

Tabelle 3. Anwendungsbereich der  $[Pd_2(dba)_3]/PtBu_3/Cs_2CO_3$ -katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung von Arylchloriden.

Nr.	X	Y	Ausb. [%]
1	4-Me	H	87
2	4-MeCO	H	91
3	4-MeO	H	89
4	4-NH <sub>2</sub>	H	92
5	4-Me	4-CF <sub>3</sub>	86
6	4-Me	4-OMe	82
7	2-Me	H	90
8	2-Me	2-Me	87

elektronenreichen Boronsäuren ist bekannt, daß sie in anderen Suzuki-Reaktionen weniger reaktive Partner sind.<sup>[1]</sup> Mit unserem Katalysatorsystem kuppeln unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Trifluormethyl- und Methoxy-substituierte Benzolboronsäuren mit 4-Chlortoluol (Nr. 5: 5 h bei 80°C; Nr. 6: 9 h bei 80°C) zu den gewünschten Biarylen in ausgezeichneten Ausbeuten.

Ein *ortho*-Substituent am Arylhalogenid und an der Arylboronsäure hat keinen nachteiligen Einfluß auf die  $[Pd_2(dba)_3]/PtBu_3$ -katalysierte Kreuzkupplung (Nr. 7, 8). So erhält man nach sieben Stunden bei 80°C das sterisch gehinderte 2,2'-Dimethyl-1,1'-biphenyl in 87% Ausbeute.

Wir haben damit eine allgemein anwendbare Methode zur Suzuki-Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Arylboronsäuren entwickelt. Mit unserem Katalysatorsystem aus leicht erhältlichen Komponenten (1.5%  $[Pd_2(dba)_3]$ , 3.6%  $PtBu_3$ , 1.2 Äquiv.  $Cs_2CO_3$ ) kann ein breites Spektrum von Substraten effizient zu den gewünschten Biarylen in ausgezeichneten Ausbeuten gekuppelt werden. Wegen der guten Verfügbarkeit der Arylchloride und der relativen toxischen Unbedenklichkeit der borhaltigen Nebenprodukte der Suzuki-Reaktionen ist davon auszugehen, daß diese Methode in der organischen Synthese weitverbreiteten Einsatz finden wird.<sup>[11]</sup>

Eingegangen am 18. August 1998 [Z12301]

**Stichwörter:** Homogene Katalyse • Kreuzkupplung • Palladium • Suzuki-Reaktionen

- [1] Übersichtsartikel: N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [2] Übersichtsartikel: V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *50*, 1–652.
- [3] Zur Toxizität von Triorganozinnverbindungen: a) S. J. De Mora, *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**; b) I. J. Boyer, *Toxicology* **1989**, *55*, 253–298.
- [4] Die geringe Reaktivität der Arylchloride bei Kreuzkupplungen schreibt man im allgemeinen ihrer Abneigung zu, oxidativ an  $Pd^0$  zu addieren. Arylhalogenide mit einer elektronenziehenden Gruppe addieren bereitwilliger oxidativ an  $Pd^0$  als die entsprechenden nicht-substituierten Arylhalogenide; a) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062; b) Lit. [1, 2].
- [5] a) S. Gronowitz, A.-B. Hörfeldt, V. Kristjansson, T. Musil, *Chem. Scr.* **1986**, *26*, 305–309; b) W. J. Thompson, J. H. Jones, P. A. Lyle, J. E. Thies, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2052–2055; c) M. B. Mitchell, P. J.

Wallbank, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2273–2276; d) M. Uemura, H. Nishimura, K. Kamikawa, K. Nakayama, Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1909–1912; e) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Grossmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992–1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848–1849; f) S. Saito, M. Sakai, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2993–2996; g) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575–5578; h) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96; i) F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3985–3988.

- [6] Ni-katalysierte Kreuzkupplungen von Arylchloriden und Arylboronsäuren: a) S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030; b) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516; c) Lit. [5i].
- [7] a) Erhöhte Reaktivität bei Pd-katalysierten Kreuzkupplungen mit  $PtBu_3$  als Ligand: M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617–620; T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367–2370; b) Einsatz elektronenreicher Phosphane bei Pd-katalysierten Kreuzkupplungen: M. Portnoy, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1655–1664; M. Portnoy, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1665–1673; M. Portnoy, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 4734–4735; N. P. Reddy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4807–4810; Lit. [4a].
- [8] a) Einsatz von  $Cs_2CO_3$  bei Suzuki-Reaktionen: H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3932–3934; C. R. Johnson, M. P. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11014–11015; b) Einsatz von  $Cs_2CO_3$  bei anderen Pd-katalysierten Kreuzkupplungen: J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6359–6362; T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura; M. Nomura, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1820–1822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1740–1742.
- [9] Vor kurzem stellten wir fest, daß auch CsF eine äußerst wirkungsvolle Base ist.
- [10] Experimentelle Standardbedingungen: Unter Stickstoff werden eine Lösung des Arylchlorids (0.833 mmol; in 0.5–0.7 mL Dioxan) und eine Lösung von  $PtBu_3$  (0.030 mmol; in 0.3 mL Dioxan) nacheinander in ein Schlenk-Rohr mit  $[Pd_2(dba)_3]$  (0.0125 mmol), Boronsäure (0.875 mmol) und  $Cs_2CO_3$  (1.00 mmol) überführt. Die Mischung wird bei 80°C 5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit  $Et_2O$  verdünnt, durch Celite filtriert, eingeeckt und Flash-chromatographisch gereinigt.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (2. November 1998): Buchwald et al. haben kürzlich eine vielseitige Methode zur Suzuki-Kreuzkupplung von Arylchloriden beschrieben: D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.

## Gehorcht Ethendithion ( $S=C=C=S$ ) der Hundschen Regel?\*\*

Ngai Ling Ma und Ming Wah Wong\*

Eine der grundlegenden Regeln, die die elektronische Struktur von Molekülen bestimmen, ist die Hundsche Regel der maximalen Multiplicität. Um die Coulomb-Abstoßung zu minimieren, treten zwei Elektronen in einem Paar entarteter Orbitale bevorzugt ungepaart auf. Daher nimmt bei einem Molekül wie  $O_2$  die Stabilität der drei niedrigsten elektronischen Zustände in der Reihe  $^3\Sigma_g^- > ^1\Delta_g > ^1\Sigma_g^+$  ab.

[\*] Prof. Dr. M. W. Wong, Dr. N. L. Ma  
Department of Chemistry  
National University of Singapore  
Kent Ridge, Singapore 119260 (Singapur)  
Fax: (+65) 7791691  
E-mail: chmwaw@nus.edu.sg

[\*\*] M.W.W. dankt der National University of Singapore für die finanzielle Unterstützung (Grant 970620).

Verbindungen wie die linearen Kohlenstoffoxid- und -sulfidcumulene  $XC_nX$  ( $X=O, S$ ;  $n$  ist eine gerade Zahl) weisen im entarteten  $\pi$ -HOMO zwei Elektronen auf, und man erwartet daher einen Triplett-Grundzustand. Bei dem kleinsten Kohlenstoffsulfidcumulen, Ethendithion ( $S=C=C=S$ ), jedoch bestehen über die Art des Grundzustands unterschiedliche Ansichten. Von Schaefer et al. wurde erstmals vorausgesagt, daß  $C_2S_2$  eine im gasförmigen Zustand experimentell zugängliche Verbindung sein und einen Triplett-Grundzustand haben sollte.<sup>[1]</sup> Die Existenz dieses kurzlebigen Moleküls wurde massenspektrometrisch<sup>[2-4]</sup> sowie Matrix-Isolations-IR-<sup>[3, 5]</sup> und -UV-spektroskopisch<sup>[3, 5, 6]</sup> bewiesen. Aufgrund der ungewöhnlichen thermodynamischen Stabilität und der ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen schlugen Wentrup et al. vor, daß  $C_2S_2$  eine Triplett-Spezies ist.<sup>[3]</sup> Dagegen beobachteten Maier et al. im ESR-Spektrum von  $C_2S_2$  ein sehr schwaches Signal, was darauf hinwies, daß dieses Molekül einen Singulett-Grundzustand haben könnte. Darüber hinaus erhielten sie durch Complete-Active-Space-(CAS)-SCF- und CISD-Rechnungen für  $C_2S_2$  einen  $^1\Delta_g$ -Grundzustand, wobei die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand zu 3 bzw. 9  $\text{kJ mol}^{-1}$  bestimmt wurde. Maier et al. schlugen daher  $C_2S_2$  als eines der ersten Beispiele für die „Verletzung der Hundschen Regel in einer Gleichgewichtsstruktur“ vor.<sup>[5]</sup>

In Anbetracht dieses sehr kleinen Energieunterschieds zwischen Singulett- und Triplettzustand, der bei Berechnungen auf mittlerem theoretischem Niveau erhalten wurde, ist es weiterhin ungewiß, ob  $C_2S_2$  als Singulett oder Triplett vorliegt. Im folgenden berichten wir über Ab-initio-Rechnungen, die auf bedeutend höherem Niveau als die vorigen durchgeführt wurden, um die Art des elektronischen Grundzustandes von Ethendithion definitiv zu bestimmen.

Zunächst untersuchen wir die Energieunterschiede der drei niedrigsten Zustände von  $C_2S_2$ ,  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$  und  $^1\Sigma_g^+$ , wobei wir verschiedene Eindeterminanten-Methoden einsetzen (Tabelle 1). Der  $^3\Sigma_g^-$ - und der  $^1\Delta_g$ -Zustand wurden ausgehend von einem Unrestricted-Hartree-Fock(UHF)-Ansatz erhalten. Auf dem HF/6-31G\*-Niveau befinden sich der  $^1\Delta_g$ - und der  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand 31 bzw. 98  $\text{kJ mol}^{-1}$  oberhalb des  $^3\Sigma_g^-$ -Zustands. Bezieht man die elektronische Korrelation auf dem MP2-Niveau ein, erniedrigt sich die Energiedifferenz merklich (um 15 bzw. 61  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Es muß angemerkt werden, daß sich die  $\langle S^2 \rangle$ -Werte der UHF-Wellenfunktionen des  $^3\Sigma_g^-$ - (2.10) und des  $^1\Delta_g$ -Zustands (1.07) merklich von denen der entsprechenden reinen Spinzustände unterscheiden. Insbesondere ist der  $^1\Delta_g$ -Zustand in starkem Maße durch den Triplettzustand spinkontaminiert. Daher erwarten wir, daß die Stabilität des  $^1\Delta_g$ -Zustandes bei Verwendung der Unrestricted-Møller-Plesset(UMP)-Methoden überschätzt wird. Dies wird durch die Tatsache verdeutlicht, daß die mit MP4(PMP4)<sup>[7]</sup> berechnete relative Energie 9  $\text{kJ mol}^{-1}$  höher als die UMP4-Werte liegt (Tabelle 1).

Maier et al. berichteten über RCISD/6-31G\*-Rechnungen mit einem aktiven Raum von 9 besetzten und 21 virtuellen Orbitalen und stellten fest, daß der  $^1\Delta_g$ -Zustand um 9  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabiler ist als der  $^3\Sigma_g^-$ -Zustand. Da jedoch auf die Details der Rechnungen nicht eingegangen wurde, waren wir nicht in der Lage, diese Rechnungen zu wiederholen. Statt dessen führten

Tabelle 1. Mit verschiedenen Eindeterminanten-Methoden berechnete Energien der drei niedrigsten Zustände von  $C_2S_2$ .

Niveau <sup>[a, b]</sup>	$E(^3\Sigma_g^-)^{[c]}$	$\Delta E(^1\Delta_g)^{[d]}$	$\Delta E(^1\Sigma_g^+)^{[d]}$
HF/6-31G* <sup>[e]</sup>	-870.69070	31.1	98.4
B3-LYP/6-31G* <sup>[e]</sup>	-872.52277	15.2	62.3
MP2/6-31G* <sup>[e]</sup>	-871.16455	15.9	37.2
MP3/6-31G*	-871.18191	16.8	40.0
MP4/6-31G*	-871.21973	10.9	27.9
MP5/6-31G*	-871.21033	14.0	37.3
PMP4/6-31G*	-871.22323	20.0	37.1
RCISD/6-31G* <sup>[e, f]</sup>	-871.11441	38.4	87.5
CISD/6-31G* <sup>[e]</sup>	-871.11956	21.7	60.5
CCSD/6-31G* <sup>[e]</sup>	-871.18955	16.3	39.8
QCISD/6-31G*	-871.19249	16.2	40.1
QCISD(T)/6-31G*	-871.21790	12.7	33.9
QCISD(TQ)/6-31G*	-871.21670	12.7	34.3
QCISD(T)/6-311G*	-871.30014	13.2	35.0
QCISD(T)/6-311 + G(2d)	-871.35673	13.5	35.8
QCISD(T)/6-311 + G(2df)	-871.44071	13.1	35.3

[a] Basierend auf QCISD/6-31G\*-optimierten Geometrien ( $r(C=C)=1.281, 1.283, 1.287 \text{ \AA}$  für  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$  bzw.  $^1\Sigma_g^+$ ;  $r(C=S)=1.580, 1.581, 1.585 \text{ \AA}$  für  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$  bzw.  $^1\Sigma_g^+$ ), wenn nicht anders angegeben. [b] Frozen-core-Näherung für alle entsprechenden Rechnungen. [c] Gesamtenergie [Hartree]. [d] Energie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ], relativ zur Energie des  $^3\Sigma_g^-$ -Zustands. [e] Auf dem aufgeführten Niveau vollständig optimiert. [f] Basierend auf einem Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Ansatz.

wir Vollvalenz-RCISD-Rechnungen durch, aber das Ergebnis unterscheidet sich deutlich von dem vorigen.<sup>[5]</sup> Die berechneten relativen Stabilitäten des  $^3\Sigma_g^-$ , des  $^1\Delta_g$ - und des  $^1\Sigma_g^+$ -Zustands betragen 0, 38 bzw. 88  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Sowohl QCISD<sup>[8]</sup> als auch CCSD-Methoden<sup>[9]</sup> sagen für den  $^1\Delta_g$ - ( $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und den  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand ( $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ähnliche relative Energien voraus. Bezieht man Dreifachanregungen (QCISD(T)) ein, sinken die relativen Energien um 4–6  $\text{kJ mol}^{-1}$ , während sich Vierfachanregungen (QCISD(TQ)) kaum auf die relativen Energien auswirken. Tabelle 1 zeigt, daß die Wirkung des Basissatzes auf die berechneten relativen Energien recht klein ist. Die mit dem 6-31G\*-Basissatz berechneten relativen Energien weichen maximal 1  $\text{kJ mol}^{-1}$  von den 6-311 + G(2df)-Werten ab. Basierend auf Eindeterminanten-Methoden können wir für den Energieunterschied zwischen dem  $^1\Delta_g$ - und dem  $^3\Sigma_g^-$ -Zustand als besten Wert 13  $\text{kJ mol}^{-1}$  angeben, was für den Triplettzustand spricht. Insgesamt sagen alle Eindeterminanten-Methoden voraus, daß die Stabilität der drei niedrigsten Zustände von  $C_2S_2$  in der Reihenfolge  $^3\Sigma_g^- > ^1\Delta_g > ^1\Sigma_g^+$  abnimmt, und es gibt keinen Beweis dafür, daß die Hundsche Regel verletzt wird.

Als nächstes untersuchen wir die relativen Stabilitäten der drei Zustände von  $C_2S_2$  mit dem Multiconfiguration(MC)-SCF-Ansatz, der eine zufriedenstellende Beschreibung des damit verbundenen Entartungsproblems liefern sollte. Wir führten eine Reihe von CASSCF-Rechnungen<sup>[10]</sup> durch, wobei der aktive Raum systematisch vom 2-Elektronen-2-Orbitale-CAS (CASSCF(2,2)) auf den 12-Elektronen-10-Orbitale-CAS (CASSCF(12,10)) ausgedehnt wurde. Die beteiligten aktiven Orbitale sind in Tabelle 2 angegeben. Bei allen CASSCF-Rechnungen ergab sich, daß die Molekülorbitale bis einschließlich  $7g_g$  immer doppelt besetzt sind. Die vorherrschende Konfiguration der drei Zustände ist identisch mit der des HF-Referenz-Zustandes mit Koeffizienten  $> 0.7$ .

Tabelle 2. Mit verschiedenen Multikonfigurations-Methoden berechnete Energien<sup>[a]</sup> der drei niedrigsten Zustände von C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (6-31G\*-Basisatz).

CAS <sup>[b]</sup>	aktives Orbital	<sup>3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup></sup>			<sup>1Δ<sub>g</sub><sup>[d]</sup></sup>			<sup>1Σ<sub>g</sub><sup>+</sup></sup>		
		CASSCF	CASPT3	MRCI	CASSCF	CASPT3	MRCI	CASSCF	CASPT3	MRCI
(2,2)	3π <sub>u</sub> <sup>2</sup>	-870.67221	-871.16825	-871.10762	49.9	30.7	37.9	99.5	50.4	69.5
(2,4)	3π <sub>u</sub> <sup>2</sup> 3π <sub>g</sub> <sup>0</sup>	-870.67990	-871.17004	-871.11128	40.9	28.1	34.9	79.9	47.7	64.2
(6,4)	2π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 3π <sub>u</sub> <sup>2</sup>	-870.68239	-871.17430	-871.11295	32.5	28.6	30.1	59.4	53.6	56.4
(10,6)	2π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 2π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 3π <sub>u</sub> <sup>2</sup>	-870.68574	-871.17578	-871.11421	30.8	25.8	27.5	57.5	45.8	50.6
(6,6)	2π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 3π <sub>u</sub> <sup>2</sup> 3π <sub>g</sub> <sup>0</sup>	-870.71394	-871.18116	-871.12876	44.9	30.9	33.3	83.0	52.7	57.8
(10,8)	2π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 2π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 3π <sub>u</sub> <sup>2</sup> 3π <sub>g</sub> <sup>0</sup>	-870.75973	-871.19034	-871.14457	19.3	24.7	23.7	36.1	43.3	41.8
(12,10)	7σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 2π <sub>u</sub> <sup>2</sup> 2π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 3π <sub>u</sub> <sup>2</sup> 3π <sub>g</sub> <sup>0</sup> 7σ <sub>u</sub> <sup>0</sup>	-870.78861	-871.18989	-871.15226	16.6	24.9	23.0	31.2	43.0	40.3

[a] Basierend auf der CASSCF-optimierten Geometrie. [b] Zahl der Elektronen und Zahl der Orbitale im aktiven Raum. Man beachte, daß Vollvalenz-CAS gleichbedeutend ist mit CAS(20,16). [c] Gesamtenergie [Hartree]. [d] Energie [kJ mol<sup>-1</sup>], relativ zur Energie des <sup>3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-Zustands.</sup>

Andere vorherrschende Konfigurationen mit Koeffizienten >0.1 entstehen nur aus der Anregung der π-Elektronen 2π<sub>u</sub>, 2π<sub>g</sub> und 3π<sub>u</sub>. Daher sollte man, um verlässliche Ergebnisse zu erzielen, einen aktiven Raum erwarten, der alle π-Orbitale einschließt, wie CASSCF(10,8). In der Tat führt die weitere Ausdehnung des aktiven Raums über CASSCF(10,8) hinaus zu geringen Änderungen bei den relativen Energien (Tabelle 2). Bei unserer CASSCF-Rechnung mit dem größten aktiven Raum, CASSCF(12,10), liegen <sup>1Δ<sub>g</sub> und <sup>1Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 17 bzw. 31 kJ mol<sup>-1</sup> über dem <sup>3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-Grundzustand. Wie im Fall der CISD-Rechnung waren wir nicht in der Lage, das CASSCF(6,6)-Ergebnis von Maier et al.<sup>[5]</sup>, das darauf schließen läßt, daß der <sup>1Δ<sub>g</sub>-Zustand stabiler als der <sup>3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-Zustand ist, zu reproduzieren.</sup></sup></sup></sup></sup>

Dynamische Elektronenkorrelationseffekte wurden berücksichtigt, indem Multireferenz-Störungsrechnungen dritter Ordnung (CASPT3)<sup>[11]</sup> oder MRCI<sup>[12]</sup>-Einzelpunkt-Energieberechnungen mit den CASSCF-optimierten Geometrien durchgeführt wurden (MRCI = multiconfiguration reference configuration interaction). Wie bei den Eindeterminanten-Methoden führt die Einbeziehung der dynamischen Elektronenkorrelation zur Stabilisierung der Singulettzustände. Jedoch ist der <sup>3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-Zustand immer noch merklich stabiler als der <sup>1Δ<sub>g</sub>-Zustand. Unsere besten Werte für die relativen Energien des <sup>1Δ<sub>g</sub>- und des <sup>1Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Zustands, die auf MRCI-CASSCF(10,8)-Rechnungen mit einem bedeutend größeren cc-pVQZ-Basisatz beruhen, betragen 24 bzw. 45 kJ mol<sup>-1</sup>.</sup></sup></sup></sup>

Auf Grundlage der verschiedenen hochentwickelten Eindeterminanten- und Multikonfigurations-Methoden konnten wir keinen Beweis dafür erhalten, daß C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> die Hundsche Regel verletzt. Wir hoffen, daß unsere theoretische Voraussage einen Anreiz für weitere experimentelle Untersuchungen dieses schwer faßbaren Moleküls gibt. Als Hilfe für eine zukünftige Charakterisierung des C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Grundzustandes sind die vorausgesagte Geometrie, das Schwingungsspektrum, Rotationskonstanten, Bildungswärme, Ionisierungsenergie und Protonenaffinität in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Berechnete Eigenschaften des C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Grundzustandes (<sup>3Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>).</sup>

Eigenschaft	Wert
Geometrie <sup>[a]</sup>	$r(C=C) = 1.277 \text{ Å}$ , $r(C=S) = 1.579 \text{ Å}$
Rotationskonstante <sup>[a]</sup>	$B_e = 1.5587$
IR-Spektrum <sup>[b]</sup>	2036 (0), 1198 (244), 561 (0), 364 (0), 175 cm <sup>-1</sup> (0 km mol <sup>-1</sup> )
Bildungswärme <sup>[c]</sup>	380.1 ( $\Delta H_{f,0}^\circ$ ), 383.1 kJ mol <sup>-1</sup> ( $\Delta H_{f,298}^\circ$ )
Ionisierungsenergie <sup>[c]</sup>	8.3 (adiabatisch), 8.4 eV (vertikal)
Protonenaffinität <sup>[c, d]</sup>	731.8 kJ mol <sup>-1</sup>
Dissoziationsenergie <sup>[c]</sup>	$C_2S_2 \rightarrow CS(^3\Sigma_g^+) + CS(^1\Sigma_g^+)$ : $\Delta E = 138.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ $C_2S_2 \rightarrow CS(^1\Sigma_g^+) + CS(^3\Pi)$ : $\Delta E = 589.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

[a] QCISD/6-311+G(2d)-optimierte Geometrie. [b] QCISD/6-31G\*-Werte; Intensitäten in Klammern. [c] G2//QCI<sup>[13]</sup>-Wert. [d] Das protonierte C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ion (SCC(H)S<sup>+</sup>) hat einen Singulett-Grundzustand. Protonenaffinität  $SCCS(^3\Sigma_g^-) + H^+ \rightarrow SCC(H)S^+(^1A')$ : 812.1 kJ mol<sup>-1</sup>.

- [3] C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, G. Macfarlane, J. Chuche, J. C. Pommelet, A. Ben Cheikh, M. Plisnier, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3130–3135.
- [4] M. W. Wong, C. Wentrup, R. Flammang, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16849–16856.
- [5] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1475–1477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1464–1466.
- [6] R. B. Bohn, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6452–6459.
- [7] H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530–4534.
- [8] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968–5975.
- [9] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5361–5373.
- [10] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399–446.
- [11] H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 645–661.
- [12] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803–5817.
- [13] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4192–4200.

Eingegangen am 30. Juni 1998 [Z12074]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Cumulene • Elektronenstruktur • Ethendithion

[1] G. P. Raine, H. F. Schaefer, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 194–198.

[2] D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1384–1386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1337–1339.