

C→S→O; die π_{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^[2] 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. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker u. P. Rosmus, Chem. Phys.* 3, 35 (1974).
 - [7] Basisstätt: 10s/6p/1d für Schwefel, 8s/4p für Kohlenstoff und Sauerstoff, 5s für Wasserstoff. $E_{\text{total}} = -1.391007 \cdot 10^4 \text{ eV}$ für die planare Struktur [3], $E_{\text{total}} = -1.390706 \cdot 10^4 \text{ eV}$ für die Konformation mit verdreilliter ($\alpha = 90^\circ$) CH₂-Gruppe.

Photoelektronen-Spektrum von $\text{HN}=\text{S}=\text{O}^{[1]}$

Von Bahman Solouki, Pavel Rosmus und Hans Bock^[*]

Nur das Photoelektronenspektrum von Sulfinylimid fehlt noch, um die Bindung in den iso(valenz)elektronischen Molekülen $X=S=O$ ($X = H_2C^{[1]}, HN, O^{[2]}, S^{[2]}$) vergleichend diskutieren zu können. Von den bekannten Darstellungsmetho-

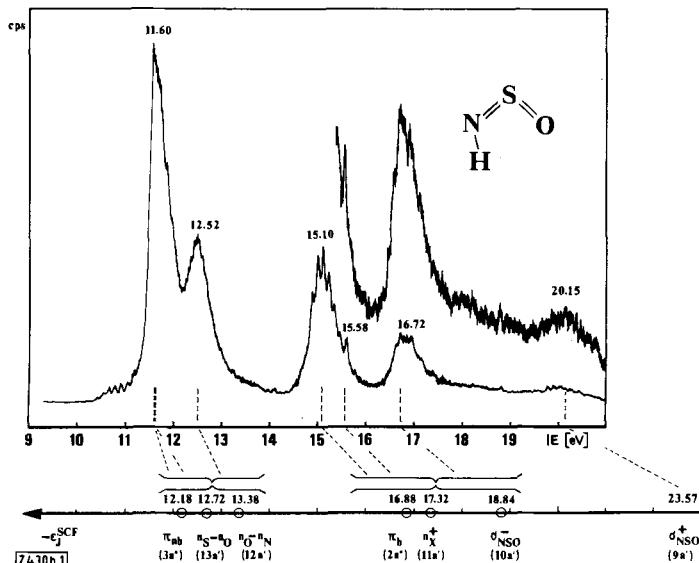


Abb. 1. [$\text{He}(\text{I})$]-PE-Spektrum von Sulfinylimid (Zuordnung nach ab-initio-SCF-Rechnung).

[*] 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^[3, 4] der beim Kondensieren polymerisierenden Verbindung^[5] wurde die Umsetzung von Cl_2SO mit 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^[6] vor allem durch den Vergleich mit OSO und SSO (Abb. 2): Alle $X=S=O$ -Gerüste enthalten 18 Valenzelektronen und – mit Ausnahme von $H_2C=S=O$ – 3 Elektronenpaare in der Molekülebene. Für solche Systeme BAB oder BAC werden nach *Walsh*^[7] zwei separate Bereiche mit je drei Ionisierungen erwartet und mit Ausnahme von H_2CSO auch gefunden (Abb. 1 und 2): Erwartungsgemäß steigt beim Übergang von $HN=S=O$ zu $H_2C=S=O$ die dritte Ionisierungsenergie stark an, da das n_N -Elektronenpaar durch eine σ_{CH} -Bindung ersetzt wird.

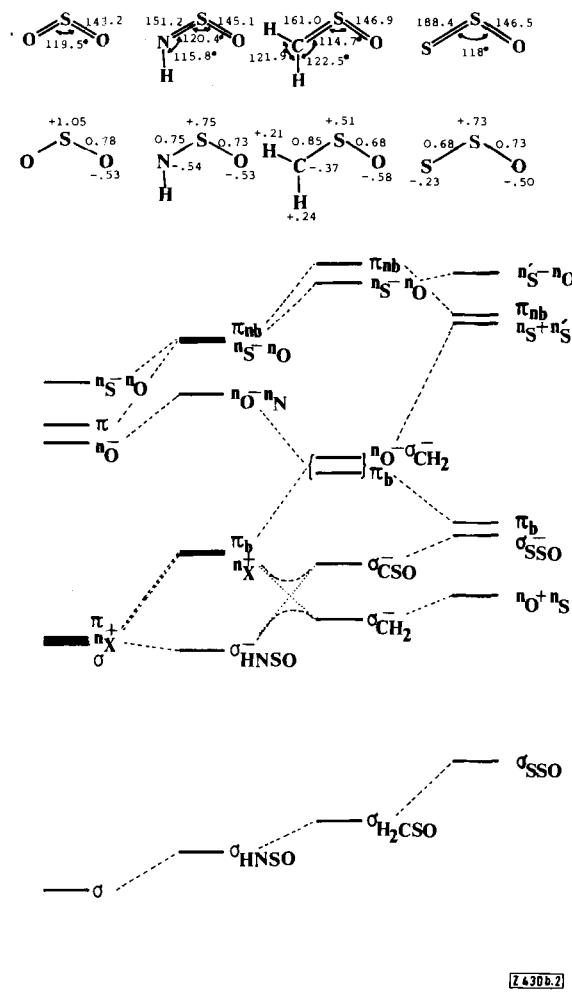


Abb. 2. Vergleich der $X=S=O$ -Derivate: Ionisierungsenergien, charakteristische Moleküldaten (Bindungslängen in pm) und Rechengrößen.

Aus dem Vergleich (Abb. 2) entnimmt man ferner: Die π -Ionisierungen $\pi_{n\alpha}$ und π_b laufen den berechneten Ladungen an den Substituenten $X: O > NH \sim S > CH_2$ 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 $C=S > O=S \sim N=S > S=S$ ab; die schwächste $S=O$ -Bindung findet sich in $H_2C=S=O^{[1]}$.

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*-

Isomer^[5] und wandelt sich bei Bestrahlung in einer Matrix u. a. in *cis*-NSOH um^[5], H₂CSO verliert leicht Sauerstoff^[8], und SSO polymerisiert über die polare S=S-Doppelbindung^[2].

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 430b]

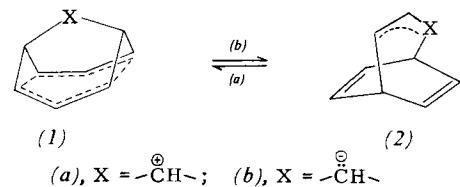
CAS-Registry-Nummer:
Sulfinylimid: 13817-04-4.

- [1] 57. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 56. Mitteilung: E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus u. B. Solouki, *Angew. Chem.* 88, 381 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 6 (1976).
- [2] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, *Angew. Chem.* 85, 987 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 933 (1973); zit. Lit.
- [3] O. J. Scherer u. R. Schmitt, *Chem. Ber.* 101, 3302 (1968); zit. Lit.
- [4] W. H. Kirchhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2437 (1969). Eine Apparatur nach der hier zitierten Arbeit von P. W. Schenk, *Chem. Ber.* 75, 94 (1942), wurde direkt an das PE-Spektrometer angeschlossen.
- [5] P. O. Tchir u. R. D. Spratley, *Can. J. Chem.* 53, 2311, 2312, 2331 (1975).
- [6] Basissatz: 10s/6p/1d für S, 8s/4p für N, 5s für H. $E_{\text{total}}^{\text{cis}} = -1.434496 \cdot 10^4$ eV, $E_{\text{total}}^{\text{trans}} = -1.434476 \cdot 10^4$ eV.
- [7] Vgl. P. Rosmus, P. Dacre, B. Solouki u. H. Bock, *Theor. Chim. Acta* 35, 129 (1974); zit. Lit.
- [8] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen u. P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1264 (1976).

Unsubstituiertes 9-Azabarbaralan, ein π -destabilisierter Heterocycloclust^[**]

Von A. G. Anastassiou, E. Reichmanis und A. E. Winston^[*]

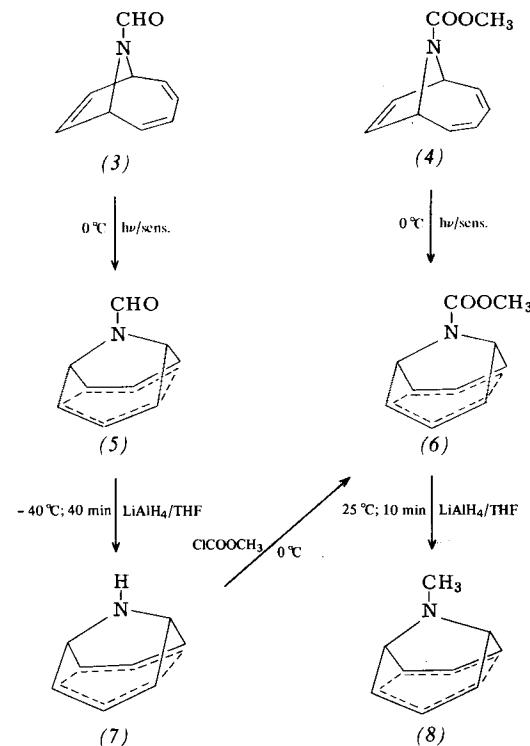
Neuere Experimente mit den 9-Barbararyl-Ionen (1a)^[1] und (1b)^[2] haben gezeigt, daß ihre Stabilität davon abhängt, ob das p-Orbital an C-9 besetzt ist oder nicht. Speziell ergab sich, daß das Ion (1) einer schnellen gegenseitigen Umlagerung in das Tautomer (2) unterliegt; aus der Richtung dieses ladungskontrollierten Prozesses geht hervor, daß (1) als Kation (1a) π -stabilisiert und als Anion (1b) π -destabilisiert ist.



Angesichts dieser Befunde versuchten wir, 9-Azabarbaralan (7) darzustellen und es auf Anzeichen einer durch das einsame Elektronenpaar induzierten Destabilisierung zu untersuchen.

Die Schritte zur Synthese des unsubstituierten 9-Azabarbaralans (7)^[3] und seines N-Methyl-Derivats (8)^[3] aus den bekannten^[4] Azabicyclotrienen (3) bzw. (4) sind im Formelschema zusammengestellt. Nach ihrem Verhalten bei thermischer Anregung lassen sich die hier beschriebenen Azabarbaralane in zwei Klassen einteilen: (7) und (8) lagern sich bei Raumtemperatur^[5] schnell um, während (5)^[3, 6, 7] und (6)^[3, 7] selbst bei höheren Temperaturen unverändert bleiben. Den Unterschied der beiden Klassen zeigt vielleicht am besten der Vergleich von (7), dessen Halbwertszeit (NMR; [D₆]-Aceton) bei 32°C 18 min beträgt ($\Delta G^{\ddagger} \approx 22$ kcal/mol), mit (5), das sich nach 30 min Erhitzen auf 140°C unverändert (NMR) zurückgewinnen läßt. Da von den vier hier beschriebenen 9-Azabarbaralenen die beiden thermisch instabilen – (7) und

(8) – zugleich als einzige einsame Elektronenpaare haben, die für die Reaktion mit der Homotropilden-Gruppierung des Moleküls leicht verfügbar sind, muß man schließen, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff einen destabilisierenden Einfluß auf das 9-Azabarbaralan-System ausübt.



Die Ansicht, daß die Beteiligung eines einsamen Elektronenpaares zur Destabilisierung des Molekülgerüstes führt, wird zusätzlich durch die Beobachtung gestützt, daß die thermische Beständigkeit von (7) in [D₆]-Aceton in stark sauren Medien beträchtlich zunimmt; der umgelagerte Anteil (NMR) sinkt von 50% in 18 min bei 32°C (s.o.) auf <10% in 18 h bei 35°C, wenn man einen Tropfen Trifluoressigsäure zusetzt.

Die hier beschriebene Situation bei den 9-Azabarbaralenen steht in scharfem Gegensatz zu den Befunden bei den isomeren Azoninen, deren einsames Elektronenpaar einen stabilisierenden Einfluß auf das π -System ausübt^[8], erinnert aber an das Verhalten der Azepine, bei denen das π -System das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom abstößt^[9]. Kurz gesagt zeigt das unsubstituierte fluktuierende 9-Azabarbaralan-System klare Anzeichen antiheteroaromatischen Charakters.

Eingegangen am 12. Januar 1976,
in gekürzter Form am 22. März 1976 [Z 431]

CAS-Registry-Nummern:
(3): 35105-37-4 / (4): 38114-09-9 / (5): 58832-20-5 / (6): 58832-21-6 /
(7): 58832-22-7 / (8): 58832-23-8.

- [1] P. Ahlberg, D. L. Harris u. S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4454 (1970).
- [2] M. J. Goldstein, S. Tomoda, S. I. Murahashi, K. Hino u. I. Moritani, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3847 (1975).
- [3] Die Verbindung wurde durch vollständig konsistente spektroskopische Daten (NMR, IR, UV, MS) charakterisiert.
- [4] A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, *J. Org. Chem.* 37, 3126 (1972).
- [5] Versuche zur Charakterisierung der (des) Thermolyseprodukte(s) durch Isolieren oder Absaugen waren bis jetzt erfolglos.
- [6] Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte deutliche Anzeichen einer Unsymmetrie des Moleküls, die auf behinderter Rotation des N-Substituenten beruht.
- [7] Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch C₆H₅N-Verbrennungsanalyse sichergestellt.
- [8] Übersichten: A. G. Anastassiou, *Acc. Chem. Res.* 5, 281 (1972); A. G. Anastassiou in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito u. I. Murata:

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou, Dr. E. Reichmanis und A. E. Winston
Department of Chemistry, Syracuse University,
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP 38553 X), dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund und der Syracuse University unterstützt. Herrn L. McCandless danken wir für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-Spektren.