

Nach der Bestrahlung einer CO/CS-Matrix mit Licht der Wellenlänge 254 nm trat im UV-Spektrum eine neue Absorptionsbande mit einer Schwingungsfinestruktur 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 C₂OS **8** zuzuordnen.

Neben den Absorptionsbanden von C₂OS wurde bei der beschriebenen Bestrahlung in untergeordnetem Maße auch die Bande von C₂S₂^[4c] beobachtet. Wurde die Konzentration an CO verringert, stieg die Ausbeute an C₂S₂ 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 C₂OS wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Wir verwendeten die im Programmpaket GAUSSIAN94^[10] 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 C₂OS-Hyperfläche lokalisiert werden: ein lineares Thioxoethenon im Triplett-Zustand und ein transoid gewinkeltes Molekül mit gleicher Atomverknüpfung im Singulett-Zustand. Dabei erwies sich ³C₂OS stets als energieärmer, die Singulett-Triplett-Aufspaltung unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergien betrug je nach Rechenmethode zwischen 5.4 und 16.3 kcal mol⁻¹. 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-C₂OS. Dies ist im Einklang mit der Hundschen Regel, die für ein lineares C₂OS-Molekül einen Triplett-Grundzustand fordert.

Für das lineare C₂OS-Molekül sind drei Streckschwingungen und zwei entartete Biegeschwingungen zu erwarten. Die Streckschwingungen ν_1 und ν_2 sind direkt beobachtbar (2156 und 1505 cm⁻¹). Die Schwingung ν_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⁻¹). Eine der beiden Biegeschwingungen (ν_4) erscheint bei 452 cm⁻¹. Bei der Zuordnung der gemessenen IR-Banden ist zu beachten, daß die zweitstärkste Absorptionsbande bei 2200 cm⁻¹ von einer Kombinationsschwingung der Grundtöne ν_2 und ν_3 herrührt. Dabei tritt eine anharmonische Resonanz dieses Kombinationstons mit der Grundschwingung ν_1 auf und führt zu einer Intensitätserhöhung der Kombinationsbande.

Zur Absicherung der getroffenen Zuordnungen wurde ein analoges Experiment mit ¹³C-markiertem Kohlenmonoxid durchgeführt, das ca. 10% ¹⁸O enthält. Die dabei beobachteten Verschiebungen der IR-Banden entsprachen sämtlich den durch Rechnungen für lineares Triplett-C₂OS vorhergesagten. Für gewinkeltes Singulett-C₂OS war die Übereinstimmung weniger gut. Am augenfälligsten ist dies bei der Verschiebung des Grundtons ν_2 , die bei allen Rechnungen für ³C₂OS mit ca. 3 cm⁻¹ vorhergesagt und experimentell zu 3.4 cm⁻¹ bestimmt wurde. Dagegen sollte sich diese Absorptionsbande erwartungsgemäß beim entsprechenden Singulett-Molekül nicht verschieben. Die Resonanz der Kombinationsschwingung $\nu_2 + \nu_3$ mit dem Grundton ν_1 ist bei O=¹³C=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. C₂OS 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 C₂OS,^[11] nicht aber C₂O₂^[12] durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie als existenzfähiges Teilchen in der Gasphase nachweisen konnten.

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z10149]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Cumulene • IR-Spektroskopie • Matrixisolierung • Photochemie

- [1] C₃O₂: M. E. Jacox, D. E. Milligan, N. G. Noll, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3734–3746.
- [2] a) C₃O₂: 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) C₄O₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *ibid.* **1990**, *102*, 920–923; *ibid.* **1990**, *29*, 905–908; c) C₃O₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4469–4472.
- [3] a) C₃OS: G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2613–2616; b) C₄OS: G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *ibid.* **1991**, *124*, 2617–2622.
- [4] a) C₃S₂: G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1753–1756; b) C₄S₂: [3b]; c) C₃S₂: G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1464–1466.
- [5] C₃S₂ und C₃OS 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 C₂O₂ 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. Nanayakkara, 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-Assoziat 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^[1] und des Kristall-Engineerings.^[2] Unter den intermolekularen Wechselwirkungen, die gewöhnlich beim Kristall-Engineering genutzt werden,^[3] kommt die Anziehung zwischen neutralen organischen Donoren (D) und Acceptoren

* 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).