

- [5] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 156; R. B. King, A. Efraty, *ibid.* 23 (1970) 527; J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1427.
[6] C. Euringer, S. Helm, H. Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse.
[7] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: $C_{22}H_{26}BCl_4NTi \cdot 0.5CH_2Cl_2$, $M=547.5$; Einkristall: $0.22 \times 0.30 \times 0.30$ mm 3 ; monoklin, $P2_1/n$, $a=10.672(4)$, $b=12.079(3)$, $c=21.179(3)$ Å, $\beta=101.93(3)^\circ$, $V=2671$ Å 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.36$ g cm $^{-3}$. $\mu(\text{MoK}\alpha)=8.33$ cm $^{-1}$, $2\theta=2-50^\circ$ in $h \pm l$, 3970 Reflexe gemessen, 3295 unabhängige Reflexe, 2360 beobachtete Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$; empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, die H-Atomlagen der Fluorenylgruppe wurden frei verfeinert, die H-Atome der CH_3 -Gruppen und einer CH_2 -Gruppe mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen, U_{H} fixiert. Das CH_2Cl_2 -Molekül wurde mit halber Besetzung bei der Verfeinerung berücksichtigt (ohne H-Atome). $R=0.103$, $R_w=0.114$ [9b].
[8] C. Kowala, P. C. Wailes, H. Weigold, J. A. Wunderlich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 993 (beschrieben wird eine η^3 - und eine η^5 -gebundene Fluorenylgruppe an Zirconium).
[9] a) Röntgenstrukturanalyse von **4** (aus Toluol/Hexan): $C_{26}H_{26}BFeNO_4$, $M=483.15$; Einkristall: $0.22 \times 0.18 \times 0.4$ mm 3 ; $P2_1/c$, $a=11.404(2)$, $b=12.203(5)$, $c=17.733(4)$ Å, $\beta=101.15(2)^\circ$, $V=2421(1)$ Å 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.326$ g cm $^{-3}$. $\mu(\text{MoK}\alpha)=6.51$ cm $^{-1}$, ($\omega-2\theta$)-Scan, $2\theta=2-50^\circ$ in $\pm h \pm l$, 7977 Reflexe gemessen, 3188 unabhängige Reflexe, interne Konsistenz 0.0249, 2788 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; empirische Absorptions- sowie LP-Korrektur; Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, CH_3 -Gruppen als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen, U_{H} fixiert. $R=0.065$, $R_w=0.077$; größtes $\Delta/\sigma=0.070$, $\rho=0.29$ e Å $^{-3}$; b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53056, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) C29; E. J. Moore, D. A. Straus, J. Armantrout, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2068; S. C. H. Ho, D. A. Straus, J. Armantrout, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *ibid.* 106 (1984) 2210; A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. 88* (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615; K. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 738.
[11] M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Floriani, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3805.

Ethyldithion (C_2S_2):

Erzeugung und Charakterisierung durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie**

Von Detlev Sülzle und Helmut Schwarz*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Theorie^[1] lässt keinen Zweifel, daß Ethyldithion **1**, das Dimer des Kohlenstoffmonosulfids, ein „machbares“ Moleköl sein sollte, entspricht es doch dem globalen Minimum der C_2S_2 -Hyperfläche. Sein Zerfall in CS hat nach verlässlichen ab-initio-Berechnungen ein ΔH_f^\ominus von 39 kcal mol $^{-1}$ ^[2]. Sieht man einmal von der vermuteten Existenz von $(CS)_2$ als transienter Komponente des „LASER-Schnees“ (polymeres $(CS)_n$) im CS_2 -Dampf ab^[2], so gelang bisher, der günstigen Prognose zum Trotz, kein zweifelsfreier experimenteller Nachweis von **1**. Dies hängt vermutlich mit mehreren Faktoren zusammen: 1) **1** ist wohl bezüglich unimolekularer Prozesse stabil, dürfte aber sehr leicht von Elektrophilen, Nucleophilen oder auch Radikalen angegriffen werden. 2) Selbst wenn es gelänge, ein inertes Medium zu finden, bliebe immer noch das Problem des geeigneten Vorläufers und optimaler Reaktionsbedingungen. Intermolekulare Wechselwirkungen können im Hochvakuum, wie es z.B. in einem Massenspektrometer vorliegt, weitgehend ausgeschlossen werden. Wir berichten

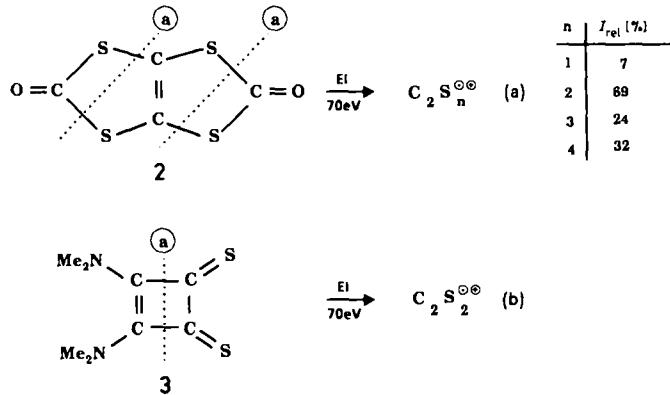
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Sülzle

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

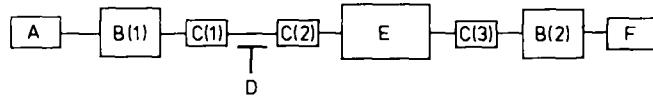
[**] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir danken Dr. K. H. Moock (FU Berlin) für Diskussionsbeiträge und Waltraud Zummack (TU Berlin) für ihre Hilfe bei der Synthese von Modellverbindungen.

hier, wie sich **1** unter Verwendung der relativ jungen Methode der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[3] bequem herstellen und charakterisieren lässt.

Elektronenstoßionisation (70 eV)^[4] von 1,3,4,6-Tetrathiapentalen-2,5-dion **2**^[5] liefert als wichtigste Fragmente $C_2S_n^{\bullet\bullet}$ [Gl. (a), I_{rel} = relative Intensität], darunter das hier interessierende $C_2S_2^{\bullet\bullet}$. Dieses ist auch durch 70eV-Ionisation von **3**, dem tetramethylsubstituierten Dithiodiamid der Quadratsäure, zugänglich [Gl. (b)]^[6].

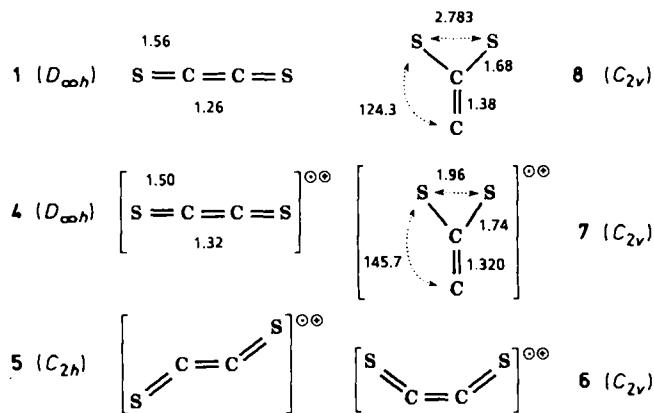


Die Massenselektion von $C_2S_2^{\bullet\bullet}$ (m/z 88) unter Verwendung von B(1)/E (Schema 1) in einem Tandem-Experiment^[7], gefolgt von Stoßanregung^[8] in der dritten Kolliisionszelle (Stoßgas Helium, 80% Transmission) ergibt bei



Schema 1. Skizzierter Aufbau des verwendeten Massenspektrometers: A = Ionenquelle, B = magnetischer Sektor, C = Kollisionskammer, D = Deflektorelektrode, E = elektrischer Sektor, F = Ionenregistrierung.

Variation von B(2) das in Abbildung 1a wiedergegebene Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrum. Obwohl das CA-Massenspektrum von $C_2S_2^{\bullet\bullet}$ prinzipiell mit den Strukturen **4**–**7** verträglich wäre, vermuten wir aufgrund der Ergebnisse von ab-initio-MO-Berechnungen, daß Elektronenstoßionisation von **2** und **3** über die durch **a** angedeuteten Bindungsbrüche [Gl. (a) und (b)] zu **4**, dem Radikalkation von **1**, führt. Während **5** und **6** weder auf dem UHF/3-21G//3-21G- noch auf dem UHF/6-31G*/6-31G*-Niveau stationären Punkten auf der Energiehyperfläche entsprechen, resultiert **7** auf dem 3-21G-Niveau als Übergangsstruktur für die Abspaltung von atomarem Kohlen-



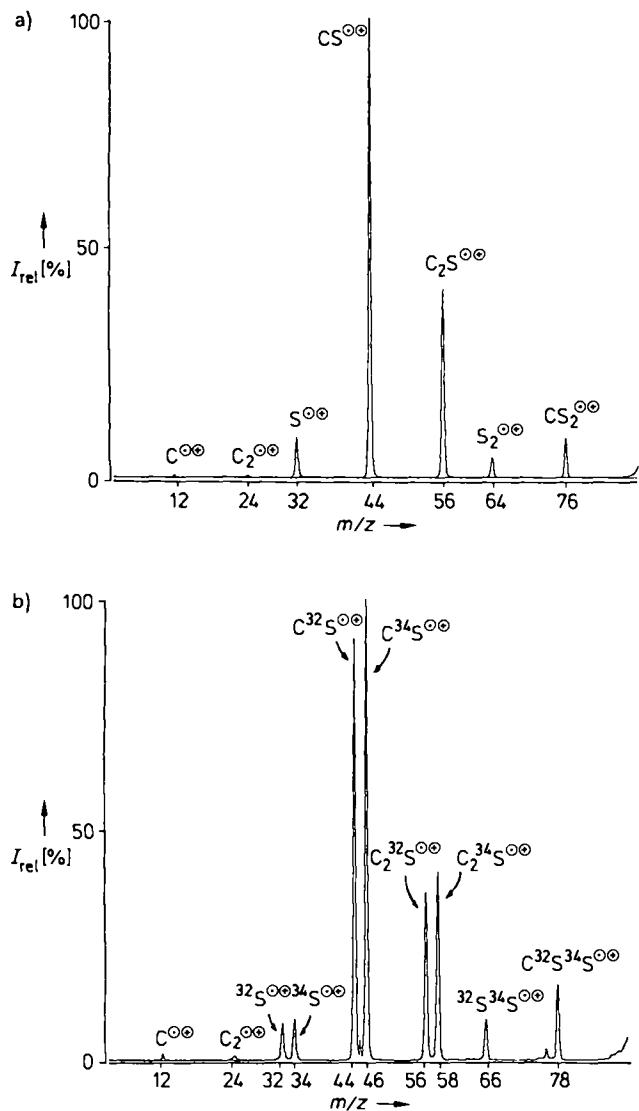


Abb. 1. CA-Massenspektren a) von $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ ($m/z = 88$), b) von $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ ($m/z = 90$).

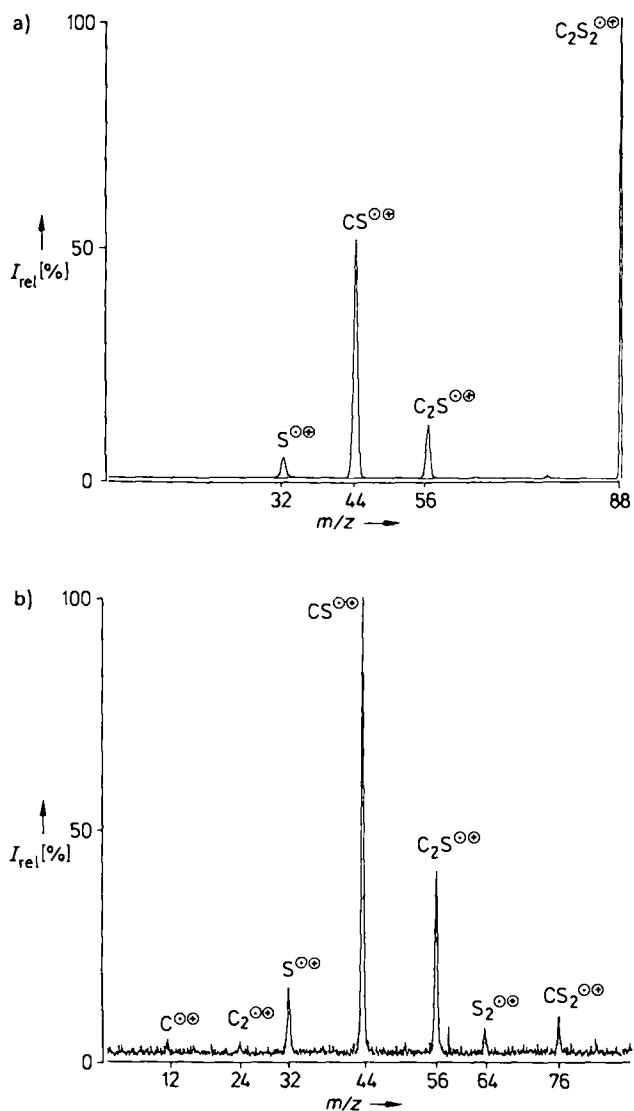


Abb. 2. NR-Massenspektren (Neutralisation mit Xe, 90% Transmission T in der ersten Stoßzelle; Reionisation mit O_2 , 80% T in der zweiten Stoßzelle; Deflektorelektrode zur Ablenkung verbliebener Ionen ca. 500 V). a) von $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$, b) von $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$.

stoff aus 4. Auf dem deutlich besseren 6-31G*-Niveau entspricht 7 wohl einem lokalen Minimum, das aber nach Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie 87.2 kcal mol⁻¹ höher liegt als das für 4 berechnete Minimum. 4 entspricht vermutlich dem globalen Minimum auf der $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ -Hyperfläche.

Stoßaktivierung von 4 liefert dann das in Abbildung 1a wiedergegebene Spektrum; das Signal für $\text{S}_2^{\bullet\bullet}$ entsteht vermutlich über die Sequenz 4 → 6 → $\text{S}_2^{\bullet\bullet} + \text{C}_2$ oder (weniger wahrscheinlich) über das Intermediat $\text{CS}_2^{\bullet\bullet}$. Auch für die Entstehung dieses Fragments müsste 4 unter den Bedingungen der Stoßaktivierung isomerisieren. Bemerkenswert ist der aus Abbildung 1b zu entnehmende Isotopieeffekt; den Daten zufolge wird beim stoßinduzierten Zerfall von $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ ($m/z = 90$) ^{32}S immer bevorzugt gegenüber ^{34}S als Neutralteilchen abgespalten. Eine überzeugende Erklärung für den bis zu 10% starken Isotopieeffekt (siehe auch Abb. 2b) steht noch aus. Das Signal bei $m/z = 45$ entspricht dem durch „charge stripping“^[19] gebildeten doppeltgeladenen Kation $\text{C}_2\text{S}_2^{32}\text{S}^{34}\text{S}^{2\bullet}$.

Kann man 4 nicht nur zum Dikation oxidieren, sondern es auch zum bisher unbekannten Neutralmolekül 1 reduzieren? Die Antwort ist eindeutig ja. Die NR-Massenspektren (Abb. 2) enthalten nicht nur sehr intensive Signale für

$\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ bzw. $\text{C}_2\text{S}_2^{32}\text{S}^{34}\text{S}^{2\bullet}$, auch die übrigen Fragmente in den Spektren lassen sich zwanglos erklären. Welche Konstitution hat nun das so erzeugte neutrale C_2S_2 , dessen Lebensdauer wenigstens $t \geq 0.8 \mu\text{s}$ ist (bestimmt durch die Flugzeit von C(1) nach C(2), siehe Schema 1)? Die Neutralisation ist ein vertikaler Prozeß^[3], so daß, wenn $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ als 4 vorliegt, 1 erzeugt wird. Diese Vermutung wird durch folgende Indizien gestärkt: 1) Die Geometriänderung beim Übergang 4 → 1 ist anders als beim Übergang 7 → 8 relativ gering (siehe 6-31G*-Geometrieparameter bei den entsprechenden Molekülstrukturen); dies könnte den ungewöhnlich hohen Anteil an „Surviver“-Signal $\text{C}_2\text{S}_2^{+\bullet}$ im NR-Massenspektrum (Abb. 2a) erklären. 2) Auf dem RHF/3-21G//3-21G- wie auch auf dem RHF/6-31G*//6-31G*-Niveau ist 1 unter allen berechneten C_2S_2 -Strukturen wiederum die stabilste. Die neutralen Analoga von 5 und 6 entsprechen keinen stationären Punkten, und 8 ist (als Triplet) um 79.4 kcal mol⁻¹ weniger stabil als der Tripletzustand von 1 (UHF/6-31G*//6-31G* + ZPVE). Obwohl der von uns verwendete Basissatz im Vergleich zu dem von Schaefer et al.^[11] benutzten „state-of-the-art“-Basissatz bescheiden ist, weisen die qualitativen Ergebnisse in dieselbe Richtung: a) Der Tripletzustand von 1 ist sta-

biler als der Singulettzustand; b) 1 ist stabiler als zwei monomere CS-Moleküle.

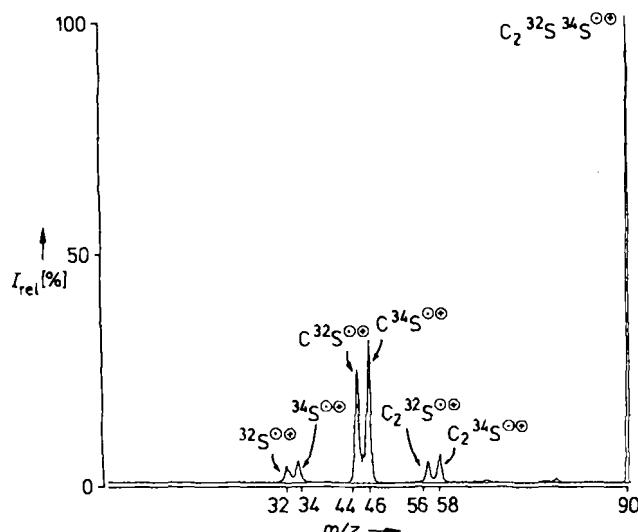


Abb. 3. CA-Massenspektrum von $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$, erzeugt durch die Sequenz
 $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \xrightarrow[90\% T]{\text{xe}} \text{C}_2\text{S}_2 \xrightarrow[80\% T]{\text{O}_2} \text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \xrightarrow[80\% T]{\text{He}} \text{Produkte}$

In Anbetracht der hohen Ausbeute an C_2S_2 im Neutralisationsschritt 4 → 1 haben wir ein weiteres Experiment durchgeführt. Das in der Sequenz $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ erzeugte Ion mit m/z 88 ($\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$) wurde mit Hilfe des elektrischen Sektors E (Schema 1) einer kinetischen Energienanalyse unterzogen, und der von Interferenzen freie $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ -Strahl (8 keV kinetische Energie) wurde im dritten feldfreien Bereich erneut in einem Stoßexperiment mit Helium (80% T) angeregt. Ein so erhaltenes CA-Massenspektrum (Abb. 3) enthält grundsätzlich keine Beiträge von reionisierten Neutralteilchen (N), die z. B. bei der Reaktion $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus} \rightarrow$ Fragment-Ion + N prinzipiell auftreten und zu einer Unsicherheit bei der Interpretation von NR-Massenspektren führen können. Das in Abbildung 3 wiedergegebene Spektrum ist frei von diesen möglichen Interferenzen, und es ist eindeutig, da es die für 4 charakteristischen Bruchstücke mit den richtigen relativen Intensitäten enthält (vgl. Abb. 1a).

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß Schaefers Prognose^[11] "... we are convinced that C_2S_2 is a "makable" molecule ..." durch die hier beschriebenen NRMS-Untersuchungen verifiziert worden ist. Daß vermutlich auch andere exotische Moleküle, z. B. das bisher unbekannte Dimer von Kohlenmonoxid^[11] oder die mit C_2S_2 und C_2O_2 verwandten, für die Astrochemie interessanten und bisher erst teilweise untersuchten Moleküle des Typs $\text{X}(\text{C}_n\text{Y})_2$ (X, Y: freies Elektronenpaar, H₂, O, S; n = 2, 3, 4 etc.)^[10], aber auch viele andere, in der Schule von Hans Bock „produzierte“ Transienten^[11], möglicherweise durch NRMS faßbar sind, ist offenkundig.

Eingegangen am 11. April 1988 [Z 2698]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 194.
- [2] a) K. Ernst, J. J. Hoffman, *Chem. Phys. Lett.* **68** (1979) 40; b) N. Beverini, K. Ernst, M. Inguscio, F. Strumia, *Appl. Phys. B* **26** (1981) 57; c) K. Ernst, *NATO ASI Ser. B* **95** (1983) 331; d) Übersicht zur Chemie von CS: E. K. Mulfzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **88** (1988) 391; e) siehe auch R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361** (1968) 180.
- [3] Übersichten: a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805.

- [4] Alle Experimente wurden in einem kommerziell erhältlichen VG-Instruments-Triple-Sektor-Massenspektrometer ZAB-HF-3F durchgeführt (Schema 1). Für eine detaillierte Beschreibung siehe a) T. Weiske, *Dissertation* (83), Technische Universität Berlin 1985; b) J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **21** (1986) 665.
- [5] R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5521.
- [6] H. Ehrhardt, S. Hüning, H. Pütter, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2506.
- [7] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [8] a) R. G. Cooks (Hrsg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum, New York 1978; b) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77.
- [9] Zur Methode siehe a) [7]; b) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **41** (1981) 135; c) M. Rabrenovic, C. J. Proctor, T. Ast, C. O. Herbert, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3305; d) W. Koch, F. Maquier, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* **39** (1985) 376.
- [10] a) B. P. Winnewisser, *Mol. Spectrosc. Mod. Res.* **1985**, 321; b) R. D. Brown, K. G. Dyall, P. S. Elmes, P. D. Godfrey, D. McNaughton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 789; c) H. Bock, R. Dammel, D. Jaculi, *ibid.* **108** (1986) 7844; d) A. B. Rakshit, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **55** (1983) 69; e) N. W. Brotén, J. M. MacLeod, L. W. Avery, W. M. Irvine, B. Hoglund, P. Friberg, A. Hjalmarson, *Astrophys. J.* **276** (1984) L25; f) D. K. Bohme, *Nature (London)* **319** (1986) 128; g) W. W. Duley, D. A. Williams: *Interstellar Chemistry*, Academic Press, London 1984.
- [11] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 504, zit. Lit.

Die Strukturen der wasserfreien Perchlorsäure und ihres Anhydrids, HClO_4 bzw. Cl_2O_7 , im Kristall

Von Arndt Simon* und Horst Borrmann
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Perchlorsäure, genauer die wäßrige Lösung von HClO_4 , ist seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt^[11]. Es existiert eine Vielzahl kristalliner Hydrate, die nahezu alle strukturell aufgeklärt werden konnten^[2-9]. Die Strukturanalyse der bei -112°C schmelzenden^[10] wasserfreien HClO_4 selbst stand allerdings noch aus. Insbesondere aus Dichtemessungen wurde geschlossen, daß das Dissoziationsgleichgewicht $3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{O}^+$ + ClO_4^- , das als Ursache der Eigenleitfähigkeit wasserfreier HClO_4 angesehen wird^[11, 12], bei tiefen Temperaturen durch das Auskristallisieren des Monohydrats $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ ganz zur rechten Seite verschoben wird. Nach *Mascherpa*^[13] dagegen existiert feste HClO_4 , die sich allerdings bei -103.5°C allotrop umwandelt und peritaktisch bei -101.4°C in festes Hydrat $\beta\text{-HClO}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ und Cl_2O_7 -reiche Schmelze zerfällt.

Eigene Differential-Thermoanalysen (DTA) an wasserfreier HClO_4 ^[14] zeigten beim Erwärmen Effekte um -145°C (exotherm) und -120°C (endotherrn). Beide Effekte wurden von Strukturänderungen begleitet, die mit der modifizierten Guinier-Technik^[15] deutlich erkennbar sind. Die Tieftemperaturformen bildeten sich beim Abkühlen der bei ca. -112°C schmelzenden, offenbar stabilen Form nicht zurück und wurden auch bei sorgfältig gereinigten Proben nicht beobachtet. Der Schmelzpunkt lag stets nahe -112°C .

Die *in-situ*-Einkristallzüchtung von HClO_4 auf einem Diffraktometer ergab nach vielen Versuchen schließlich durch sehr langsames Kristallwachstum wenige Zehntelgrade unter dem Schmelzpunkt von HClO_4 brauchbare Einkristalle, die bei -160°C vermessen wurden. Die Struktur konnte in der azentrischen Raumgruppe *Pca2* gelöst und einschließlich der Wasserstoffpositionen problemlos verfeinert werden^[16]. Die vier kristallographisch unterschiedlichen HClO_4 -Moleküle weisen alle die gleiche typische Verzerrung der tetraedrischen ClO_4^- -Einheit auf.

[*] Prof. Dr. A. Simon, H. Borrmann
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80