

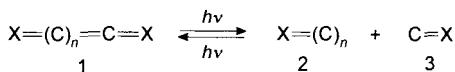
- [17] Das Experiment ermöglicht es, zwischen der Drehung der Triptyceneinheit und der Racemisierung der Heliceneinheit zu unterscheiden: Bei einer Racemisierung würde die Polarisierung nicht auf die beiden anderen Signale übertragen werden. Vorteilhaft bei diesen Untersuchungen ist außerdem, daß die Enantiomere von 2 für die NMR-Experimente nicht getrennt werden müssen, weil die NMR-Spektren von Enantiomeren in achiraler Umgebung identisch sind.

[18] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1963, Kap. 46.

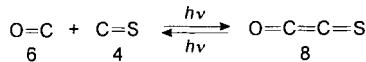
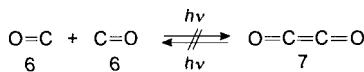
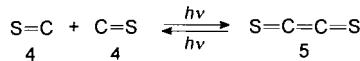
## 2-Thioxoethen-1-on (O=C=C=S)\*\*

Günther Maier,\* Hans Peter Reisenauer und  
Raimund Ruppel

Dioxide,<sup>[1, 2]</sup> Sulfidoxide<sup>[3]</sup> und Disulfide<sup>[4]</sup> des Kohlenstoffs (**1**; X = O, S) zerfallen im allgemeinen<sup>[5]</sup> bei Bestrahlung in einer Argonmatrix bei 10 K in die Fragmente **2** und **3**. Im Falle der Sulfidoxide tritt als Abgangsgruppe nur CO und kein CS auf. Da die Bruchstücke im Matrixkäfig eingeschlossen bleiben, ist bei Bestrahlung mit Licht der richtigen Wellenlänge auch die Rückreaktion **2** + **3** → **1** möglich.<sup>[2-4]</sup> Die



Tatsache, daß sogar die Photospaltung von matrixisoliertem  $C_2S_2$ , 5 rückgängig gemacht werden kann,<sup>[6]</sup> hat uns veranlaßt, auf die gleiche Weise auch die Synthese des bis heute noch unbekannten  $C_2O$ , 7 zu versuchen.<sup>[7, 8]</sup> Der Erfolg blieb aber aus,



obwohl wir mit Diisocyanat  $O=C=N-N=C=O^{[7]}$  eine ideale Vorstufe für die Bildung von zwei CO-Molekülen im gleichen Matrixkäfig in den Händen hatten. Da die Photoaddition zweier CS-Moleküle problemlos gelang, die entsprechende Dimerisierung von zwei CO-Molekülen aber nicht, erhob sich die Frage, wie sich die Kombination CO/CS verhalten würde.

Das zur Photoreaktion benötigte Kohlenstoffmonosulfid wurde durch Mikrowellenentladung in einem  $CS_2/Ar$ -Gemisch (1:100) erzeugt<sup>[9]</sup> und mit dem gleichen Volumen eines  $CO/Ar$ -Gemisches (1:5) auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster aufgedampft. Die gewählten Konzentrationen waren weit höher als für eine gute Matrixisolierung notwendig. Dies war die Voraussetzung

dafür, daß sich statistisch einige der CS-Moleküle in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem CO-Molekül befanden. Nach Bestrahlung der so erhaltenen Matrix mit Licht der Wellenlänge 254 nm, bei der CS eine intensive Absorptionsbande aufweist, wurden mehrere neue IR-Absorptionsbanden beobachtet, die wir C<sub>2</sub>OS zuordnen (Abb. 1). Gleichzeitig nahm die Intensität

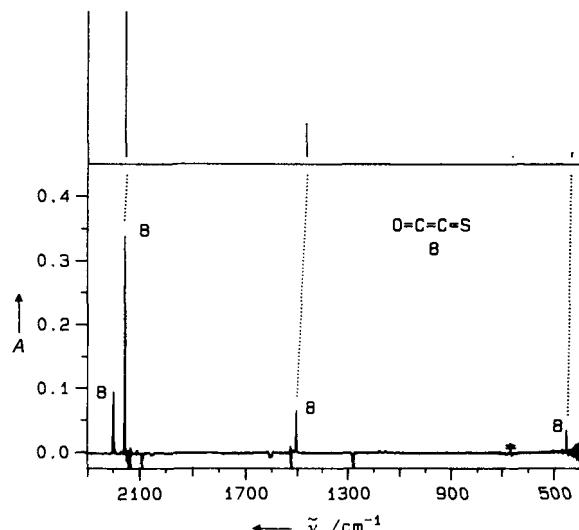


Abb. 1. Berechnetes (BLYP/6-311 + G\*; oben) und experimentelles IR-Spektrum (Ar-Matrix, 10 K; unten) von Thioxoethonen 8. Das experimentelle Spektrum ist ein Differenzspektrum der Photoreaktion **8** → **4** + **6**.

der CS-Bande um ca. 5 % ab, für Kohlenmonoxid konnte eine entsprechende Abnahme wegen der hohen Ausgangskonzentration nicht registriert werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Bänder von  $C_2OS$  8 verschwanden bei anschließender kurzer Belichtung mit Licht der Wellenlänge 313 nm und ließen sich mit 254-nm-Licht wieder hervorrufen.

Tabelle 1. Berechnetes Schwingungsspektrum (harmonische Näherung; BLYP/6-311G\*+G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorption (Ar-Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) von Thioxoethenon **8**.

| Typ [c]          |          | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$ |                                | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$ |        |
|------------------|----------|--|--------------------------------|--|--------|
| $\nu_2 + 2\nu_3$ | $\sigma$ |  | 2885.4                         | (0.1)  |        |
| $\nu_1 + \nu_3$  | $\sigma$ | $^{13}\text{C}$ :                            | 2828.2                         | (0.45)                                       |        |
|                  |          |  | 2780.0                         | (0.3)  |        |
| $\nu_2 + \nu_3$  | $\sigma$ | $^{13}\text{C}$ :                            | 2200.1                         | (32)   |        |
|                  |          |  | 2185.3                         | (6)  |        |
| $\nu_1$          | $\sigma$ | OCC str                                      | 2156.0                         | (100)  | 2151   |
|                  |          |  | 2109.3                         | (100)  | 2098   |
| $\nu_2$          | $\sigma$ | OCCS str                                     | 1505.2                         | (20)   | 1464   |
|                  |          |  | 1501.8                         | (22)   | 1461   |
|                  |          |  | $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ : | (5)  | 1435   |
| $\nu_3$          | $\sigma$ | OCCS str                                     | ca. 685 [b]                    |  | 662    |
|                  |          |  | ca. 679 [b]                    |  | 658    |
| $\nu_4$          | $\pi$    | bend   | 452.2                          | (9)  | 437    |
|                  |          |  | $^{13}\text{C}$ :              | (7)  | 425    |
| $\nu_5$          | $\pi$    | bend   |                                | 177  | (0.05) |
|                  |          |  |                                | 177  | (0.04) |

[a] Absolute Intensität:  $445 \text{ km mol}^{-1}$ . [b] Aus Kombinationsbanden abgeschätzt.  
 [c] str = Strettschwingung; bend = Biegeschwingung.

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. R. Ruppel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Telefax: Int. + 641/99-34309

[\*\*] Heterocumulene, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. Mitteilung: [8].

Nach der Bestrahlung einer CO/CS-Matrix mit Licht der Wellenlänge 254 nm trat im UV-Spektrum eine neue Absorptionsbande mit einer Schwingungsfeinstruktur im Bereich von 280 bis 320 nm und einem Maximum bei 306 nm auf. Diese UV-Bande verschwand parallel zu den IR-Absorptionsbanden bei der photochemischen Rückreaktion mit 313-nm-Licht. Sie ist demnach  $C_2OS$  **8** zuzuordnen.

Neben den Absorptionsbanden von  $C_2OS$  wurde bei der beschriebenen Bestrahlung in untergeordnetem Maße auch die Bande von  $C_2S_2$ <sup>[4c]</sup> beobachtet. Wurde die Konzentration an CO verringert, stieg die Ausbeute an  $C_2S_2$  entsprechend an. Bei allen Versuchen entstand als Nebenprodukt COS, vermutlich als Photoprodukt aus CO und in der Matrix vorliegenden Schwefelatomen.

Zur Zuordnung der IR-Banden von  $C_2OS$  wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Wir verwendeten die im Programm paket GAUSSIAN94<sup>[10]</sup> implementierten Methoden MP2(full), MP4(full), CCD, CCSD und CCSD(T) in Verbindung mit dem Basissatz 6-31G\* sowie die Dichtefunktionalmethoden BLYP und B3LYP mit den Basissätzen 6-31G\* und 6-311+G\*. Bei allen getesteten Verfahren konnten folgende zwei Molekülstrukturen als die energieärmsten auf der  $C_2OS$ -Hyperfläche lokalisiert werden: ein lineares Thioxoethenon im Triplett-Zustand und ein transoid gewinkeltes Molekül mit gleicher Atomverknüpfung im Singulett-Zustand. Dabei erwies sich  $^3C_2OS$  stets als energieärmer, die Singulett-Triplett-Aufspaltung unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergien betrug je nach Rechenmethode zwischen 5.4 und 16.3 kcal mol<sup>-1</sup>. Beim Vergleich der theoretisch berechneten IR-Spektren mit den experimentell beobachteten ergab sich bezüglich der Bandenlagen und -intensitäten eine besonders gute Übereinstimmung für das lineare Triplett- $C_2OS$ . Dies ist im Einklang mit der Hundschen Regel, die für ein lineares  $C_2OS$ -Molekül einen Triplett-Grundzustand fordert.

Für das lineare  $C_2OS$ -Molekül sind drei Stretschwingungen und zwei entartete Biegeschwingungen zu erwarten. Die Stretschwingungen  $v_1$  und  $v_2$  sind direkt beobachtbar (2156 und 1505 cm<sup>-1</sup>). Die Schwingung  $v_3$  ist in Übereinstimmung mit den Rechnungen, die eine außerordentlich geringe Intensität vorhersagen, im Spektrum nicht zu erkennen; ihre Lage läßt sich aus den beobachteten Kombinationsbanden abschätzen (ca. 685 cm<sup>-1</sup>). Eine der beiden Biegeschwingungen ( $v_4$ ) erscheint bei 452 cm<sup>-1</sup>. Bei der Zuordnung der gemessenen IR-Banden ist zu beachten, daß die zweitstärkste Absorptionsbande bei 2200 cm<sup>-1</sup> von einer Kombinationsschwingung der Grundtöne  $v_2$  und  $v_3$  herröhrt. Dabei tritt eine anharmonische Resonanz dieses Kombinationstons mit der Grundschwingung  $v_1$  auf und führt zu einer Intensitätserhöhung der Kombinationsbande.

Zur Absicherung der getroffenen Zuordnungen wurde ein analoges Experiment mit <sup>13</sup>C-markiertem Kohlenmonoxid durchgeführt, das ca. 10% <sup>18</sup>O enthielt. Die dabei beobachteten Verschiebungen der IR-Banden entsprachen sämtlich den durch Rechnungen für lineares Triplett- $C_2OS$  vorhergesagten. Für gewinkeltes Singulett- $C_2OS$  war die Übereinstimmung weniger gut. Am augenfälligsten ist dies bei der Verschiebung des Grundtongs  $v_2$ , die bei allen Rechnungen für  $^3C_2OS$  mit ca. 3 cm<sup>-1</sup> vorhergesagt und experimentell zu 3.4 cm<sup>-1</sup> bestimmt wurde. Dagegen sollte sich diese Absorptionsbande erwartungsgemäß beim entsprechenden Singulett-Molekül nicht verschieben. Die Resonanz der Kombinationsschwingung  $v_2 + v_3$  mit dem Grundton  $v_1$  ist bei O= <sup>13</sup>C=C=S nahezu aufgehoben. Bedingt dadurch ist die Intensität der höherliegenden Bande stark verringert.

2-Thioxoethen-1-on **8** läßt sich durch eine photochemisch induzierte Addition von CS an CO herstellen. Diese Reaktion ist

reversibel.  $C_2OS$  ist ein unter Matrixbedingungen stabiles Molekül. Wahrscheinlich liegt es im Triplett-Grundzustand vor. Unsere Ergebnisse sind in Einklang mit den Befunden von Schwarz et al., die zwar  $C_2OS$ <sup>[11]</sup> nicht aber  $C_2O_2$ <sup>[12]</sup> durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie als existenzfähiges Teilchen in der Gasphase nachweisen konnten.

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z 10149]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Cumulene · IR-Spektroskopie · Matrixisolierung · Photochemie

- [1]  $C_3O_2$ : M. E. Jaxox, D. E. Milligan, N. G. Noll, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3734–3746.
- [2] a)  $C_5O_2$ : G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 590–592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 566–568; b)  $C_4O_2$ : G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *ibid.* **1990**, *102*, 920–923; *ibid.* **1990**, *29*, 905–908; c)  $C_7O_2$ : G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4469–4472.
- [3] a)  $C_5OS$ : G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2613–2616; b)  $C_4OS$ : G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *ibid.* **1991**, *124*, 2617–2622.
- [4] a)  $C_5S_2$ : G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1753–1756; b)  $C_4S_2$ : [3b]; c)  $C_5S_2$ : G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1475–1477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1464–1466.
- [5]  $C_3S_2$  und  $C_3OS$  sind nur scheinbar photostabil, d. h. die beiden Bruchstücke rekombinieren sofort: H. P. Reisenauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Lit. [4c], Fußnote 14.
- [7] G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1800–1801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1696–1697.
- [8] Auf einem völlig anderen Weg konnte das Monoxim von  $C_2O_2$  isoliert und matrixspektroskopisch identifiziert werden: G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Röther, J. Eckwert, *Liebigs Ann.* **1996**, 303–306.
- [9] Übersicht: E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391–406.
- [10] GAUSSIAN94 (Revision B.1): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Navayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [11] D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 628–630.
- [12] D. Sülzle, T. Weisske, H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc.* **1993**, *125*, 75–79.

## Pyrazindioxid-Tetracyanethylen-Assoziate im Festkörper – neuartige Donor-Acceptor-Wechselwirkungen für das Kristall-Engineering\*\*

Melinda L. Greer, Byron J. McGee, Robin D. Rogers und Silas C. Blackstock\*

Die molekulare Erkennung ist die Grundlage der supramolekularen Chemie<sup>[1]</sup> und des Kristall-Engineerings.<sup>[2]</sup> Unter den intermolekularen Wechselwirkungen, die gewöhnlich beim Kristall-Engineering genutzt werden,<sup>[3]</sup> kommt die Anziehung zwischen neutralen organischen Donoren (D) und Aczeptoren

[\*] Prof. S. C. Blackstock, M. L. Greer, B. J. McGee, Prof. R. D. Rogers  
Department of Chemistry, The University of Alabama  
Tuscaloosa, AL 35487-0336 (USA)  
Telefax: Int. + 205/348-9104  
E-mail: sblackst@ua1vm.ua.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9200144 und CHE-9626144) und von der University of Alabama gefördert. Wir danken L. M. Rogers für die Hilfe bei den Kristallstrukturanalysen. B. J. M. wurde durch das NSF-REU-Programm gefördert (CHE-9531496).