

Chem. Ber. 115, 1339–1348 (1982)

Gasphasen-Reaktionen, 30^{1,2)}

Thioacrolein: Das stabilste C₃H₄S-Isomere und sein PE-spektroskopischer Nachweis in der Gasphase

Hans Bock*, Shamsher Mohmand²⁾, Takakuni Hirabayashi
und Andrzej Semkow

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 7. August 1981

Das Ensemble C₃H₄S enthält 13 valenz-„normale“ Isomere, unter denen nach MNDO-Berechnungen Thioacrolein, H₂C=C(H)–(H)C=S, das energetisch stabilste sein sollte. Erwartungsgemäß zerfällt Diallylsulfid bei 660K-Pyrolyse zu Propen und Thioacrolein, welches sich in einer Ausfrierfalle präparativ als *Diels-Alder*-Dimerengemisch abfangen läßt. Erhitzen der isomeren Dimeren führt unter Retrodien-Spaltung zu reinem Thioacrolein, das sich durch sein dem Acrolein ähnliches PE-Spektrum identifizieren läßt.

Gas Phase Reactions, 30^{1,2)}

Thioacrolein: The Most Stable Isomer C₃H₄S and its PE Spectroscopic Proof in the Gas Phase

The ensemble C₃H₄S contains 13 valence-„normal“ isomers, of which according to MNDO calculations thioacrolein, H₂C=C(H)–(H)C=S, should be the energetically most stable. Expectedly, diallyl sulfide decomposes on pyrolysis at 660 K to yield propene and thioacrolein, which can be cool-trapped in a preparative way as mixture of *Diels-Alder* dimers. Heating of the isomeric dimers leads in a retrodiene splitting to pure thioacrolein, identified by its PE spectrum which is similar to that of acrolein.

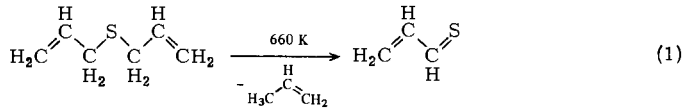
Thiocarbonyl-Verbindungen R₂C=S weisen gegenüber den iso(valenz)elektronischen Carbonyl-Derivaten R₂C=O charakteristische Unterschiede auf, die häufig³⁾ auf die weniger effektive π -Überlappung $2p_C/3p_S$ relativ zu $2p_C/2p_O$ zurückgeführt werden. Eine der Konsequenzen ist, daß entgegen der kleineren Differenz der effektiven Kernladungen $Z_S^{\text{eff}} - Z_C^{\text{eff}}$ die $\pi_{C=S}$ -Doppelbindung als weitgehend aufgerichtet angenommen wird, entsprechend der oftmals verwendeten Schreibweise R₂C[⊕]–S[⊖]. Einen Beleg hierfür liefert die konstante $\pi_{C=S}$ -Valenzschwingung vor und nach der π -Ionisation von F₂C=S³⁾ sowie allgemein die hohe Reaktivität der $\pi_{C=S}$ -Doppelbindung. Thiocarbonyl-Verbindungen sind daher oft kurzlebige Species, welche vorteilhaft durch Gasphasen-Pyrolyse dargestellt und in der Gasphase spektroskopisch untersucht werden können⁴⁾. Für solche Vorhaben eignet sich die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie wegen ihrer günstigen Meßbedingungen sowie wegen ihrer charakteristischen „Molekülionisations-Fingerabdrücke“, welche vielfältige Informationen über Radikalkationenzustände enthalten⁴⁾.

Die bislang PE-spektroskopisch nachgewiesenen Thiocarbonyl-Verbindungen reichen von C≡S⁴⁻⁷⁾, H₂C=S^{2,4,8-11)} und H₂C=C=S¹²⁾ über deren zahlreiche Derivate¹³⁾ wie (H₃C)HC=S^{2,4,8,9)}, (H₃C)₂C=S^{2,4,8,9)} oder (H₅C₆)HC=S^{2,8)} bis hin zu *p*-Dithiobenzochinon²⁾.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/0404–1339 \$ 02.50/0

Im folgenden wird über die thermische Erzeugung von Thioacrolein durch Propen-Abspaltung aus Diallylsulfid⁸⁾ nach (1) und seinen PE-spektroskopischen Nachweis in der Gasphase berichtet.



A. Die Isomeren $\text{C}_3\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)

Für das Ensemble $\text{C}_3\text{H}_4\text{X}$ lassen sich nach den für valenz-normale Verbindungen üblichen Regeln 13 Konstitutionsisomere formulieren: 6 offenkettige Derivate, 5 Dreiring- und 2 Vierring-Strukturen (2).

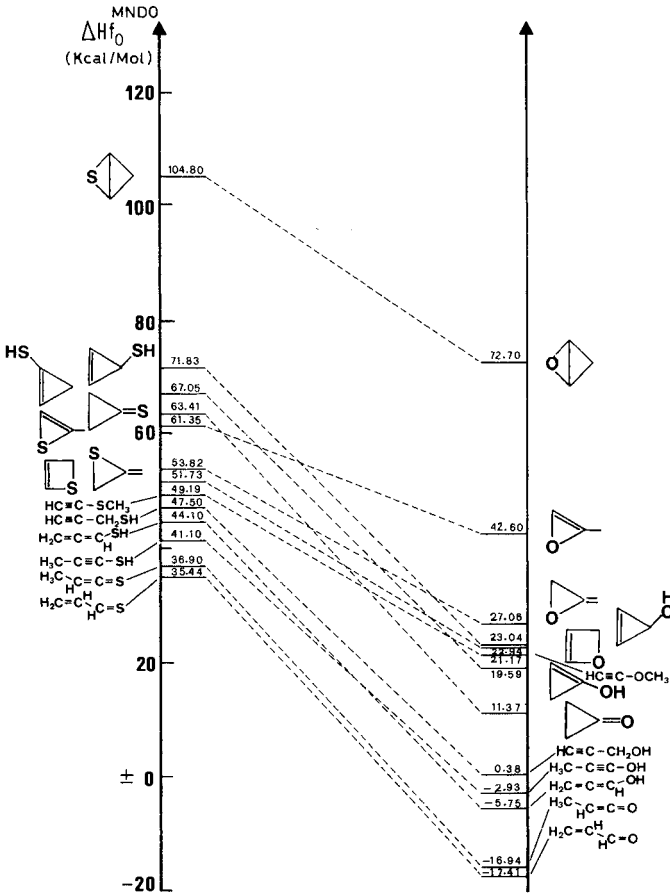
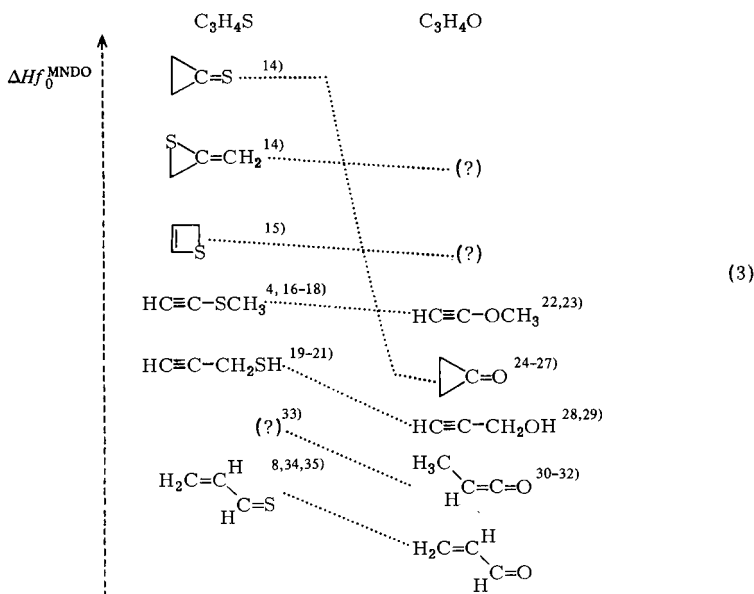
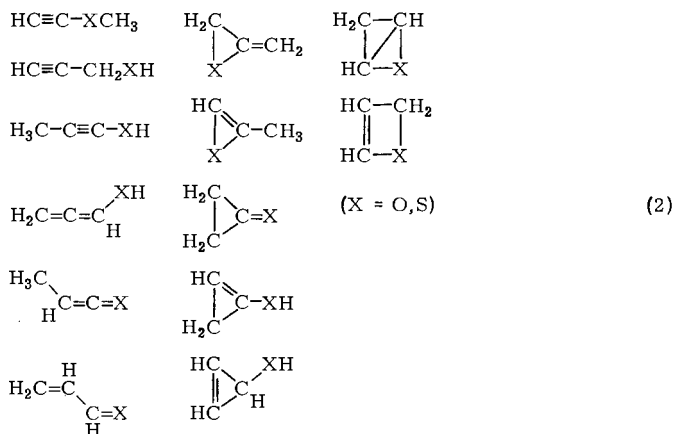


Abb. 1. Sequenz berechneter Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} (kcal/mol) für die jeweils 13 valenz-„normalen“ Isomere $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$



Für diese wurden jeweils unter Geometrieoptimierung MNDO-Berechnungen durchgeführt. In Abb. 1 sind die Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} der $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$ -Isomeren denen der iso(valenz)elektronischen Sauerstoff-Analogen gegenübergestellt.

Ein Vergleich der Bildungsenthalpie-Sequenzen der Isomeren $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (Abb. 1) ergibt:

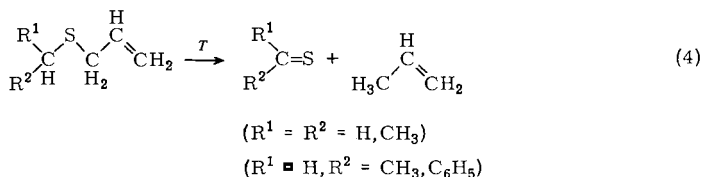
- (1) Gleichstrukturierte S- und O-Derivate haben wegen ihrer unterschiedlichen Ladungsverteilungen verschiedene energetische Reihenfolgen.
- (2) Alle O-Derivate sind stabiler als die entsprechenden S-Isomeren.
- (3) Acrolein und Thioacrolein sind jeweils die stabilsten Isomeren sowohl des Ensembles $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ wie des Ensembles $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$.

Definitionsgemäß sagt die Reihenfolge der Bildungsenthalpien (Abb. 1) über die kinetischen Stabilitäten nichts aus. Trotz ihrer geringeren thermodynamischen Stabilitäten und ihrer hohen Reaktivität – insbesondere der Polymerisationsneigung – sind bislang je 5 Isomere C_3H_4S und C_3H_4O bekannt geworden (3).

Ein Vergleich innerhalb der Bildungsenthalpie-Sequenzen (3) zeigt jedoch beträchtliche Unterschiede auf: Nach den MNDO-Berechnungen (Abb. 1) ist Cyclopropanthion¹⁴⁾ unter den literaturbekanntesten C_3H_4S -Isomeren das am wenigsten stabile (3); das analoge Cyclopropanon²⁴⁻²⁷⁾ hat sich innerhalb der Reihenfolgen um 5 Plätze verbessert (Abb. 1). Dagegen konnten bei den Literaturrecherchen bislang weder Allenepoxid noch *2H*-Oxet aufgefunden werden; dagegen sind die relativ (Abb. 1) stabileren Schwefel-Verbindungen Allen-episulfid¹⁴⁾ und *2H*-Thiet¹⁴⁾ nachgewiesen worden. Bei den offenkettigen Sauerstoff-Derivaten fehlen lediglich Hydroxyacetylen und Hydroxyketen; bei den Thio-Analogen vermißt man zusätzlich Nachweise für Methylthioketen³³⁾ sowie vor allem für das nach den MNDO-Bildungsenthalpien energetisch günstigste C_3H_4S -Isomere, das Thioacrolein^{8,34,35)}.

B. Die PE-spektroskopisch optimierte Pyrolyse von Diallylsulfid

Die Pyrolyse von Alkylallylsulfiden ist allgemein ein günstiges Darstellungsverfahren für Thiocarbonyl-Verbindungen^{8,34,35)}; hierbei wird Propen als Abgangsmolekül abgespalten (4).



Entscheidend für die Abspaltung von Propen ist das Vorhandensein eines H-Atoms in α -Stellung zum Schwefel. Fehlt dieses, so werden bei der Thermolyse statt Propen Allyl-Radikale abgespalten²⁾. Mit $\text{R}^1 = \text{Vinyl}$ und $\text{R}^2 = \text{H}$ beschreibt (4) die Pyrolyse von Diallylsulfid^{34,35)} zu Thioacrolein [vgl. (1)].

Im Pyrolyse-PE-Spektrum von Diallylsulfid (Abb. 2) treten im niederenergetischen Bereich zwei Banden bei etwa gleicher Energie wie in der Ausgangsverbindung auf. Trotzdem ist der Bandenform zu entnehmen, daß es sich um die Pyrolyseprodukte handelt. Schwieriger ist es, bei der 10-eV-Bande zwischen der schwingungsfeinstrukturierten π -Ionisierung von Propen und der vermutlich ebenfalls schwingungsfeinstrukturierten zweiten π -Ionisierung von Thioacrolein zu unterscheiden. Aus diesem Grunde wurde nach anderen, „Propen-freien“ Möglichkeiten der Thioacrolein-Darstellung gesucht. Hierzu bietet sich vor allem die Retrodien-Spaltung des dimeren Thioacroleins an (Abb. 2), welches bei der Diallylsulfid-Pyrolyse in einer zwischengeschalteten Kühlfalle abgefangen werden kann: Wie die PE-Spektren belegen, entstehen bei der 660K-Gasphasen-Pyrolyse von Diallylsulfid ausschließlich Thioacrolein und Propen. Fängt man das Gasphasen-Pyrolysegemisch in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ab, so polymerisiert das bei dieser Temperatur tief violett gefärbte Monomere spontan zu einem gelblichen durchsichtigen Film. Wird das Pyrolysege-

misch in einer auf 170 K gekühlten Falle kondensiert, so reichert sich dimeres Thioacrolein an. Das entstehende Propen kann in einer 77K-Falle ausgefroren werden (vgl. Exp. Teil).

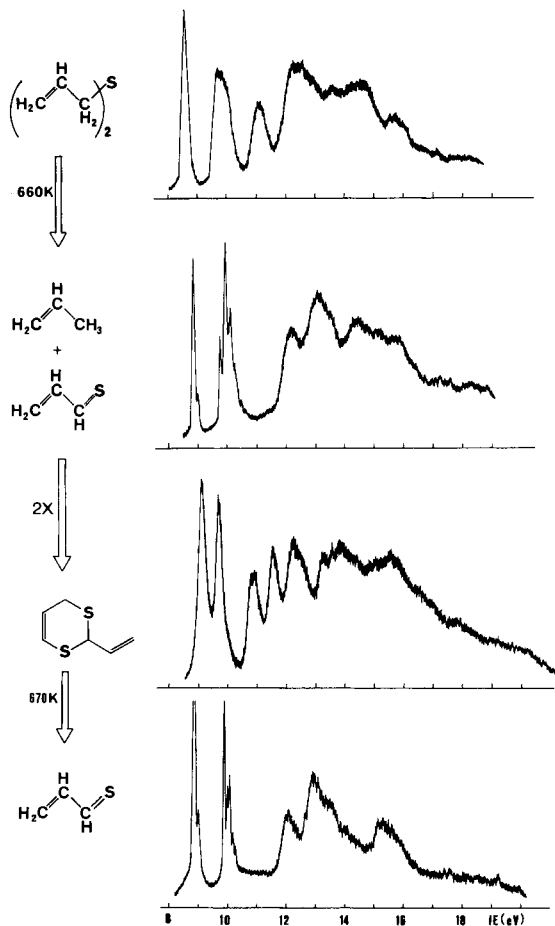
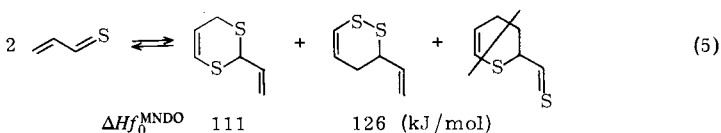
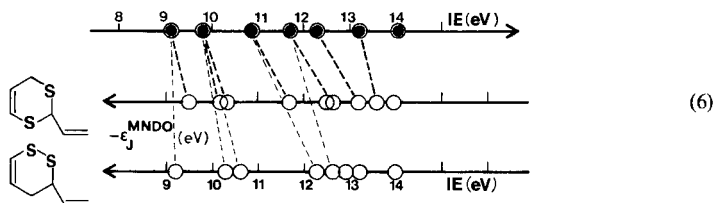


Abb. 2. Helium(I)-PE-Spektren von Diallylsulfid bei 300 K, des bei 660 K entstehenden Pyrolysegemisches von Thioacrolein und Propen, des in einer zwischengeschalteten Kühlfalle abgefangenen *Diels-Alder*-Dimeren sowie des bei 670 K aus diesem gebildeten reinen „Propen-freien“ Thioacroleins

Bei der *Diels-Alder*-Dimerisierung von Thioacrolein fungiert die Thiocarbonyl-Gruppe wegen ihrer hohen Reaktivität ausschließlich als „Dienophil“, während Thioacrolein selbst gleichzeitig als Dien reagieren kann (5).



Von den beiden thermodynamisch günstigen Isomeren, 2-Vinyl-1,3-dithiin und 3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, weist das erstere nach MNDO-Berechnung eine weniger positive Bildungsenthalpie, d. h. eine negativere Gesamtenergie $E_{\text{total}}^{\text{MNDO}}$ auf. Die Bildung des dritten denkbaren Isomeren, 3,4-Dihydro-2-(thioformyl)-2H-thiopyran, kann bereits wegen der noch vorhandenen freien C=S-Gruppierung als unwahrscheinlich angesehen werden – im Gegensatz zu den aus Acrolein entstehenden Dimeren. Auch die berechneten MNDO-Eigenwert-Muster (6) führen bei Vergleich mit dem PE-spektroskopischen Ionisationsmuster (Abb. 1) via *Koopmans'* Theorem, $-\Delta\epsilon_j^{\text{SCF}} = \Delta I E_n$, zu dem Schluß, daß innerhalb der PE-spektroskopischen Nachweisgrenze in der Gasphase nur das 1,3-Dithiin-Derivat vorliegt (6).



Präparativ (vgl. Exp. Teil) läßt sich in 25proz. Ausbeute ein Dimerengemisch isolieren, das nach NMR-Analyse 90% 1,3-Dithiin- und 10% 1,2-Dithiin-Isomeres enthält. Gasphasen-Pyrolyse des Dimerengemisches bei 670 K liefert reines Thioacrolein (Abb. 2 und 3).

C. Vergleich der PE-Spektren von Thioacrolein und Acrolein

Vergleich der PE-Spektren von Thioacrolein und Acrolein^{2,36)} (Abb. 3) ergibt eine verblüffende Ähnlichkeit: Erwartungsgemäß sind wegen der geringeren effektiven Kernladung von Schwefel relativ zu Sauerstoff die Banden um etwa 1 bis 2 eV nach niedrigeren Ionisierungsenergien verschoben. Insgesamt werden nach einer nützlichen Faustregel für Systeme C_3H_4X mit $3 \times 2(2p_C) + 4(1s_H) + 4(2p_X) = 14$ „leicht ionisierbaren“ Valenzelektronen 7 PE-Banden im He(I)-Meßbereich bis 21.21 eV erwartet. Von diesen sollten jene beiden, die dem freien Elektronenpaar n_X und dem π_2 -Radikalkation-Zustand zuzuordnen sind, relativ niedrige Ionisierungsenergien aufweisen (7).

Im Diagramm (7) sind die an Hand einer geometrieoptimierten MNDO-Rechnung für Thioacrolein zugeordneten Ionisierungsenergien den bereits mehrfach diskutierten³⁶⁻³⁸⁾ von Acrolein gegenübergestellt: Die Radikalkation-Zustandssequenz, insbesondere im niederenergetischen Bereich, wurde durch Methylsubstituenten-Störung^{36,37,39)}, an Hand beobachteter Schwingungsfrequenzen $\nu_m^{(38)}$ sowie mit Hilfe von CNDO-Berechnungen³⁸⁾ zugeordnet.

Folgende Argumente stützen weiterhin die vorgeschlagene Zuordnung (7) des PE-Spektrums von Thioacrolein zu den einzelnen Radikalkation-Zuständen:

(1) Die erste PE-Bande von Thioacrolein (8: A) zeigt eine Schwingungsprogression von $\nu_m^{\oplus} = 1200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$.

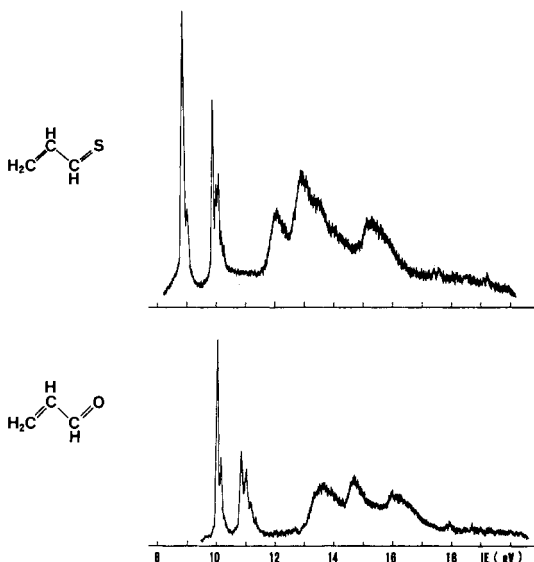
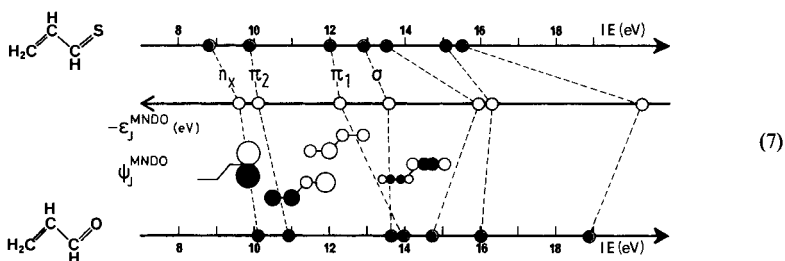
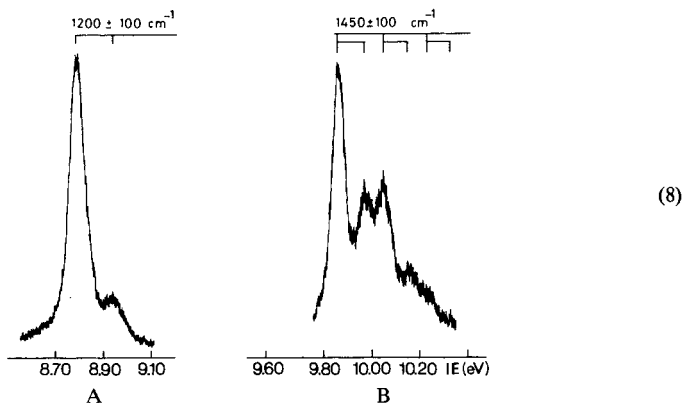


Abb. 3. Vergleich der PE-Spektren von Thioacrolein und Acrolein



Diese ist, da zahlreiche neutrale Thiocarbonyl-Verbindungen $\nu_{C=S} = 1270$ bis 1030 cm^{-1} aufweisen, einem M^{\oplus} -Zustand mit überwiegendem Schwefelelektronenpaar-Anteil, d.h. der Ionisation eines nichtbindenden Elektrons zuzuordnen.



(2) Die zweite, einem $\pi_{C=C}$ -Radikalkation-Zustand zugeordnete Ionisationsbande (Abb. 3 und (7)) zeigt eine Schwingungsprogression $\nu_m^{\oplus} = 1450 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ (8: B). Relativ zur C=C-Valenzschwingung $\nu_{CC} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ in Neutralverbindungen, ist daher bei der Ionisierung eine Verringerung der π -Elektronendichte eingetreten.

(3) Trägt man zur Überprüfung der Zuordnung aller höheren M^{\oplus} -Zustände die Ionisierungsenergien IE_n von Thioacrolein und Acrolein nach *Koopmans'* Theorem gegen die MNDO-Eigenwerte auf, so resultiert die Regressionsgrade (9), welche die relativ geringe Standard-Abweichung $SE = 0.28 \text{ eV}$ aufweist.

$$IE_n(\text{eV}) = 0.99(-\epsilon_j^{\text{MNDO}}) - 0.29 \quad (9)$$

Abschließend sei als wesentliches Ergebnis der umfangreichen PE-spektroskopischen Untersuchungen nochmals hervorgehoben: Durch Retrodien-Spaltung des aus der thermischen Zersetzung von Diallylsulfid in Substanz isolierbaren Dimeren, 2-Vinyl-1,3-dithiin, läßt sich reines Thioacrolein erzeugen. Dieses steht hiermit für präparative Reaktionen zur Verfügung^{4,40}.

Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Photoelektronenspektren werden mit einem Perkin-Elmer PS 16 registriert. Der Arbeitsdruck beträgt etwa 0.1 Torr. Alle aufgenommenen PE-Spektren sind mit den Ionisierungsbanden ${}^2P_{3/2}$ (Xe) = 12.13 eV und ${}^2P_{3/2}$ (Ar) = 15.76 eV geeicht.

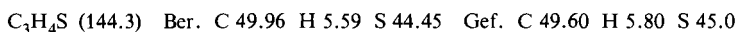
Durchführung der Pyrolyse: Die an das PE-Spektrometer angeschlossene Pyrolyseapparatur wird jeweils vor der Pyrolyse über dessen Vakuumpumpe evakuiert. Dann erhöht man ab etwa 500 K Ofentemperatur in 50K-Schritten die Ofentemperatur bis zur PE-spektroskopisch erkennbaren Zersetzung; abschließend wird auf $\pm 20 \text{ K}$ feinoptimiert.

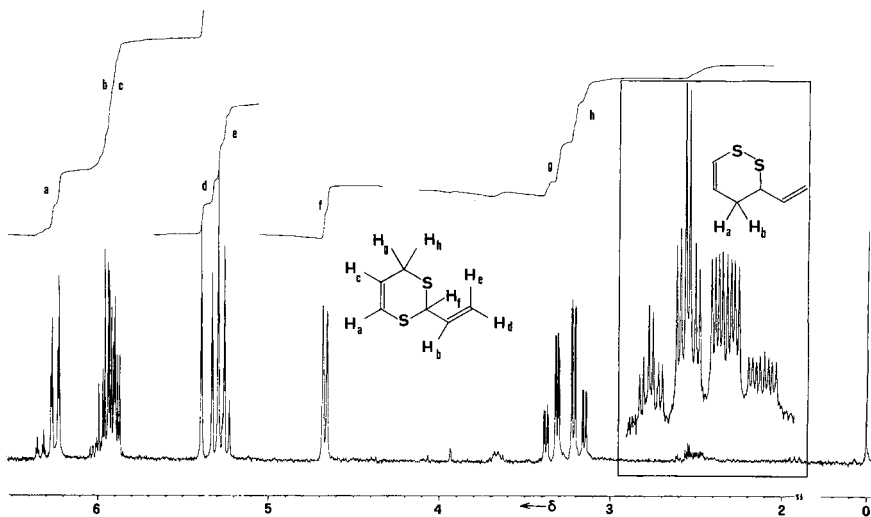
Massenspektren registriert ein MAT CH 7, an dessen Schubstange über ein Präzisionsventil die PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen ist. Die Pyrolyse von Diallylsulfid erfolgt bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr in einer Quarzspirale vor der Ionenquelle des Massenspektrometers.

Ausgangsverbindungen: Diallylsulfid (Fluka) wird durch Destillation weiter gereinigt und wie alle anderen Verbindungen spektroskopisch (MS, NMR, PES) auf Reinheit geprüft.

Präparative Dimerisierung von Thioacrolein: 20 ml Diallylsulfid werden mit einer Vakuumpumpe gründlich entlüftet und an eine Quarzspirale angeschlossen, die sich in einem Rohröfen befindet. Die gesamte Apparatur evakuiert man mit einer Ölpumpe. Unter den PE-spektroskopisch optimierten Bedingungen – 1 Torr Substanzdruck und 780 K Ofentemperatur – wird das Pyrolysegemisch in eine auf $\approx 170 \text{ K}$ gekühlte Kühlfalle geleitet. Hinter dieser Kühlfalle sind noch zwei 77K-Kühlfallen zwischengeschaltet. Das Thioacrolein hinterbleibt in der 1. Kühlfalle, während sich Propen weitgehend in der 2. Kühlfalle abscheidet. Die 3. Kühlfalle dient als Sicherheitskühlfalle zwischen Ölpumpe und der Pyrolyseapparatur. Nach der Pyrolyse wird das in der 1. Kühlfalle abgefangene dimere Produkt durch Wasserdampfdestillation gereinigt und anschließend in einer Hochvakuumapparatur umkondensiert; Ausb. 25%. Das dimere Produkt polymerisiert langsam zu einer festen durchsichtigen Masse.

Die Analysen wurden freundlicherweise von der *Hoechst AG* durchgeführt.



Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum von 2-Vinyl-1,3-dithiin

Der Isomeren-Gehalt wird durch ^1H -NMR ermittelt: In dem, unter hoher Verstärkung aufgenommenen Spektrum von 2-Vinyl-1,3-dithiin (Abb. 4) läßt sich aus den beiden isolierten Peaks auf ein Isomeren-Verhältnis von etwa 90% 1,3-Dithiin zu 10% 1,2-Dithiin rückschließen. Herrn Dr. H. Zimmermann (Univ. Frankfurt) sei auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei der Spektreninterpretation gedankt.

MNDO-Berechnungen erfolgten mit dem von M. J. S. Dewar und W. Thiel freundlicherweise überlassenen Programm⁴¹⁾, dem zur Geometrieoptimierung eine *Fletcher-Powell*-Subroutine vorgeschaltet ist. Ausgangspunkt sind die bekannten Strukturparameter von Thiocarbonyl-Verbindungen⁴²⁾.

- 1) 29. Mittel.: H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi und A. Semkow, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982), im Druck.
- 2) Dissertation S. Mohmand, Univ. Frankfurt 1981.
- 3) Vgl. K. Wittel, A. Haas und H. Bock, Chem. Ber. **105**, 3865 (1972), und dort zit. Lit.
- 4) H. Bock und B. Solouki, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981).
- 5) N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, K. J. Ross und D. J. Smith, Faraday Discuss. Chem. Soc. **54**, 48 (1972).
- 6) G. H. King, H. W. Kroto und R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. **13**, 457 (1972).
- 7) D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett. **17**, 153 (1972).
- 8) Vgl. R. F. C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980 und dort zit. Lit.
- 9) H. W. Kroto und R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. **15**, 545 (1972), sowie H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk und A. Voddan, ebenda **29**, 265 (1974).
- 10) B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6054 (1976); H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block und L. K. Revelle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 287; oder H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand und P. Rosmus, Nachr. Chem. Techn. Lab. **26**, 634 (1978), sowie dort zit. Lit.
- 11) Vgl. auch E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

- 12) H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1663 (1977); vgl. auch P. Rosmus, B. Solouki und H. Bock, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 453 (1977).
- 13) Vgl. auch R. Schulz und A. Schweig, *Angew. Chem.* **92**, 752 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 740 (1980).
- 14) E. Block, R. E. Penn, M. D. Ennis, T. A. Owens und S. L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7436 (1978).
- 15) D. C. Dittmer, K. Takahashi und F. A. Davis, *Tetrahedron, Lett.* **1967**, 4061.
- 16) L. Brandsma, H. E. Wigers und C. Jonker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 208 (1964).
- 17) D. den Engelsen, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 426 (1967).
- 18) H. Bock, W. Ried und U. Stein, *Chem. Ber.* **114**, 673 (1981).
- 19) D. G. Lister und P. Palmieri, *J. Mol. Struct.* **32**, 355 (1976).
- 20) F. Scappini, H. Mäder und J. Sheridan, *Z. Naturforsch., Teil A* **28**, 77 (1973).
- 21) A. M. Mini, F. Scappini und H. Mäder, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 264 (1975).
- 22) T. F. Tenisheva, A. N. Lazarev und L. L. Shchukovakaya, *J. Appl. Spectrosc.* **13**, 945 (1970).
- 23) M. L. Petrov, K. S. Mingaleva, B. S. Kupin und A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **8**, 32 (1972) [*Chem. Abstr.* **76**, 105128v (1972)].
- 24) N. J. Turro und W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3672 (1966); vgl. auch J. Cötzer, *Diss. Abstr. B* **29**, 3671 (1969).
- 25) J. M. Pochan, J. E. Baldwin und W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1896 (1968), sowie **90**, 1072 (1968).
- 26) E. F. Rothgery, R. J. Holt und H. A. McGee, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4971 (1975).
- 27) H. J. Rodriguez, J.-C. Chang und T. F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2027 (1976).
- 28) K. Balton, N. L. Owen und J. Sheridan, *Nature (London)* **217**, 164 (1968).
- 29) E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 335 (1968).
- 30) B. Bak, J. J. Christiansen, K. Kunstmann, L. Nygaard und J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **45**, 883 (1966).
- 31) J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 393 (1974).
- 32) H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.* **114**, 2595 (1981).
- 33) Vgl. hierzu Dissertation U. Stein, Univ. Frankfurt 1980: Erhitzen von Tetramethyl-1,3-butanedithion auf 770 K liefert quantitativ das Dimethylthioketen, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$.
- 34) W. J. Bailey und M. Isogawa, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **14** (1), 300 (1973).
- 35) G. Giles, R. A. Marty und P. de Mayo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 409, sowie *Can. J. Chem.* **54**, 537 (1976).
- 36) Vgl. z. B. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970, und dort zit. Lit.
- 37) D. W. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, in *Mol. Spectrosc., Proc. Conf. 4th 1968*, 209, Ed. by P. Hepple, Inst. Petrol., London.
- 38) A. Katrib und J. W. Rabalais, *J. Phys. Chem.* **77**, 2358 (1973).
- 39) M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).
- 40) H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.* **115**, 492 (1982).
- 41) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977), sowie **100**, 3607 (1978).
- 42) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, *Spec. Publ. No. 11*, Chem. Soc. London (1958).

[295/81]