

- [7] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, O. Steigelmann, G. Müller, *Organometallics* 8 (1989) 1567.
- [8] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 1647; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1742; *Z. Naturforsch. B42* (1987) 147.
- [9] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 265.
- [10] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 338.
- [11] 1: Kristallstrukturdaten: $C_{33}H_{33}Al_2Cl_8Sn$, $M_r = 885.91$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.431(3)$, $b = 12.738(3)$, $c = 17.617(3)$ Å, $\beta = 99.86(1)^\circ$, $V = 3853.8$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.527$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.85$ cm⁻¹, $F(000) = 1280$ e, Syntex-P2₁-Diffraktometer, $T = -50^\circ\text{C}$, 5990 unabhängige Reflexe bis $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$ Å⁻¹, davon 4520 mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ beobachtet. $R(R_w) = 0.051(0.045)$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, 397 verfeinerte Parameter, anisotrop, H konstant (21 gefunden, 12 berechnet). Die Restelektrendichte zeigte keine Besonderheiten ($\Delta\rho_{\text{min}} = +1.10/-1.69$ e Å⁻³). -3: $C_{72}H_{72}Al_4Cl_{12}Ge_2O_2$, $M_r = 1647.92$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.878(1)$, $b = 12.207(1)$, $c = 24.529(2)$ Å, $\beta = 96.97(1)^\circ$, $V = 3827.5$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.430$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.84$ cm⁻¹, $F(000) = 1680$ e, Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ nm, $T = -50^\circ\text{C}$, 6000 unabhängige Reflexe bis $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$ Å⁻¹, davon 4665 beobachtet mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur ($T = 0.71-1.00$). $R(R_w) = 0.060(0.068)$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, 415 verfeinerte Parameter, anisotrop, H unter Annahme idealisierter Geometrie berechnet (konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05$ Å²). Die Restelektrendichte zeigte keine Besonderheiten ($\Delta\rho_{\text{min}} = +0.59/-0.62$ e Å⁻³). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54757, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] U. Thewalt, F. Stollmaier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133.
- [13] C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Cheaumont, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1346.
- [14] C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Cheaumont, *Chem. Ber.* 121 (1988) 177.

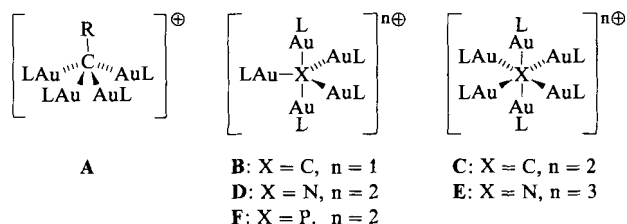
Aufbau des $[\text{CAu}_6]^{2+}$ -Clusters mit einem maßgeschneiderten, die Oktaederkanten überspannenden Diphosphan**

Von Oliver Steigelmann, Peter Bissinger und Hubert Schmidbaur*

Nachdem experimentelle und theoretische Arbeiten eine Hyperkoordination an Kohlenstoff durch Gold und verwandte d¹⁰-Elemente plausibel gemacht hatten, wurde systematisch nach Verbindungen gesucht, in denen Kohlenstoff oder andere Elemente vollständig von Goldatomen umgeben sind („vergoldete Atome“). Wir haben zunächst über die Darstellung und Charakterisierung von extrem stabilen Kationen der Zusammensetzung $[\text{RC}(\text{AuL})_4]^+$, $[\text{C}(\text{AuL})_5]^+$ und $[\text{C}(\text{AuL})_6]^{2+}$ berichten können, in denen fünffach und sogar sechsfach koordinierte Kohlenstoffatome im Zentrum von quadratisch-planaren, trigonal-bipyramidalen oder oktaedrischen Polyedern aus Goldatomen vorliegen (A–C)^[1–4]. Diese Chemie wurde mittlerweile auf Bor-, Stickstoff-, Silicium- und Phosphoratom als Aggregationszentren für Gold ausgedehnt. Die neuen Verbindungen umfassen nicht nur eher klassische Komplexe wie $[\text{RN}(\text{AuL})_3]^+$ und $[\text{RP}(\text{AuL})_3]^+$, sondern auch neuartige Di- und Triationen der Zusammensetzung $[\text{N}(\text{AuL})_5]^{2+}$, $[\text{N}(\text{AuL})_6]^{3+}$ und $[\text{P}(\text{AuL})_5]^{2+}$ (D–F)^[1, 5–8].

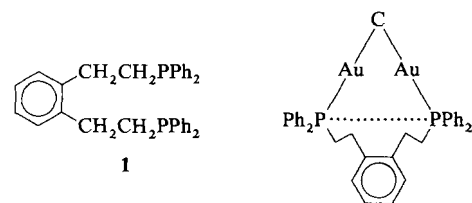
[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. O. Steigelmann, P. Bissinger, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, der Degussa AG sowie der Heraeus GmbH gefördert.



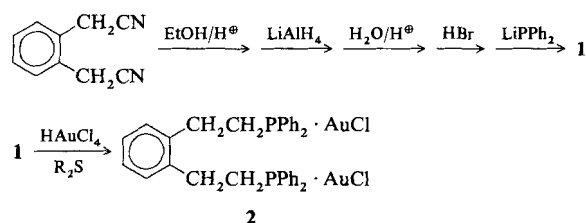
In allen bisher erhaltenen Komplexen handelt es sich bei L um das einzähnige Triphenylphosphan. Daher lag die Frage nahe, ob die neuartigen, elementzentrierten Goldcluster auch mit anderen Donorliganden, insbesondere mit Chelatliganden, dargestellt werden können. Zweizähnige Liganden könnten z. B. die hyperkoordinierten Elektronenmangel-Cluster zusätzlich stabilisieren und würden aufgrund der Asymmetrie der Ligandensphäre auch Chiralität nach sich ziehen. Wir berichten im folgenden über den Aufbau eines $[\text{CAu}_6]^{2+}$ -Gerüsts, in dessen Peripherie das neue, für die Überbrückung der Oktaederkanten in $[\text{CAu}_6]^{2+}$ maßgeschneiderte Diphosphan $(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ als Chelatligand fungiert.

Graphische Studien an Modellen, die auf dem räumlichen Bau des $[\text{C}(\text{AuL})_6]^{2+}$ -Ions basieren^[3], haben gezeigt, daß ein Ligand der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_m\text{PR}_2$ zur Überbrückung der Kanten des Metalloktaders bei Zugrundelegung linearer C–Au–P-Achsen eine Kettenlänge von $m = 6$ aufweisen muß. Molecular-Modeling-Studien legten nahe, daß insbesondere ein Ligand wie **1** durch den vorgegebenen Zwang zur *cis*-Anordnung am Phenylring den geforderten P...P-Abstand sowie die gewünschte Orientierung der Acceptororbitale an benachbarten Goldatomen einstellen sollte (Schema 1).



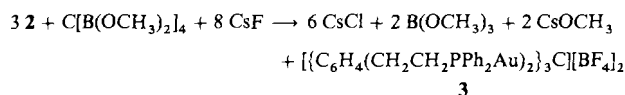
Schema 1.

1,2-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)benzol **1** ($F_p = 71^\circ\text{C}$, $\delta(^{31}\text{P}) = -15.1$) wurde ausgehend von 1,2-Bis(cyanmethyl)benzol dargestellt (Schema 2). Die meisten Reaktionsschritte verliefen mit zufriedenstellenden Ausbeuten nach Standardverfahren. Die Umsetzung des Liganden **1** mit Tetrachlorogoldsäure in Gegenwart eines Thioethers als Reduktionsmittel und Komplexbildungsmittel^[9] führte schließlich in ca. 65% Ausbeute zum blaßgelben Zweikernkomplex **2** ($F_p = 205^\circ\text{C}$ (Zers.), $\delta(^{31}\text{P}) = 29.2$), der Schlüsselverbindung zur Darstellung des kohlenstoffzentrierten Clusters.



Schema 2. Synthese von **2**.

Die Reaktion des Goldkomplexes **2** mit Tetrakis(dimethoxyboryl)methan^[10] in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) in Gegenwart von Caesiumfluorid ergab eine orangefarbene Lösung. Nach Filtration und Fällung mit einer Benzol/Pentan-Mischung wurden in sehr geringer Ausbeute (ca. 10%) gelbe Kristalle von **3** isoliert (Fp = 155 °C (Zers.)).



3 wurde anhand der analytischen Daten und mit Felddesorptions-Massenspektrometrie identifiziert: Der Peak bei m/z 1350.7 wird dem Dikation in **3** zugeordnet (aus CH_2Cl_2). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (in CD_2Cl_2) zeigt nur ein Resonanzsignal bei $\delta = 24.3$. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum treten Signalgruppen auf, die nicht nur auf eine dreizählige Symmetrie des Dikations in Lösung hindeuten, sondern auch die C_2 -Symmetrie des Liganden belegen, die zur Äquilibrierung der beiden Ligandhälften führt^[11]. Das Resonanzsignal des zentralen Kohlenstoffatoms konnte nicht beobachtet werden, aber die Gegenionen wurden anhand ihrer ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebung ($\delta = -17.9$, $^1J(\text{BF}) = 17.1$ Hz) identifiziert.

Die Struktur des neuen Cluster-Kations wurde röntgenographisch ermittelt^[12]. Die aus einer Dichlormethan/Benzol/Pentan-Lösung erhaltenen Kristalle (monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$, $Z = 4$) enthalten ein Molekül Benzol pro Formeleinheit. Das $[\text{CAu}_6(\text{I})_3]^{2+}$ -Dikation zeigt nicht die aufgrund der NMR-Spektren erwartete hochsymmetrische Punktgruppe D_3 , sondern im Kristall nur C_2 -Symmetrie, wobei die kristallographisch bedingte zweizählige Achse durch das zentrale Kohlenstoffatom und durch zwei gegenüberliegende Kanten einer der *ortho*-Phenylen-Einheiten verläuft (Abb. 1). Jedes Kation ist chiral und steht über ein Symmetriezentrum mit einem benachbarten Enantiomer in Beziehung.

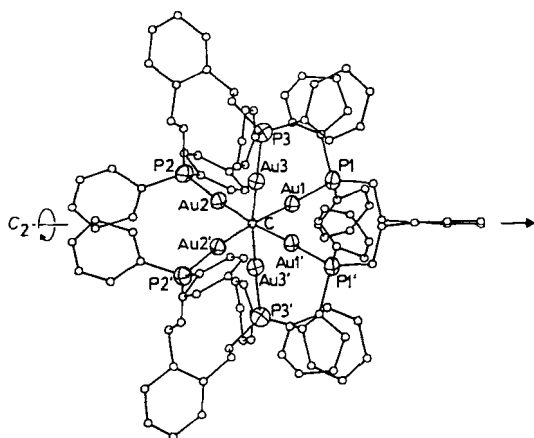


Abb. 1. Struktur des Dikations in **3** im Kristall^[12]. (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit für Au, P; willkürlicher Radius für C; ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1–Au1' 2.979(3), Au1–Au2 2.947(2), Au1–Au3 2.942(2), Au1–Au3' 2.985(2), Au2–Au3 3.094(2), Au2–Au3' 2.982(2), Au2–Au2' 3.132(2); C–Au1 2.15(3), C–Au2 2.09(3), C–Au3 2.13(3), P1–Au1 2.266(9), P2–Au2 2.267(9), P3–Au3 2.275(9); C–Au1–P1 177.3(3); C–Au2–P2 175.3(9), C–Au3–P3 175.8(9).

Das CAu_6 -Gerüst kann als verzerrtes, kohlenstoffzen-triertes Oktaeder aus Goldatomen beschrieben werden. Die $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Abstände liegen zwischen 2.942(2) und 3.132(2) Å,

die C–Au–Abstände betragen 2.09(3), 2.15(3) und 2.13(3) Å. Die drei unabhängigen Au–P–Abstände und C–Au–P-Winkel sind aufgrund ihrer ziemlich großen Standardabweichungen als gleich anzusehen.

Die Struktur des Dikations in **3** ähnelt demnach der des Hexakis(triphenylphosphan)-Stammclusters. Trotz der nicht ganz zufriedenstellenden Ausbeuten stützen die geglückte Synthese sowie die thermische und chemische Stabilität von **3** die Gültigkeit des „Aurophilie“-Konzepts, welches zur Erklärung der Bildung und zur Bindungsbeschreibung dieses neuen Typs von Koordinationsverbindung vorgeschlagen wurde^[1, 3, 13]. Es muß erwähnt werden, daß alle Versuche zur Darstellung von Clustern des Typs $[\text{C}(\text{AgL})_6]^{2+}$ und $[\text{C}(\text{CuL})_6]^{2+}$ bisher fehlgeschlagen sind, während Untersuchungen mit anderen funktionellen oder mehrfach chelatisierenden Organophosphankomplexen an der $[\text{CAu}_6]^{2+}$ -Einheit weitere vielversprechende Ergebnisse ergeben haben.

Experimentelles

1 (Schema 2): a) 1,2-Bis(cyanmethyl)benzol (40.0 g, 0.256 mol) in Ethanol (95%, 125 mL) wird mit konzentrierter Schwefelsäure (100 g) für 7 h unter Rückfluß gerührt. Hydrolytische Aufarbeitung liefert den Ethylester (47.1 g (73%), $K_p = 146-8^\circ\text{C}/1$ Torr) [14]. b) Dieser Ester (45.0 g, 0.180 mol) wird in Diethylether (225 mL) mit LiAlH_4 (12.8 g, 0.340 mol, in 850 mL Et_2O) reduziert. Aufarbeitung mit wäßriger Schwefelsäure liefert 10.5 g des Diols (35%, $F_p = 61^\circ\text{C}$) [15]. c) Das Diol (5.8 g, 0.035 mol) wird für 5 h mit wäßriger HBr (120 mL, 80%) unter Rückfluß erhitzt. Extraktion mit CH_2Cl_2 und Destillation ergeben 7.3 g des Dibromids (72%, $K_p = 134^\circ\text{C}/1$ Torr) [16]. d) Aus Li-Pulver (1.52 g, 0.220 mol) und ClPPh_2 (11.1 g, 0.050 mol) in THF (100 mL) wird eine rote Lösung von LiPPh_2 hergestellt. Diese Lösung wird mit dem Dibromid aus c) (7.32 g, 0.025 mol) in THF (30 mL) behandelt. Aufarbeitung mit wäßriger HCl (30 mL, 10%) liefert den Liganden **1** (6.0 g, 48%, $F_p = 71^\circ\text{C}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 29.3$ (d, $J(\text{PC}) = 19$ Hz), 29.8 (d, $J(\text{PC}) = 14$ Hz; CH_2); C_6H_4 : $\delta = 139.2$ (d, $J(\text{PC}) = 14$ Hz; C1, C2), 129.4 (C3, C6), 126.6 (C4, C5); C_6H_5 : $\delta = 140.6$ (d, $J(\text{PC}) = 13$ Hz; *ipso*-C), 133.0 (d, $J(\text{PC}) = 19$ Hz; *o*-C), 128.9 (d, $J(\text{PC}) = 13$ Hz; *m*-C), 128.9 (*p*-C). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -15.1$ [17]. Komplexe **2** und **3**: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.67 g, 9.3 mmol) wird in Ethanol (50 mL) gelöst und bei 0°C mit Thiodiglykol (3.14 g, 27.9 mmol) in Ethanol (20 mL) behandelt [9]. Sobald die gelbe Farbe verschwunden ist, wird der Ligand **1** (2.34 g, 4.66 mmol), gelöst in Aceton (50 mL), hinzugefügt. Der blaßgelbe Niederschlag von **2** (2.8 g, 62%, Zers. bei 205°C) wird nach 12 h gesammelt. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , Zuordnung siehe 1, $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten in Klammern): 28.2(4), 29.3(36); 137.3(14), 129.3, 127.6; 128.8(60), 133.2(13), 129.5(11), 132.2; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.2$. Eine Suspension aus **2** (2.1 g, 2.17 mmol) und CsF (4.32 g, 28.4 mmol) in HMPT (60 mL) wird für 48 h unter N_2 -Atmosphäre mit einer Lösung von $\text{C}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_4$ (0.220 g, 0.725 mmol) in HMPT (20 mL) behandelt. Die orangefarbene Lösung wird filtriert und das Produkt mit einer Pentan/Benzol-Mischung gefällt. Wiederholte Extraktion mit CH_2Cl_2 und erneute Fällung mit Pentan/Benzol liefern gelbe Kristalle von **3** (0.20 g, 10%, Zers. bei 155°C). NMR-Daten siehe [11].

Eingegangen am 8. Juni 1990 [Z 4000]

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 23 (1990) 11.
- [2] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1542.
- [3] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1544.
- [4] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 101 (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 453.
- [5] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature (London)* 345 (1990) 140.
- [6] J. Strähle et al. (Tübingen), persönliche Mitteilung.
- [7] G. Weidenhiller, H. Schmidbaur, unveröffentlicht.
- [8] Für theoretische Arbeiten siehe: D. M. P. Mingos, *Nature (London)* 345 (1990) 113, zit. Lit.; V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3336.
- [9] A. K. Al-Sa'ady, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, J. A. Sandbark, *Inorg. Synth.* 23 (1985) 191.
- [10] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2194; *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 19.
- [11] **3**: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.57-2.61$ (m, 12H), 2.91–2.93 (m, 12H; CH_2), 7.0–7.6 (m, 72H; Aryl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): C_6H_5 : $\delta =$

127.3 (d, $J(\text{PC}) = 61.6 \text{ Hz}$; *ipso*-C), 133.2 (m, *o*-C), 129.8 (m, *m*-C), 132.5 (s, *p*-C), C_6H_4 : 135.2 (d, $J(\text{PC}) = 12 \text{ Hz}$; C1, C2), 132.2 (s, C3, C6), 129.9 (s, C4, C5), CH_2 : $\delta = 29.3$ (s), 31.6 (d, $J(\text{PC}) = 32 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 24.3$ (s).

- [12] Kristallstrukturdaten und Strukturlösung von $3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: $\text{C}_{109}\text{H}_{102}\text{Au}_6\text{B}_2\text{F}_{16}$, $M_r = 2873.2$; monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 14.677(3)$, $b = 36.141(4)$, $c = 20.656(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.26(2)^\circ$, $V = 10868.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.805 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 78.9 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = 23^\circ\text{C}$, 9524 unabhängige Reflexe, davon 5239 beobachtet mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$, empirische Absorptionskorrektur ($T = 0.81\text{--}1.00$), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), $R(R_w) = 0.075$ (0.088) für 273 verfeinerte Parameter (Au, P anisotrop; C isotrop; BF_4 in idealisierter Geometrie im Bereich größter Restelektronendichte berechnet mit $U_{\text{iso}} = 0.25$ für B und F) $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +4.43/-2.21 \text{ e \AA}^{-3}$. (Die hohen R -Werte und relativ großen Standardabweichungen sind auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen.) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54804, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1357.

- [14] R. Adams, A. F. Thal; *Organic Syntheses Collective Volume I*, 2. Auflage, Wiley, New York 1941, S. 270.

- [15] J. O. Halford, B. Weissman, *J. Org. Chem.* 17 (1952) 1646.

- [16] C. W. Muth, D. O. Steininger, Z. B. Panastassiou, *J. Org. Chem.* 77 (1955) 1006.

- [17] E. Vincent, L. Verdonck, G. P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta Part A*, 36 (1980) 699; B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 30.

C_2S_2 (Ethen-1,2-dithion), ein Beispiel für die Verletzung der Hundschen Regel?*

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Jürgen Schrot und Rudolf Janoschek

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

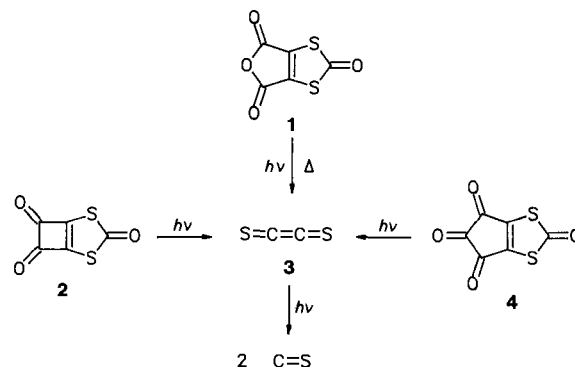
Unter den offenkettigen Oxiden und Sulfiden des Kohlenstoffs der allgemeinen Formel $(\text{S})\text{O}=(\text{C}_x)=\text{O}(\text{S})^{(1)}$ sind diejenigen mit einer geraden Anzahl C-Atomen dadurch gekennzeichnet, daß für die bei einer linearen Atomanordnung ($D_{\infty h}$) paarweise entarteten obersten besetzten Molekülorbitale nur zwei statt der für eine abgeschlossene Schale benötigten vier Elektronen zur Verfügung stehen. Die elektronische Situation ähnelt daher der des O_2 - und S_2 -Moleküls und sollte nach der Hundschen Regel zu einem Triplett-Grundzustand führen. In der damit verbundenen hohen Reaktivität ist sicherlich die Ursache dafür zu suchen, daß der erste spektroskopische Nachweis einer Verbindung dieser Reihe (C_4O_2) in einer Matrix erst in jüngster Zeit gelungen ist^[2,3]. Wir berichten nun über Darstellung und Identifizierung von matrixisoliertem C_2S_2 3 sowie über quantenchemische Rechnungen bezüglich seiner Struktur, der Multiplizität seines Grundzustandes sowie seines Elektronen- und Schwingungsspektrums.

Als C_2S_2 -Vorläufer haben wir die ausschließlich aus C-, S- und O-Atomen aufgebauten Moleküle 1, 2 und 4 gewählt und diese einer Hochvakuum-Blitzpyrolyse mit anschließender Isolierung der Produkte in einer Argon-Matrix oder einer direkten Photolyse in der Matrix unterzogen.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. J. Schrot
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Heterocumulene, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 4. Mitteilung: [2].



Bei kurzzeitiger Bestrahlung von 1 mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) entsteht, wie das IR-Spektrum der Photolyseprodukte (Abb. 1) zeigt, neben CO_2 , CO sowie geringen Mengen an $\text{C}_3\text{OS}^{[4]}$, COS, CS_2 und CS eine unbekannte Spezies mit einer intensiven Bande bei 1179 cm^{-1} .

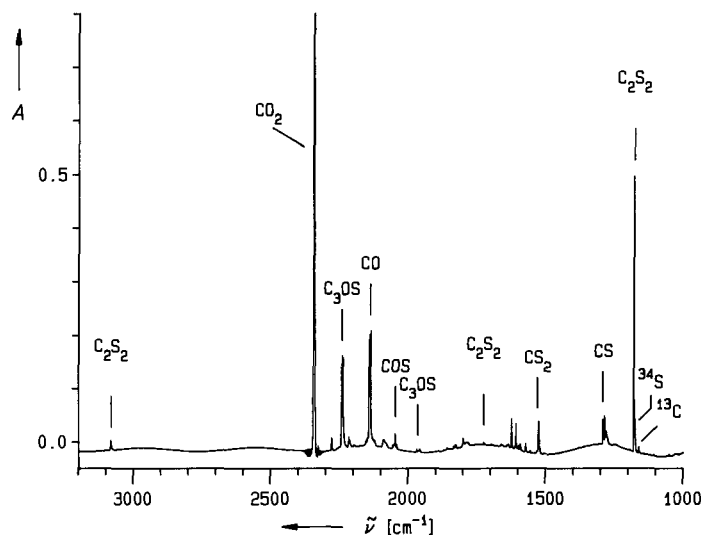


Abb. 1. IR-Spektrum der Photolyseprodukte von 1 (Ar-Matrix, 12 K, nach 15 min Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$). A = Extinktion.

Diese Spezies führt auch zu einer UV-Bande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur zwischen 392 und 350 nm und zu einer bei etwa 230 nm einsetzenden intensiven Endabsorption (Abb. 2). Bei Fortsetzung der Bestrahlung mit 254 nm-Licht nehmen diese Absorptionen langsam, bei Bestrahlung mit längerwelligem Licht ($\lambda > 300 \text{ nm}$) sehr rasch zugunsten der für CS charakteristischen Bande ab (Abb. 2). Schon diese Beobachtung läßt wenig Zweifel daran, daß es sich bei dem Photolyseprodukt von 1 um C_2S_2 3 handelt^[14].

Auch das IR-Spektrum entspricht der Erwartung. Bei $D_{\infty h}$ -Symmetrie sind nur eine der drei Streckschwingungen (Gegentakt-C-S-Valenzschwingung) und eine der beiden entarteten Knickschwingungen von C_2S_2 3 IR-aktiv. Da letztere im fernen IR-Bereich zu erwarten ist, sollte oberhalb von 300 cm^{-1} nur eine einzige Grundschwingung von 3 beobachtbar sein.

Wie Tabelle 1 zeigt, stimmt die gefundene Bandenlage von 1179 cm^{-1} (ν_3) gut mit den Ergebnissen von semiempirischen PM3^[5] und ab-initio-Rechnungen^[6] überein. Aufschlußreich sind auch die schwachen Banden der ^{34}S - und ^{13}C -Isotopomere bei 1175 bzw. 1162 cm^{-1} . Aus ihren relativen Intensitäten, die etwa den doppelten natürlichen Häufigkeiten entsprechen, und der Tatsache, daß nur jeweils eine