

Notiz / Note

C₅S₂ (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dithion), ein neues Sulfid des Kohlenstoffs

Günther Maier^{*a}, Jürgen Schrot^a, Hans Peter Reisenauer^a und Rudolf Janoschek^b

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Institut für Theoretische Chemie der Universität Graz^b,
Mozartgasse 14, A-8010 Graz

Eingegangen am 26. Februar 1990

Key Words: Matrix isolation / Flash pyrolysis / Photochemistry

C₅S₂ (1,2,3,4-Pentatetraene-1,5-dithione), a New Sulfide of Carbon

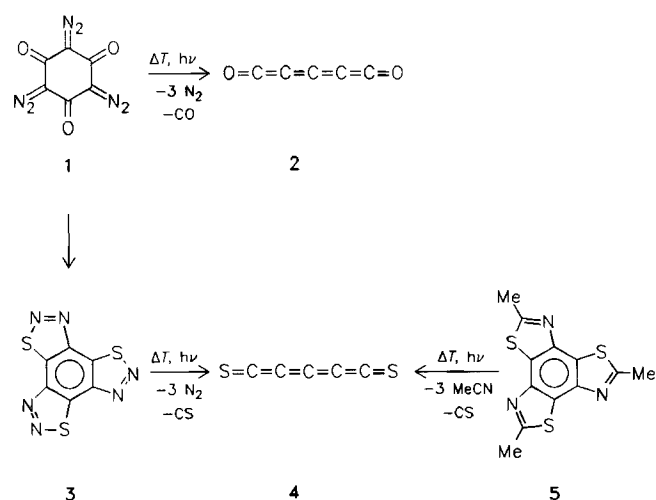
1,2,3,4-Pentatetraene-1,5-dithione (**4**) can be prepared by 254-nm photolysis or by flash pyrolysis of the precursors **3** and **5**. The IR spectrum of matrix-isolated **4** (argon, 12 K) as well as

its ¹³C-NMR and UV/VIS spectra are reported. The calculated electron excitation energies of C₃S₂ and C₅S₂ (**4**) are in accordance with the experiment.

Die einfache Synthese des überraschend stabilen Kohlenoxids C₅O₂ (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion, **2**) durch thermische oder photolytische Spaltung von 2,4,6-Tris(diazo)-1,3,5-cyclohexantrion¹⁾ (**1**) hat uns dazu bewogen, zu überprüfen, ob die analoge Schwefel-Verbindung auf dem gleichen Wege zugänglich ist. Wie **2** sollte auch das Dithion **4** ein Polymer bilden können, das interessante Eigenschaften besitzen dürfte. Außerdem ist **4** ein potentielles interstellares Molekül²⁾.

Darstellung und Identifizierung von C₅S₂ (4**)**

Die Darstellung von Vorläufer **3** – der ringgeschlossenen Form des Thio-Analogons von **1** – gelingt in guter Ausbeute durch Umsetzung von **1** mit 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dithiooxo-1,3,2,4-dithiadiphosphetan (Lawesson-Reagens)³⁾.



Bei Bestrahlung von **3** in einer Argon-Matrix entsteht tatsächlich das erhoffte C₅S₂ (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dithion, **4**). Dies folgt bereits aus der Analyse des Infrarot-Spektrums der Photolyseprodukte, das in Abb. 1 (oben) wiedergegeben ist. Neben der Bande von CS bei $\tilde{\nu} = 1276 \text{ cm}^{-1}$ sind drei neue Absorptionen bei $\tilde{\nu} =$

2105.0, 1687.9 und 783.5 cm^{-1} zu beobachten. Im Vergleich dazu sind in den Tab. 1 und 2 die nach dem semiempirischen PM3-Verfahren⁵⁾ berechneten Schwingungsspektren von C₅S₂ und C₃S₂ den experimentellen Daten gegenübergestellt. Das Bandenmuster wird korrekt wiedergegeben und erlaubt die Zuordnung der beobachteten Banden zu den drei IR-aktiven Streckschwingungen ($\nu_4 - \nu_6, \Sigma_u$) von C₅S₂ (**4**). Die drei verbleibenden IR-aktiven Knickschwingungen ($\nu_9 - \nu_{11}, \Pi_u$) werden nicht beobachtet. In Übereinstimmung mit der Rechnung sind sie offensichtlich zu intensitäts-schwach oder liegen außerhalb des gewöhnlichen Meßbereichs.

Die gleichen IR-Absorptionen sind auch zu beobachten, wenn man den Vorläufer **3** einer Vakuum-Blitz-Pyrolyse unterwirft und die Produkte bei 12 K in einer Argon-Matrix abfängt. Wie Abb. 1 (unten) zeigt, entstehen dabei neben C₅S₂ auch die Kohlenulfide C₃S₂, CS₂ und CS.

Aus dem zweiten potentiellen Vorläufer **5**⁶⁾ entsteht bei Bestrahlung in einer Argon-Matrix und bei der Gasphasen-Pyrolyse ebenfalls C₅S₂ (**4**), wenn auch nur in sehr geringer Ausbeute.

In Substanz läßt sich C₅S₂ (**4**) bei Raumtemperatur nicht fassen. Ähnlich wie C₅O₂ (**2**) polymerisiert es zu einem schwarzen Festkörper. Verdünnte Lösungen von **4**, die unter Lichtausschluß und

Tab. 1. Berechnete und experimentelle Grundschwingungen [cm^{-1}] von C₅S₂ (**4**); rel. IR-Intensitäten (%) in Klammern

		PM3		exp.	
ν_1	Σ_g	2241	(0.0)	—	—
ν_2	Σ_g	1278	(0.0)	—	—
ν_3	Σ_g	424	(0.0)	—	—
ν_4	Σ_u	2262	(100.0)	2105	(100.0)
ν_5	Σ_u	1780	(37.7)	1687.9	(36.0)
ν_6	Σ_u	780	(8.2)	783.5	(3.9)
ν_7	Π_g	594	(0.0)	—	—
ν_8	Π_g	199	(0.0)	—	—
ν_9	Π_u	707	(0.7)	—	—
ν_{10}	Π_u	448	(0.0)	—	—
ν_{11}	Π_u	63	(0.0)	—	—

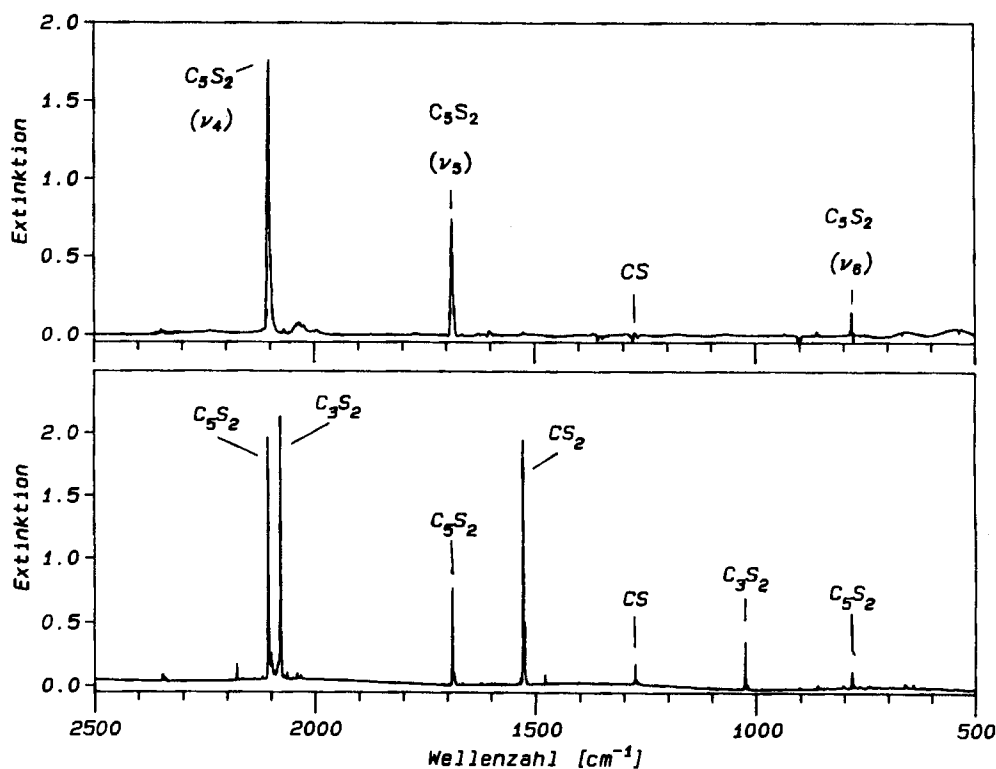


Abb. 1. IR-Spektrum (Argon-Matrix, 12 K) von C_5S_2 (4). Oben: Photolyseprodukte des Vorläufers 3 nach 30 min. Belichtung (254 nm) (Differenz belichtet – unbelichtet). Unten: Produkte der Vakuum-Blitz-Pyrolyse von Vorläufer 3 bei 700 °C

Tab. 2. Berechnete und experimentelle Grundschwingungen [cm^{-1}] von C_5S_2 ; rel. IR-Intensitäten (%) in Klammern

		PM3		exp.	
ν_1	Σ_g	1739	(0.0)	1663 ^{a)}	
ν_2	Σ_g	507	(0.0)	485 ^{a)}	
ν_3	Σ_u	2225	(100.0)	2078.4	(100.0) ^{b)} 2088.5 ^{d)}
ν_4	Σ_u	961	(17.0)	1024.5	(18.8) ^{b)} 1029.8 ^{d)}
ν_5	Π_g	452	(0.0)	470 ^{a)}	
ν_6	Π_u	669	(0.6)	465 ^{c)}	502 ^{d)}
ν_7	Π_u	127	(0.0)	107 ^{c)}	94 ^{d)}

^{a)} Raman-Banden in CS_2 ⁴⁾. – ^{b)} IR-Banden in Argon-Matrix; diese Arbeit. – ^{c)} Sehr schwache IR-Banden in CS_2 ⁴⁾. – ^{d)} IR-Banden in der Gasphase⁴⁾.

bei Temperaturen unter $-30^\circ C$ einige Tage stabil sind, lassen sich dadurch herstellen, daß man die Produkte der Gasphasen-Pyrolyse von Vorläufer 3 gemeinsam mit einem Lösungsmittel bei $-196^\circ C$ ausfriert und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren solcher Lösungen ($CDCl_3$, $-50^\circ C$) zeigen neben den Signalen für CS_2 bei $\delta = 192.3$ und C_3S_2 bei $\delta = 134.3$ (C-1/C-3) und 61.8 (C-2) die erwarteten drei Absorptionen für C_5S_2 (4) im Intensitätsverhältnis von 2:2:1 bei $\delta = 134.6$ (C-1/C-5), 73.9 (C-3) und 55.4 (C-2/C-4).

Das UV/VIS-Spektrum der Pyrolyseprodukte von 3 ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die starke Absorption bei $\lambda_{max} = 264$ nm und die schwache bei $\lambda_{max} = 482$ nm stammen von C_3S_2 ⁴⁾. Hierzu bathochrom verschoben sind zusätzlich noch zwei Banden bei $\lambda_{max} = 320$ und 662 nm zu beobachten, die C_5S_2 (4) zuzuordnen sind.

Berechnungen zum UV-Spektrum von C_5S_2 (4)

Die Berechnung der elektronischen Anregungsenergien von C_3S_2 und C_5S_2 mit Hilfe einer modifizierten ab-initio-IVO-Methode⁷⁾ (IVO = improved virtual orbitals), die an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist, bestätigt diese Vermutung.

Zunächst haben wir die Gleichgewichtsstrukturen von C_3S_2 und C_5S_2 auf ab-initio-SCF(3-21G*)-Niveau berechnet. Hiernach sind beide Moleküle linear ($D_{\infty h}$ -Symmetrie). Allerdings deuten die semiempirisch berechneten Schwingungsfrequenzen (vgl. Tab. 1) auf eine ausgeprägte Strukturlabilität hin, was durch die jeweils niedrigsten Knickschwingungsfrequenzen von $\tilde{\nu} = 127$ (C_3S_2) und 63 cm^{-1} (C_5S_2) zum Ausdruck kommt. Der sehr niedrige Wert für C_5S_2 ist nicht überraschend, ist dieses Molekül unseres Wissens doch das bisher „schwerste“ Kumulen.



Anschließend werden bei der hier angewandten Methode die virtuellen SCF-Orbitale eines Moleküls unter der Bedingung eines Elektronenlochs (etwa im HOMO) erneut berechnet, wodurch sie zu einfach besetzten angeregten Singulett- oder Triplettorbitalen werden. Anregungsenergien resultieren somit aus Orbitalenergie-Differenzen, so daß von einer Koopmans-Näherung für Anregungsenergien gesprochen werden kann. Die Modifikation dieser schon länger bekannten Methode⁸⁾ beruht auf einer Korrektur des Koopmans-Defekts⁷⁾. Der modifizierte IVO-Formalismus wurde im Programm GAUSSIAN 82⁹⁾ implementiert und bisher unter anderem auf Polysilane¹⁰⁾, Phosphor-Ringe¹¹⁾ und Thiocarbonyl-Verbindungen¹²⁾ zur Zuordnung von UV-Spektren erfolgreich angewandt.

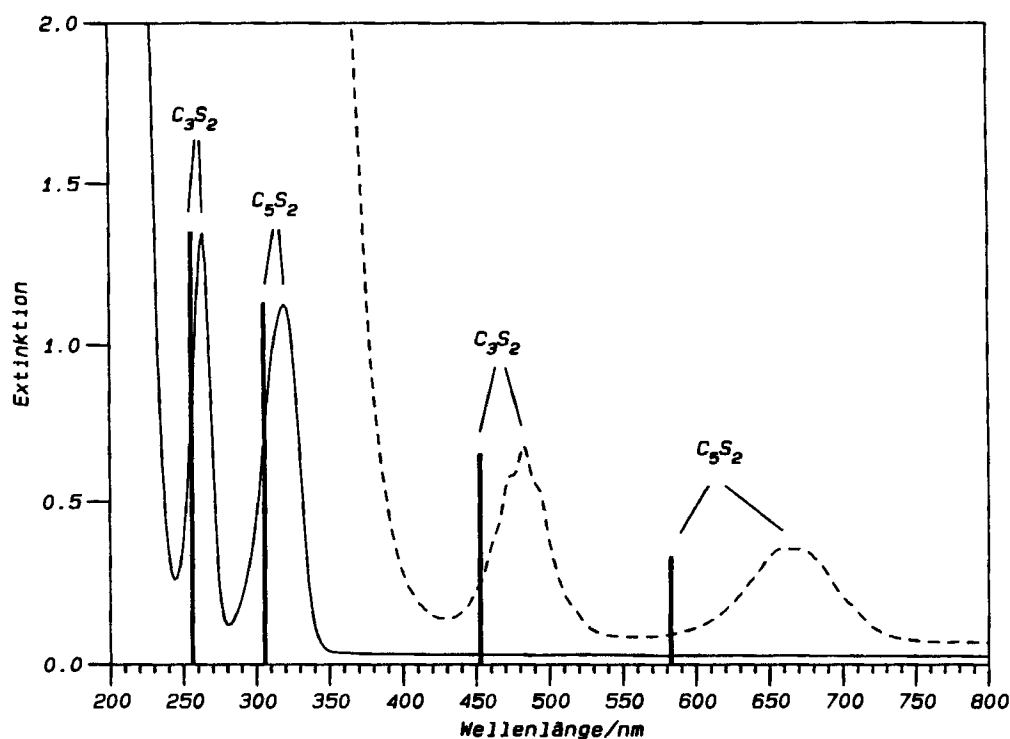


Abb. 2. UV/VIS-Spektrum der Pyrolyseprodukte von Vorläufer 3 in CDCl_3 . Gestrichelte Linie: 700fache Konzentration. Die berechneten Übergänge sind als Balken eingezeichnet

Für C_3S_2 und C_5S_2 sind die Termsymbole der berechneten angeregten Zustände und ihre vertikalen Anregungsenergien in Tab. 3 aufgeführt. Die äußerst geringe Aufspaltung der Terme Σ_u^- und Δ_u konnte aufgrund der einfachen Rechenmethode nicht ermittelt werden. Die Übergänge ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$, ${}^1\Delta_u$ sind in $D_{\infty h}$ Symmetrieverboten, ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ ist Symmetrie-erlaubt. Wie bereits oben erwähnt, sind beide Moleküle infolge der niedrigen Π_u -Schwingungsfrequenzen leicht zur C_{2v} -Symmetrie verformbar. In dieser reduzierten Symmetrie spaltet der ${}^1\Delta_u$ -Zustand in 1A_2 und 1B_2 auf, so daß eine UV-aktive Komponente (B_2) entsteht. Mit dieser Vorstellung lassen sich die UV-Spektren in Abb. 2 gut deuten. Die in linearer Struktur verbotenen langwelligen Übergänge bei $\lambda_{\text{max}} = 482$ (C_3S_2) und 662 nm (C_5S_2) zeigen breite und schwache Banden, im Gegensatz zu den Symmetrie-erlaubten Übergängen bei $\lambda_{\text{max}} = 264$ (C_3S_2) und 320 nm (C_5S_2). Die zu erwartende bathochrome Verschiebung ist besonders bei den langwelligen Übergängen signifikant. Die in Abb. 3 angedeuteten berechneten Übergänge sind vom Typ $\Pi_u \rightarrow \Pi_g^*$ (C_3S_2) und $\Pi_g \rightarrow \Pi_u^*$ (C_5S_2). Dabei sind die jeweiligen HOMOs Π_u bzw. Π_g nicht-bindend. Dadurch wird die Verwandtschaft der hier beobachteten Übergänge zu den bekannten $n(\text{S}) \rightarrow \Pi^*(\text{C}=\text{S})$ -Übergängen von bereits beschriebenen Thiocarbonyl-Verbindungen sichtbar¹³⁾.

Tab. 3. Berechnete vertikale elektronische Anregungsenergien [eV] für C_3S_2 und C_5S_2

C_3S_2		C_5S_2	
4.86	${}^1\Sigma_u^+$	4.06	${}^1\Sigma_u^+$
2.74	${}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u$	2.16	${}^3\Sigma_u^+$
2.69	${}^3\Sigma_u^+$	2.13	${}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u$
2.58	${}^3\Sigma_u^-, {}^3\Delta_u$	2.02	${}^3\Sigma_u^-, {}^3\Delta_u$
0.00	${}^1\Sigma_g^+$	0.00	${}^1\Sigma_g^+$

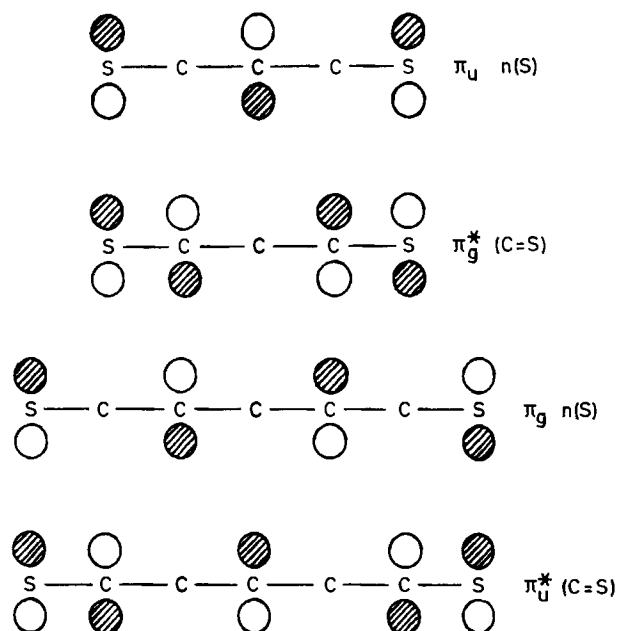


Abb. 3. HOMO, Π - $n(\text{S})$, und niedrigstes angeregtes Orbital, $\Pi^*(\text{C}=\text{S})$ für C_3S_2 und C_5S_2

Experimenteller Teil

Benzo[1,2-d : 3,4-d' : 5,6-d'']tris[1,2,3]thiadiazol (3): 0.410 g (2.01 mmol) 2,4,6-Tris(diazo)-1,3,5-cyclohexantrion¹⁴⁾ (1) und 1.618 g (4.00 mmol) 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiophosphetan (Lawesson-Reagenz)³⁾ wurden in 35 ml abs. Chloroform in der Wärme gelöst und unter Argon 8 h unter Rückfluß erhitzt. Säulenchromatographie (Aluminiumoxid N, Aktivitätsstufe

V; Laufmittel Dichlormethan) des Reaktionsgemischs lieferte 0.481 g (95%) **3** als farblosen Feststoff, Schmp. 253°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1348 \text{ cm}^{-1}$, 1266, 902, 778, 775. — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 262 \text{ nm} (4.266)$, 244 (4.017). — $^{13}\text{C-NMR}$ [C_6D_6 , $\text{Cr}(\text{acac})_3$]: $\delta = 149.8 \text{ (s, 3C)}$, 137.4 (s, 3C).

$\text{C}_6\text{N}_6\text{S}_3$ (252.3) Ber. C 28.56 N 33.31 Gef. C 28.57 N 33.28

Geräte zur Matrixisolierung von C_2S_2 (4): Kryostat: Displex Closed-Cycle System CSA 202 (Air Products); Bestrahlungsquellen: Hg-Niederdruck-Spirallampe (Grüntzel), Excimer Laser LPX 100 (Lambda Physik) mit XeCl-Füllung (222 nm); Spektrometer: FT-IR IFS 85 (Bruker), 4000–300 cm^{-1} ; Dioden-Array-Spektrometer HP 8452 (Hewlett-Packard), 190–820 nm.

Matrixphotolysen: Vorläufer **3** wurde im Argon-Strom (hoher Überschub) bei 80°C verdampft, auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster kondensiert und mit einer Hg-Niederdrucklampe/Vycor-Filter (254 nm) bestrahlt (vollständiger Umsatz zu **4** nach 15 min) (vgl. Abb. 1). Vorläufer **5** wurde im Argon-Strom bei 110°C verdampft, auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster kondensiert und mit dem Excimer-Laser (222 nm, Rep.-Rate 2 Hz) 20 min bestrahlt (sehr geringer Umsatz zu **3**).

Kombination Blitzpyrolysen/Matrixisolierung: Der auf 80°C erwärmte Vorläufer **3** wurde 30 min lang durch ein auf 700–800°C heißes Quarzrohr (Durchmesser 10 mm, Länge der Heizzone 50 mm) sublimiert und das Produktgemisch mit einem hohen Überschub an Argon auf einem 10 K kalten CsI-Fenster abgeschreckt (vgl. Abb. 1). Mit dem Vorläufer **5** wurde analog verfahren (Pyrolyse-Temperatur 1000°C, sehr geringer Umsatz zu **4**).

CAS-Registry-Nummern

1: 33406-97-2 / 3: 126541-43-3 / 4: 126504-67-4 / 5: 77269-77-3

- ¹⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **100** (1988) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 566; siehe auch: F. Holland, M. Winnewisser, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* **130** (1988) 470.
- ²⁾ Vgl. die entsprechende Diskussion beim C_2S_2 und C_4S_2 : D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1803; D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1384. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1989) 1337.
- ³⁾ I. Thomsen, L. Clausen, S. Scheibye, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **62** (1984) 158.
- ⁴⁾ W. H. Smith, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1778.
- ⁵⁾ J. J. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10** (1989) 209, 221.
- ⁶⁾ G. Grandolini, A. Martani, *Gazz. Chim. Ital.* **92** (1962) 1150.
- ⁷⁾ M. Meisl, *Dissertation*, Karl-Franzens-Universität Graz, 1985.
- ⁸⁾ S. Huzinaga, C. J. Arnau, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1948; K. Wittel, S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* **77** (1977) 745.
- ⁹⁾ J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, *GAUSSIAN 82*, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, 1982.
- ¹⁰⁾ H. Stüger, E. Hengge, R. Janoschek, *Phosphorus Sulfur Silicon* **48** (1990) 189.
- ¹¹⁾ R. Janoschek, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2121.
- ¹²⁾ J. Fabian, R. Janoschek, B. A. Hess, *Z. Chem.*, im Druck.
- ¹³⁾ K. J. Rosengren, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 2284; K. J. Falk, R. P. Steer, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 575.
- ¹⁴⁾ H. Balli, V. Müller, A. Sézen-Gezgin, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 104, und dort zit. Lit.

[79/90]

Dieses Heft wurde am 2. August 1990 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1990 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. — This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Satz und Druck: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.

Printed on acid-free paper / Gedruckt auf säurefreiem Papier