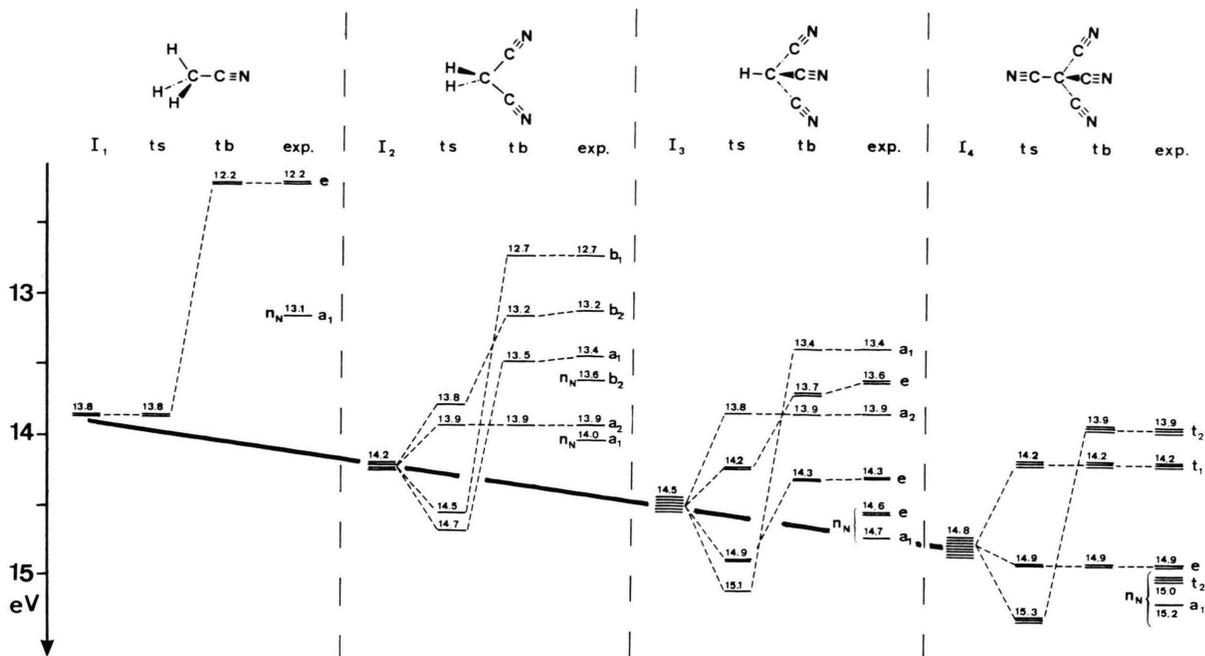


Abb. 2. LCBO-MO-Modell für Cyanmethane $H_{4-n}C(CN)_n$ mit „through space“ (ts)- und „through bond“ (tb)-Wechselwirkungs-Anteilen sowie Vergleich berechneter und experimenteller Ionisierungsenergien (vgl. Text).

erneut die Akzeptorwirkung von Cyan-Gruppen: von Acetonitril bis Tetracyan-methan sinkt $\alpha_{C\equiv N}$ um nahezu 1 eV. Die Zuordnung der insgesamt 9 $HC(CN)_3$ -Radikalkation-Zustände im Bereich zwischen 13,4 eV und 15,2 eV stimmt mit der Kontur des Ionisierungsmusters aus überlappenden Banden (Abb. 1: Insert) wie mit den MNDO-Ergebnissen (2) überein und dient daher als Ausgangspunkt für die Zuordnung der PE-Spektren von $H_3C-C(CN)_3$ und $Br-C(CN)_3$ (Abschnitt B).

Die eingangs gestellte Frage nach einem Tautomerisierungs-Gleichgewicht zwischen Cyanoform und Dicyan-ketenimin (1) kann nach der zweifelsfreien Zuordnung des $HC(CN)_3$ -Ionisierungsmusters verneint werden: Für $HN=C=C(CN)_2$ sagen MNDO-Rechnungen die erste (n_N)-Ionisierung bei etwa 10,3 eV voraus (Abb. 1), und das bis 13,3 eV peakfreie PE-Spektrum von $HC(CN)_3$ belegt daher, daß Dicyan-ketenimin bestenfalls in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 2% vorhanden sein könnte. Geometrieoptimierte MNDO-Berechnungen bestätigen den experimentellen Befund: die MNDO-Bildungsenthalpie für Cyanoform liegt mit $\Delta H_f^{MNDO} = 403$ kJ/mol um 52 kJ/mol niedriger als die des Dicyanketenimin-Tautomeren ($\Delta H_f^{MNDO} = 455$ kJ/mol).

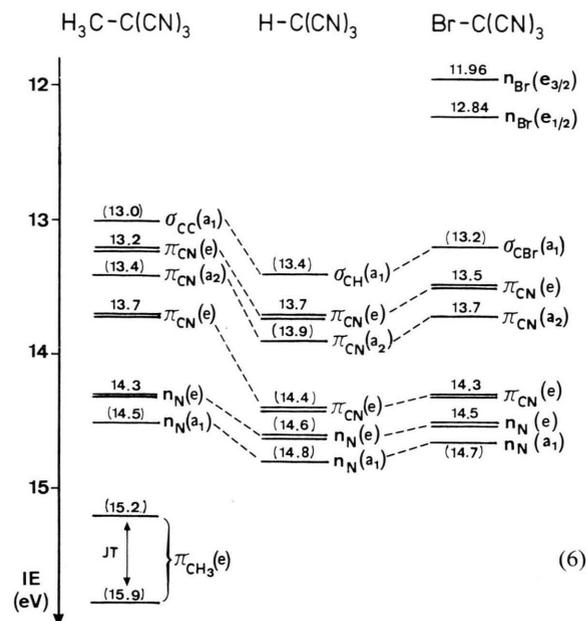
B. Die PE-Spektren von $H_3C-C(CN)_3$ und $Br-C(CN)_3$

Die Zuordnung des Ionisierungsmusters von $HC(CN)_3$ und damit seiner Gasphasen-Struktur läßt sich insbesondere durch solche Derivate $X-C(CN)_3$ bestätigen, deren Substituenten X wie CH_3 oder Br weniger leicht beweglich sind als H [24] und deren C_{3v} -Symmetrie durch Röntgenstrukturbestimmung gesichert ist [20]. Beide Substituenten erhöhen die Valenzelektronenzahl um jeweils 7, so daß $H_3C-C(CN)_3$ und $Br-C(CN)_3$ nicht nur gleichsymmetrisch, sondern auch iso(valenz)elektronisch sind.

1,1,1-Tricyanethan wird aus H_3C-I und $Ag-C(CN)_3$ im Bombenrohr hergestellt [25]; Umsetzung mit Br_2 in Ether liefert Brom-cyanoform [26] (vgl. Exp. Teil). Beide Verbindungen sind weiße, leicht sublimierbare Feststoffe; ihre PE-Spektren (Abb. 3) sind im Cyan-Ionisierungsbereich zwischen 13 eV und 15 eV dem von $HC(CN)_3$ (Abb. 1) ähnlich.

Ein Vergleich der Radikalkation-Zustände $X-C(CN)_3^{\oplus}$ mit überwiegenden *p*-Anteilen (6) – 9 für X = H und jeweils 11 für X = CH_3 und Br – verdeutlicht die weitgehende Übereinstimmung der Ionisierungen aus dem $(NC)_3C$ -Gerüst – (in Klammern

mern: abgeschätzte Werte für überlappende Banden):



Die Reihenfolge der Radikalkation-Zustände von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit überwiegenden Cyangruppen-Anteilen (2) bleibt in $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CN})_3$ und $\text{Br}-\text{C}(\text{CN})_3$ unverändert, hierfür sprechen sowohl die vergleichbaren Bandenkonturen im Bereich zwischen 13 eV und 15 eV wie auch die Koopmans-Zuordnungen anhand von MNDO-Eigenwerten (Abb. 1 und 3). Der Methyl- und in geringerem Maße der Brom-Substituent wirken gegenüber der Tricyanmethyl-Einheit als Donatoren. Beim Methyl-Derivat findet sich im höher-energetischen Bereich >15 eV zusätzlich ein $\pi_{\text{CH}_3}(\text{e})$ -Radikalkationzustand eingeschoben, der wie z. B. das analoge 1,1,1-Trichlorethan $\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ [26] eine Jahn/Teller-Aufspaltung zeigt (Abb. 1 und (6): JT). Im Falle der Brom-Verbindung tauchen bei 11,96 eV und 12,24 eV die Spin/Bahn-aufgespaltene n_{Br} -Ionisierungen auf (Abb. 3). Ihr Zentrum ist der mittleren n_{Br} -Ionisierungsenergie $\overline{\text{IE}}_{1,2} = 12,1$ eV von $\text{F}_3\text{C}-\text{Br}$ [28] vergleichbar und übertrifft die Werte für $\text{Br}-\text{F}$ ([29]: $\overline{\text{IE}}_{1,2} = 11,83$ eV) oder $\text{Br}-\text{CN}$ ([30]: $\overline{\text{IE}}_{1,2} = 11,94$ eV) – ein erneuter Hinweis auf die enorme Elektronenakzeptorwirkung der Tricyanmethyl-Gruppe.

Der PE-spektroskopische Vergleich der Moleküle $\text{X}-\text{C}(\text{CN})_3$ bestätigt die für die Stammverbindung

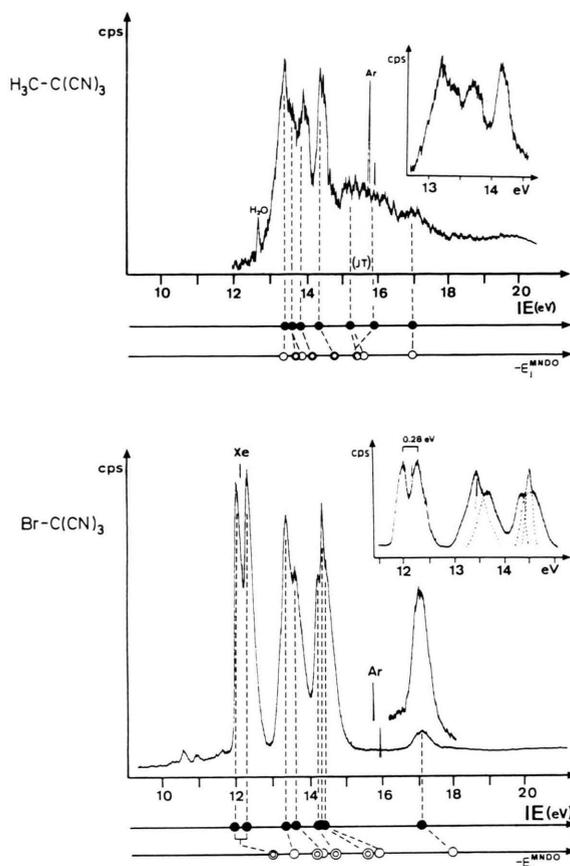


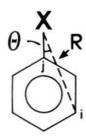
Abb. 3. He(I)-PE-Spektren von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CN})_3$ und $\text{Br}-\text{C}(\text{CN})_3$ mit Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten.

getroffene Zuordnung (6). Besonders deutlich wird dies beim Brom-Derivat, da das günstige Signal/Rausch-Verhältnis eine Dekonvolution der Banden im Bereich von 12,5–15 eV ermöglicht (Abb. 3: Insert). Ketenimin-Derivate werden erneut nicht beobachtet; für die Methyl-Verbindung $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ sagt eine Geometrie-optimierte MNDO-Rechnung eine erste Ionisierungsenergie von etwa 9,4 eV voraus, die im peak-freien Bereich des für $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CN})_3$ registrierten Spektrums (Abb. 3) liegen müßte.

C. Die extreme Akzeptorwirkung des Tricyanmethyl-Substituenten in $\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(\text{CN})_3$

Die Störung des Benzol- π -Systems, dessen erste Ionisierung in den zweifach entarteten Radikalkat-

ion-Grundzustand $\tilde{X}(^2E_{2g})$ mit 9,25 eV [27] im häufig bandenfreien niederenergetischen Bereich liegt, und daher Substituenten-bedingte Verschiebungen und Aufspaltungen gut beobachtbar macht, eignet sich zur PE-spektroskopischen Kennzeichnung der Effekte von Substituenten X [13, 18, 22, 23, 31, 32]. Formal werden hierbei drei Beiträge unterschieden [32]: Die induktive Störung 1. Ordnung $\delta\alpha_X$, die π/X -Wechselwirkung 2. Ordnung $\beta^2_{\pi X}/(E-E_X)$ sowie weitreichende induktive Störungen M_X , die mit einer Punktdipol-Näherung ([32]: $\cos\theta$; $p_i = \vec{r}_i/R$) erfaßt werden können:



$$\Delta IE = \sum_i c_i^2 \left(\delta\alpha_X + \frac{\beta_{\pi X}^2}{E - E_X} \right) + \sum_i \sum_{i \neq j} c_i^2 \frac{\cos\theta_i}{p_i^2} M_X \quad (7)$$

Auf die beträchtliche Erhöhung von Ionisierungsenergien infolge Akzeptorwirkungen von Cyan-Substituenten wurde bereits bei der Zuordnung der PE-Spektren von $HC(CN)_3$ und $P(CN)_3$, beim Vergleich der Cyanmethane $H_{4-n}C(CN)_n$ und bei der Diskussion der n_{Br} -Ionisierungen von $Br-C(CN)_3$ hingewiesen. Um den $(NC)_3C$ -Substituenteneffekt auf das Benzol- π -System zu ermitteln, wird aus Phenylmalodinitril und $BrCN$ das strukturell charakterisierte Phenyl-tricyanmethan [26] synthetisiert (vgl. Exp. Teil). Sein PE-Spektrum (Abb. 4) zeigt gegenüber dem von Benzol [27] drastische Unterschiede.

Phenyltricyanmethan weist eine erste Ionisierungsenergie $IE_1(a_2) = 10,06$ eV auf (Abb. 4), die

0,8 eV oberhalb der Benzol- $\pi(e_{1g})$ -Ionisierung von 9,25 eV liegt [27]; der zweite Radikalkation-Zustand ist mit $IE_2(b_1) \sim 10,5$ eV um insgesamt 1,25 eV (!) abgesenkt. Die im Vergleich zur Schwerpunktablenkung geringere Aufspaltung der entarteten Benzol- $\pi(e_{1g})$ -Radikalkation-Zustände um 0,5 eV ist nach der allgemeinen Störungsformel (7) so zu interpretieren, daß die Tricyan-methan-Gruppe überwiegend als induktiver Akzeptor-Substituent wirkt und insbesondere die beiden ersten Ionisierungsenergien durch einen $\sigma(+\pi)$ -Ladungstransfer Ring \rightarrow C(CN)₃ beträchtlich erhöht werden. Erneut wird diese extreme Störung durch eine geometrieoptimierte MNDO-Rechnung zufriedenstellend wiedergegeben (Abb. 4).

Ein Vergleich mit anderen, einfach Akzeptor-substituierten Benzolen

H_5C_6-X	IE_1^y	IE_2^y	$\Delta IE_{1,2}$	$\overline{IE}_{1,2}$ (eV)	
F [18]	9,11	9,82	0,71	9,47	(8)
NO [18]	9,49	(9,9)	0,4	9,7	
CN [18]	9,62	10,15	0,53	9,89	
CF ₃ [33]	9,74	(10,1)	0,4	10,0	
NO ₂ [18]	9,94	(10,3)	0,4	10,1	
C(CN) ₃	10,06	(10,5)	0,4	10,3	

zeigt, daß für $X=C(CN)_3$ der bislang größte Substituenten-Effekt beobachtet wird. Die Tricyanmethyl-Gruppe ist somit ein äußerst starker σ - und π -Akzeptor, dessen Wirkung die von Trifluormethyl- oder Nitrogruppen noch übertrifft.

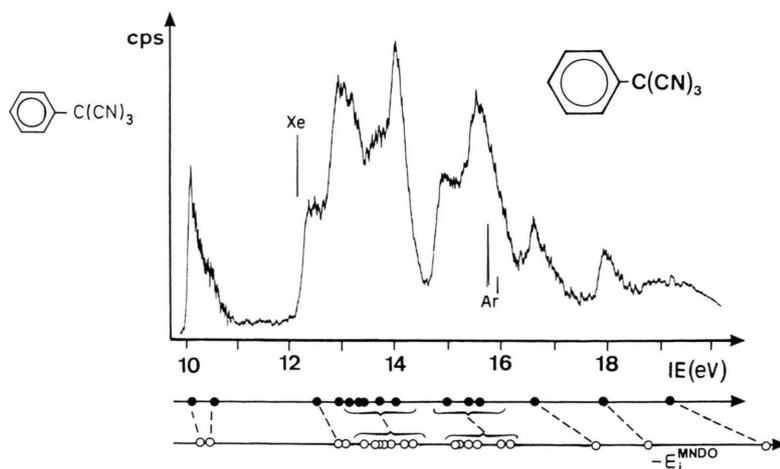


Abb. 4. He(I)-PE-Spektrum von Phenyl-tricyanmethan mit Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten (vgl. Text).

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

Natriumtricyanmethanid [4] aus Malodinitril und Bromcyan in NaOEt/EtOH; Ausbeute nach Umkrist. aus H_3CCN bis zu 70%.

Kaliumtricyanmethanid [6] aus $\text{CBr}_2(\text{CN})_2$, KBr und KCN in Diglyme, Ausbeute 53% nach Umkrist. aus H_3CCN . Ein Kaliumbromid/Dibrommalodinitril-Komplex [34] kann aus Malodinitril, Brom und KCN in Wasser mit 93% Ausbeute erhalten werden.

Silbertricyanmethanid [25] aus $\text{KC}(\text{CN})_3$ oder $\text{NaC}(\text{CN})_3$ und AgNO_3 in Wasser. Der Niederschlag wird mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nicht lichtempfindlich; Ausbeute quantitativ.

Tricyanmethan [4, 6]: In einem Reagenzglas werden etwa 0,5 g K- oder $\text{NaC}(\text{CN})_3$ in 6 ml H_2SO_4 gelöst, mit Ether überschichtet und geschüttelt. Aus dem farblosen Zweiphasen-System entsteht ein Dreiphasensystem: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (untere Phase, farblos), Cyanoform/Ether/ H_2O (1:10:10 [4], mittlere Phase, grüngelb bis grün) und Ether (obere Phase, farblos). Die mittlere Phase wird mit einer Pipette abgetrennt, in eine Kristallisierschale mit rundem Boden überführt, und Ether und Wasser durch einen kräftigen Luftstrom verjagt (Abzug!). Es verbleibt eine gelbrote amorphe Masse, die rasch in eine Sublimationsapparatur überführt wird. Der Kühlfinger der Sublimationsapparatur wird auf 273 K gekühlt und die Badtemperatur zwischen 310 K und 330 K gehalten. Bei einem Druck von 10^{-3} mbar scheiden sich etwa 100 mg weiße Kristalle mit einem Zersetzungspunkt > 340 K ab, die sich an der Luft schnell, im Vakuum im Verlauf einiger Stunden zunächst gelb, dann rot verfärben.

Die Entfernung von Ether und Wasser sowie alle darauffolgenden Operationen müssen schnell durchgeführt werden, da konzentrierte Cyanoform-Lösungen außerordentlich polymerisationsempfindlich sind. Schon die Verwendung einer Kristallisierschale mit vertikalen Wänden verringert die Ausbeute erheblich, da die konzentrierten Lösungen an der Innenkante der Schale langsamer eindampfen. Die entstehenden Dämpfe sind stark tränenreizend, so daß unbedingt im Abzug gearbeitet werden muß.

Versuche, Ether und Wasser im Vakuum zu entfernen, führten stets zu weitgehender Polymerisation.

Methyltricyanmethan [4] wird aus $\text{AgC}(\text{CN})_3$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{I}/\text{Ether}$ -Gemisch durch 12-stdg. Erhitzen auf 350 K im Bombenrohr in 8% Ausbeute erhalten. Massenspektrum: $m/e = 105$. ^{13}C -NMR: 23,1 ppm (quartäres C), 25,5 ppm (CH_3) und 108 ppm (CN).

Bromtricyanmethan [20] bildet sich aus $\text{AgC}(\text{CN})_3$ und Br_2 in Ether bei 273 K; die Reinigung der leicht gelbstichigen Kristalle erfolgt durch Sublimation; Ausbeute 65%.

Phenyltricyanmethan [26] kann nicht aus $\text{AgC}(\text{CN})_3$ und Iodbenzol in Ether durch 12-stdg. Erhitzen auf 360 K im Bombenrohr erhalten werden [2]. Die Synthese verläuft über folgende vier Stufen:

Phenylmalonsäuredimethylester [35], hergestellt durch Umesterung von Phenylmalonsäurediethylester in Methanol/NaOMe. *Phenylmalonsäurediamid* [35], gewonnen aus Phenylmalonsäuredimethylester und gesättigter methanolischer Ammoniak-Lösung; Fp. 403 K, Ausbeute 93%. *Phenylmalondinitril* [36], erhalten aus Phenylmalonsäurediamid durch Dehydratisierung mit P_4O_{10} , Kp.²⁰: 388 K–303 K, Ausbeute 60%. ^1H -NMR: 3,66 ppm (s, 1H), 7,3 ppm (m, 5H). *Phenyltricyanmethan*: 6 g (84 mmol) Phenylmalondinitril werden in 30 ml Ether gelöst und mit der berechneten Menge Butyllithium in Hexan versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wird eine Lösung von 6 g (84 mmol) BrCN in Ether zugegeben, 2 h gerührt und von ausgeschiedenen Feststoffen abfiltriert. Die fraktionierte Destillation ergibt 2,66 g (19%) Phenyltricyanmethan, Kp.¹: 333 K. ^1H -NMR: 7,7 ppm (m). CV-Reduktionsversuche in THF/0,1 M TBAP verlaufen erfolglos.

Photoelektronen-Spektren werden mit einem Spektrometer LEYBOLD HERAEUS UPG 200 [37] bei 10^{-4} mbar Druck und mit etwa 10^4 cps registriert; die Auflösung betrug 30 meV. Alle Spektren sind mit den Xenon- und Argon($^2\text{P}_{3/2}$)-Peaks geeicht.

MNDO-Rechnungen sind unter voller Geometrie-Optimierung mit dem MOPAC-Programm [38] durchgeführt worden.

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und das Land Hessen gefördert.

[1] 109. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.* **96**, 364 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 383 (1984).

[2] Teil der Diss. R. Dammel, Universität Frankfurt 1985; vgl. auch R. Dammel und H. Bock, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **41**, 311 (1986).

[3] H. Schmidtman, *Chem. Ber.* **29**, 1172 (1986).

[4] A. Hantzsch und G. Osswald, *Chem. Ber.* **32**, 641 (1899).

[5] R. H. Boyd, *J. Org. Chem.* **67**, 737 (1963).

[6] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **28**, 217, 2755 (1963) sowie S. Trofimenko, E. L. Little (Jr.) und H. F. Mower, *J. Org. Chem.* **27**, 433 (1962).

[7] H. Bock, R. Dammel und S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7681 (1983).

- [8] M. Rodler, R. D. Brown, P. D. Godfrey und L. M. Tack, *Chem. Phys. Lett.* **110**, 447 (1984) und zit. Lit.
- [9] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne und J.-L. Ripoll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 238.
- [10] G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83**, 455 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 435 (1971).
- [11] F. Bernardi, A. Bottoni, A. Battaglia, G. Distefano und A. Dondoni, *Z. Naturforsch.* **35a**, 521 (1980).
- [12] B. Bak und H. Svanholt, *J. Mol. Struct.* **37**, 153 (1977), vgl. auch B. Bak und C. Bjorkmann, *J. Mol. Struct.* **25**, 131 (1975).
- [13] Vgl. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973) und zit. Lit.
- [14] Vgl. H. Stafast und H. Bock, *Photoelectron Spectra of Cyano-Compounds*, in S. Patai und Z. Rappoport (ed.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, Wiley Sons, New York 1983, S. 137–185.
- [15] Vgl. auch S. Elbel, H. tom Dieck und R. Demuth, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1472 (1976).
- [16] H. Stafast und H. Bock, *Z. Naturforsch.* **28b**, 746 (1973).
- [17] H. Bock, E. Haselbach, E. Maier und H. Stafast, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1035 (1976).
- [18] Vgl. hierzu z. B. J. W. Rabelais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Sons, New York 1977, S. 99f. und zit. Lit.
- [19] M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4899, 4970 (1977); für F-Verbindungen vgl. M. J. S. Dewar und H. S. Rzepa, *ibid.* **100**, 58 (1978).
- [20] Röntgenstrukturuntersuchungen von Derivaten $X-C(CN)_3$ wurden durchgeführt für $X = F$ von D. Britton, S. Farooq und R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1393 (1977), und für $X = CH_3, Cl$ sowie Br von J. R. Witt, D. Britton und C. Mahon, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 950 (1972).
- [21] Vgl. hierzu P. Rosmus, H. Stafast und H. Bock, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 275 (1975) und zit. Lit. Bei Einschluß von Elektronenkorrelation lassen sich die Bindungswinkel in $S(CN)_2$ zu $\angle SCC = 98^\circ$ und $\angle SNN = 108^\circ$ berechnen.
- [22] Vgl. z. B. H. Bock, *Angew. Chem.* **9**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977) und zit. Lit.
- [23] Vgl. H. Bock, *Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorus Compounds*, *Pure Appl. Chem.* **44**, 343 (1975) und zit. Lit.
- [24] Vgl. z. B. W. M. Jones, in P. deMayo (ed.): *Rearrangement in Ground and Excited States*, Academic Press, New York 1980, S. 98f. sowie zit. Lit. oder E. P. Kyba, in E. F. V. Scriven (ed.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, New York 1984, S. 10f. und zit. Lit.
- [25] L. Birkenbach und K. Huttner, *Chem. Ber.* **67**, 737 (1929).
- [26] J. K. Williams, E. L. Martin und W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **31**, 919 (1966); vgl. J. K. Williams, US Patent 2995597 (1961); C. A. **56**, 423b (1962).
- [27] Vgl. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra*, Halstead Press, New York 1981 und zit. Lit.
- [28] H. Bock, H. Wittmann und H.-J. Arpe, *Chem. Ber.* **115**, 2326 (1982).
- [29] Vgl. z. B. E. Heilbronner, V. Hornung und K. A. Muszkat, *Helv. Chim. Acta* **52**, 347 (1970) und zit. Lit.
- [30] Vgl. z. B. R. L. DeKock, B. R. Higginson, D. R. Lloyd, A. Breeze, D. W. J. Cruickshank und D. R. Armstrong, *Mol. Phys.* **24**, 1059 (1972) und zit. Lit.
- [31] Die umfangreiche Literatur ist teilweise in den hier bereits zitierten Zusammenfassungen [13, 18, 22, 23] aufgeführt. Für Störungen durch Alkyl-Substituenten vgl. auch E. Heilbronner und J. P. Maier, *Some Aspects of Organic Photoelectron Spectroscopy*, in C. R. Brundle und A. D. Baker (eds): *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 1, Academic Press, London 1977, S. 205f. oder H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978) sowie die jeweils zit. Lit.
- [32] Die PE-Spektren halogenerter Benzole diskutieren zusammenfassend K. Wittel und H. Bock, *PE Spectra of Organic Halogen Compounds*, in S. Patai und Z. Rappoport (eds): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley Sons, London 1983, S. 1549f. Vgl. zit. Lit., insbesondere D. G. Streets und G. Caesar, *Mol. Phys.* **26**, 1037 (1973) sowie D. G. Streets und T. A. Williams, *J. Electron Spectr.* **3**, 71 (1974).
- [33] Vgl. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970, S. 293.
- [34] R. A. Carboni, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 877.
- [35] P. B. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1853 (1950).
- [36] P. B. Russell und G. H. Hitchings, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3443 (1952); vgl. [26].
- [37] Vgl. H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981).
- [38] Von M. J. S. Dewar freundlicherweise zur Verfügung gestellt.