

Int. Ed. Engl. 15, 164 (1976). – Eine ausführliche Beschreibung der Reaktionssysteme  $\text{CH}_2\text{N}_2/(\text{CO})_5\text{MH}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) findet sich bei: W. A. Herrmann, H. Biersack, K. K. Mayer u. R. D. Minard, Chem. Ber., im Druck.

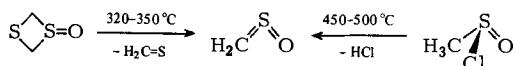
- [5] 1647 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gesammelt ( $\text{Mo-K}_{\alpha}$ -Strahlung) und in der üblichen Weise korrigiert; M. L. Ziegler u. K. Weidenhammer, noch unveröffentlicht.
- [6] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 358 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 355 (1975).

### Photoelektronen-Spektrum von $\text{H}_2\text{C}=\text{S=O}^{[1]}$

Von Eric Block, Hans Bock, Shamsher Mohmand, Pavel Rosmus und Bahman Solouki<sup>[\*]</sup>

Professor Werner Schultheis gewidmet

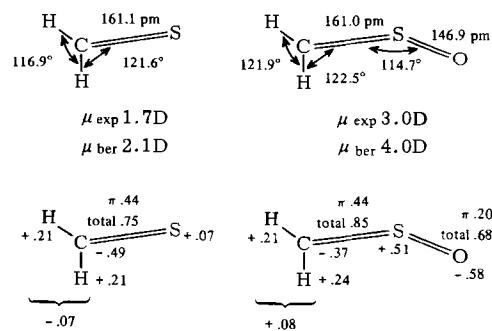
„Sulfin“ (Thioformaldehyd-S-oxid)  $\text{H}_2\text{C}=\text{S=O}$ , ein isoelektronisches Derivat des Schwefeloxids, entzog sich im Gegensatz zu anderen Thiocarbonyl-S-oxiden  $\text{R}_2\text{C}=\text{S=O}^{[2a]}$  bisher allen Syntheseversuchen<sup>[2b]</sup>. Die Verbindung kann jedoch als kurzlebige Spezies ( $t_{1/2} \approx 30\text{--}60\text{ min}$ ) durch Pyrolysereaktionen erzeugt werden<sup>[3]</sup>; für die Aufnahme des Photoelektronen-Spektrums (Abb. 1) erwiesen sich als Ausgangsverbindungen 1,3-Dithietan-1-oxid<sup>[3]</sup> sowie besonders Methansulfinylchlorid<sup>[3, 4]</sup> als geeignet:



Die PE-Spektren der Pyrolyseprodukte (Abb. 1: b und c) enthalten die Banden von Thioformaldehyd  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}^{[6]}$  (b) bzw. von Chlorwasserstoff (c).

Durch Vergleich der Spektren (b) und (c) erschließen sich die in Abbildung 1 schraffierten Banden von „Sulfin“. Ihre Zuordnung gelingt anhand einer ab-initio-SCF-Rechnung<sup>[7]</sup> und durch Vergleich mit SSO und OSO<sup>[5]</sup>; sie wird durch aufgelöste Schwingungsfeinstrukturen in den ersten drei Banden sowie durch Veränderung der relativen Intensitäten im [Ne]-Spektrum gestützt<sup>[6b]</sup>.

$\text{H}_2\text{C}=\text{S=O}$  ist als S-Oxid des Thioformaldehyds<sup>[6]</sup> aufzufassen; charakteristische Moleküldaten<sup>[3]</sup> und Rechengrößen<sup>[7]</sup> sind:



Wie ersichtlich, wird bei der O-Anlagerung der Winkel  $\angle \text{HCH}$  aufgeweitet; der Abstand  $d_{\text{C=S}}$  ändert sich hingegen nicht. Die Populationsanalyse zeigt eine Ladungsumverteilung

[\*] Prof. Dr. H. Bock, S. Mohmand und Dr. B. Solouki  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt am Main 70

Dr. P. Rosmus  
Institut für Physikalische Chemie III der Universität  
Jakob-Welder-Weg 13–15, 6500 Mainz

Prof. Dr. E. Block  
Department of Chemistry, University of Missouri  
8001 Natural Bridge Road, St. Louis, Missouri 63121 (USA)

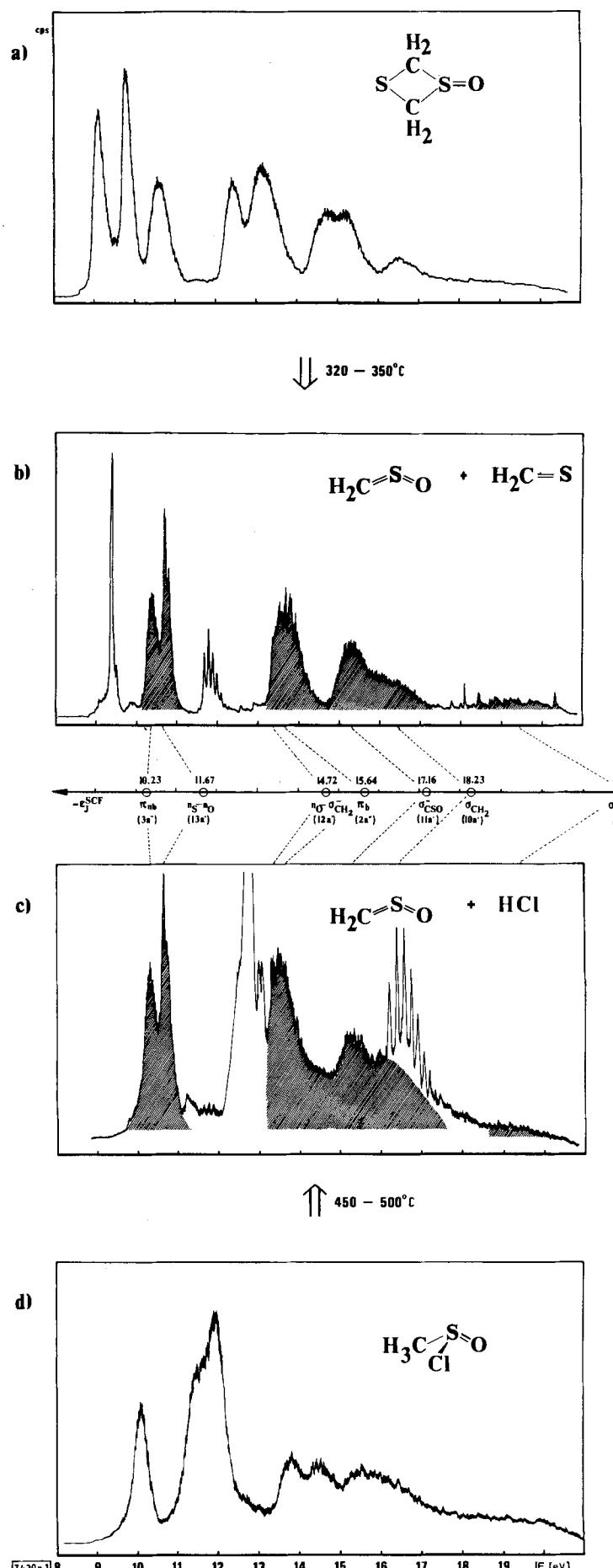


Abb. 1. [ $\text{He(I)}$ ]-PE-Spektren von 1,3-Dithietan-1-oxid (a), Methansulfinylchlorid (d) und ihrer Pyrolyseprodukte (a  $\rightarrow$  b, d  $\rightarrow$  c).

$C \rightarrow S \rightarrow O$ ; die  $\pi_{C=S}$ -Bindung bleibt konstant. Im Vergleich mit anderen  $X=S=O$ -Derivaten ist die  $S=O$ -Bindung relativ schwach – in Einklang mit der experimentell beobachteten<sup>[2]</sup> reduktiven O-Abspaltung von Thiocarbonyl-S-oxiden.

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 430a]

CAS-Registry-Nummern:

Thioformaldehyd-S-oxid: 40100-16-1 / Thioformaldehyd: 865-36-1 / 1,3-Dithietan-1-oxid: 58816-63-0 / Methansulfinylchlorid: 676-85-7.

- [1] 56. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 55. Mitteilung: H. Bock, E. Haselbach, E. Meyer u. H. Stafast, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [2] a) Vgl. z. B. G. Opitz, Angew. Chem. 79, 161 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 107 (1967); B. Zwanenburg, L. Thijss, J. B. Broens u. J. Strating, Q. Rep. Sulfur Chem. 5, 79 (1970); D. H. R. Barton et al., J. C. S. Chem. Commun. 1975, 539, 557; zit. Lit. – b) Vgl. z. B. W. E. Truce u. J. R. Norrel, J. Am. Chem. Soc. 85, 3231 (1963); W. A. Sheppard u. J. Diekmann, ibid. 86, 1891 (1964); S. Schürig, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1963.
- [3] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen u. P. F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 98, 1264 (1976). Die Mikrowellen-Strukturbestimmung wurde von R. E. Penn u. R. J. Olsen durchgeführt.
- [4] Hinweis E. Block. Die Pyrolyseapparatur ist in [5] abgebildet. Vgl. hierzu S. Mohmand, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1976.
- [5] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 933 (1973); P. Rosmus, P. Dacre, B. Solouki u. H. Bock, Theor. Chim. Acta 35, 129 (1974).
- [6] a) H. W. Kroto u. R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. 15, 545 (1972); b) B. Solouki, S. Mohmand, P. Rosmus u. H. Bock, unveröffentlicht; c) P. J. Brana, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker u. P. Rosmus, Chem. Phys. 3, 35 (1974).
- [7] Basissatz: 10s/6p/1d für Schwefel, 8s/4p für Kohlenstoff und Sauerstoff, 5s für Wasserstoff.  $E_{\text{total}} = -1.391007 \cdot 10^4$  eV für die planare Struktur [3],  $E_{\text{total}} = -1.390706 \cdot 10^4$  eV für die Konformation mit verdrehter ( $\omega = 90^\circ$ )  $\text{CH}_2$ -Gruppe.

## Photoelektronen-Spektrum von $\text{HN}=\text{S}=O$ <sup>[1]</sup>

Von Bahman Solouki, Pavel Rosmus und Hans Bock<sup>[\*]</sup>

Nur das Photoelektronen-Spektrum von Sulfinylimid fehlt noch, um die Bindung in den iso(valenz)elektronischen Molekülen  $X=S=O$  ( $X=\text{H}_2\text{C}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{HN}$ ,  $\text{O}$ <sup>[2]</sup>,  $\text{S}$ <sup>[2]</sup>) vergleichend diskutieren zu können. Von den bekannten Darstellungsmetho-

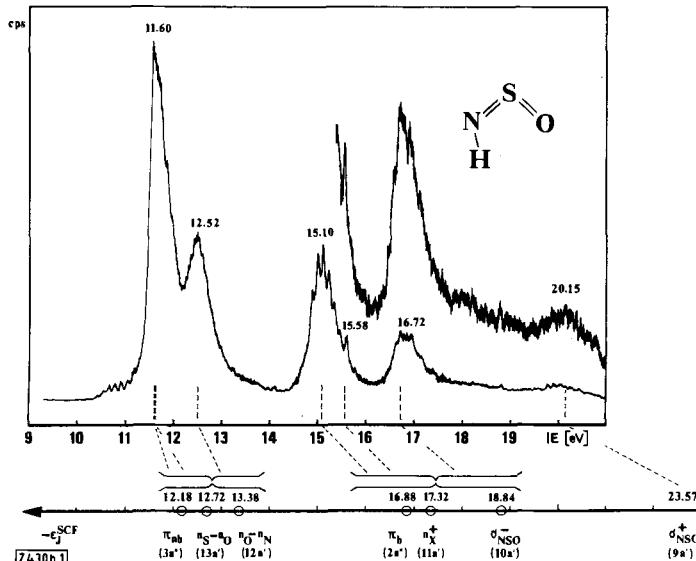


Abb. 1. [He(I)]-PE-Spektrum von Sulfinylimid (Zuordnung nach ab-initio-SCF-Rechnung).

[\*] Prof. Dr. H. Bock und Dr. B. Solouki  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt am Main 70  
Dr. P. Rosmus  
Institut für Physikalische Chemie III der Universität  
Jakob-Welder-Weg 13–15, 6500 Mainz

den<sup>[3,4]</sup> der beim Kondensieren polymerisierenden Verbindung<sup>[5]</sup> wurde die Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{SO}$  mit  $\text{NH}_3$  gewählt und mit Hilfe des PE-Spektrometers bis zum weitgehenden Verschwinden der Edukt-Banden optimiert (Abb. 1).

Gestützt wird die Zuordnung der PE-Banden anhand der ab-initio-SCF-Rechnung<sup>[6]</sup> vor allem durch den Vergleich mit OSO und SSO (Abb. 2): Alle  $X=S=O$ -Gerüste enthalten 18 Valenzelektronen und – mit Ausnahme von  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$  – 3 Elektronenpaare in der Molekülebene. Für solche Systeme BAB oder BAC werden nach Walsh<sup>[7]</sup> zwei separate Bereiche mit je drei Ionisierungen erwartet und mit Ausnahme von  $\text{H}_2\text{CSO}$  auch gefunden (Abb. 1 und 2): Erwartungsgemäß steigt beim Übergang von  $\text{HN}=\text{S}=O$  zu  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$  die dritte Ionisierungsenergie stark an, da das  $n_N$ -Elektronenpaar durch eine  $\sigma_{\text{CH}}$ -Bindung ersetzt wird.

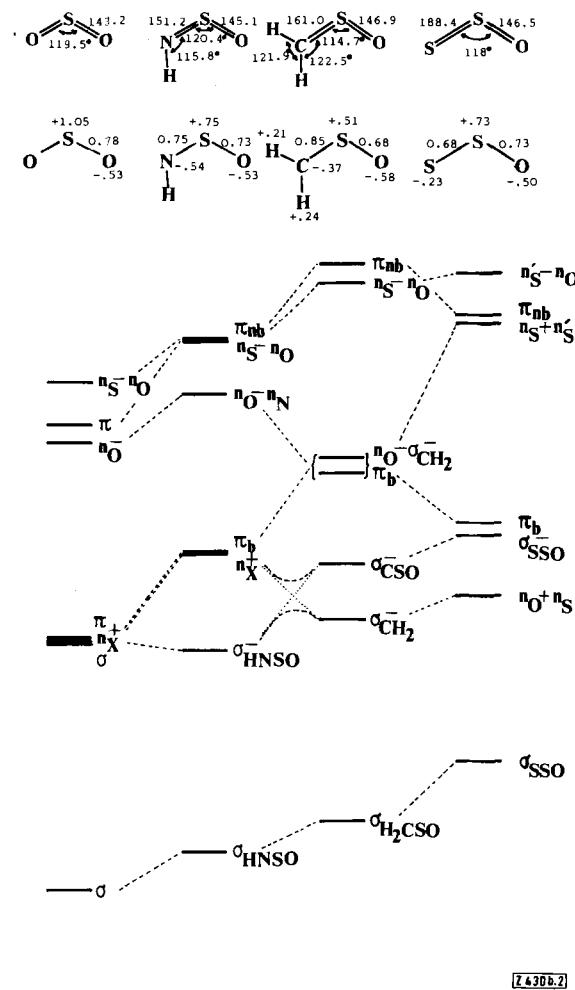


Abb. 2. Vergleich der  $X=S=O$ -Derivate: Ionisierungsenergien, charakteristische Moleküldaten (Bindungslängen in pm) und Rechengrößen.

Aus dem Vergleich (Abb. 2) entnimmt man ferner: Die  $\pi$ -Ionisierungen  $\pi_{nb}$  und  $\pi_b$  laufen den berechneten Ladungen an den Substituenten  $X: \text{O} > \text{NH} \sim \text{S} > \text{CH}_2$  parallel. Der endständige Sauerstoff hat in allen Derivaten XSO eine ähnliche negative Ladung, was zu einer unterschiedlichen Polarisierung der Restsysteme führt. Die berechneten  $X=S$ -Bindungspopulationen nehmen in der Reihenfolge  $\text{C}=\text{S} > \text{O}=\text{S} \sim \text{N}=\text{S} > \text{S}=\text{S}$  ab; die schwächste  $S=O$ -Bindung findet sich in  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ <sup>[1]</sup>.

Ionisierungsenergien und berechnete Größen ermöglichen es, die Eigenschaften der Moleküle  $X=S=O$  besser zu verstehen: So erweist sich OSO als das einzige unter Normalbedingungen beständige Derivat, cis-HNSO ist stabiler als das trans-