

Heterocumulene, 8¹⁾**C₄OS (4-Thioxo-1,2,3-butatrien-1-on), C₄S₂ (1,2,3-Butatrien-1,4-dithion) und C₃S (3-Thioxo-1,2-propadienyliden) – Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**Günther Maier*^a, Jürgen Schrot^a, Hans Peter Reisenauer^a und Rudolf Janoschek^bInstitut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen, F.R.G.Institut für Theoretische Chemie der Universität Graz^b,
Mozartgasse 14, A-8010 Graz, Österreich

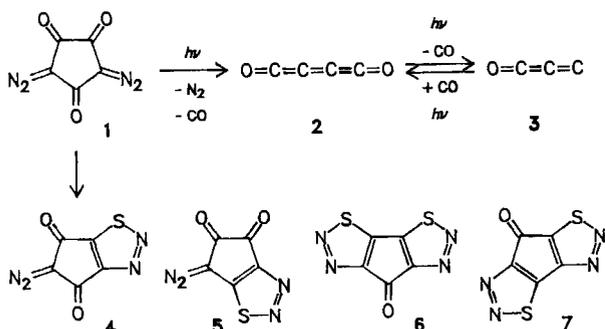
Eingegangen am 6. Juli 1991

Key Words: Matrix isolation / Photochemistry / Flash pyrolysis / Quantumchemical calculations**Heterocumulenes, 8. – C₄OS (4-Thioxo-1,2,3-butatrien-1-one), C₄S₂ (1,2,3-Butatriene-1,4-dithione), and C₃S (3-Thioxo-1,2-propadienylidene) – Preparation and Spectroscopic Properties**

C₄OS (**8**) is prepared by matrix photolysis and by flash pyrolysis of the precursor molecule **4**, C₄S₂ (**12**) by matrix photolysis of **10**, **11**, and **13**. Upon irradiation both **8** and **12** are split reversibly into C₃S (**9**) and CO or CS. The IR and UV/Vis

spectra of C₄OS (**8**), C₃S (**9**), and C₄S₂ (**12**) are reported. Quantumchemical calculations have been performed for the structures, harmonic vibrational frequencies, singlet-triplet gaps, and electronic transition energies of **8** and **12**.

C₄O₂ (**2**)^{2,3)}, das erste experimentell nachgewiesene Dioxid des Kohlenstoffs mit einer geraden C-Zahl, läßt sich durch Bestrahlung von 3,5-Bisdiazocyclopentan-1,2,4-trion (**1**) in einer Edelgasmatrix bei 12 K herstellen. Gelänge es, ein oder zwei Sauerstoffatome im Vorläufer-Molekül **1** durch Schwefel zu ersetzen (Ausbildung der 1,2,3-Thiadiazol-Derivate **4–7**), könnten diese nach thermisch oder photochemisch induzierter Abspaltung von Stickstoff und Kohlenmonoxid die beiden anderen Vertreter der C₄-Familie, nämlich C₄OS (**8**) und C₄S₂ (**12**) liefern. Von diesen Spezies ist bisher lediglich ihre Existenzfähigkeit in der Gasphase durch Neutronsations-Reionisations-Massenspektroskopie bewiesen^{4,5)}.



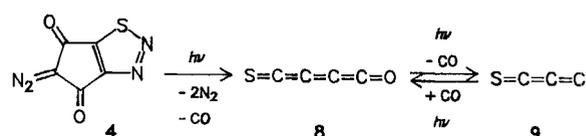
Tatsächlich läßt sich aus der Umsetzung von **1** mit Lawesson-Reagenz nur ein einziges Thiadiazol isolieren, das nach NMR-spektroskopischer Analyse Struktur **4** hat. Möglicherweise ist es der ungünstige zentrale Cyclopentadienon-Ring in **6** oder **7**, der den doppelten Sauerstoff-Schwefel-Austausch verhindert oder **6** bzw. **7** so reaktiv macht, daß diese Verbindungen nicht isoliert werden können.

Darstellung und Identifizierung von C₄OS (8**) und C₃S (**9**)**

Wird der matrixisolierte Vorläufer **4** mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (254 nm) bestrahlt, so läßt sich IR-spektroskopisch neben dem Entstehen von CO die Bildung einer neuen Verbindung mit einer sehr starken Bande bei 2046 und schwächeren Absorptionen bei 1533 und 726 cm⁻¹ nachweisen. Zu ihr gehört eine schwache UV-Bande bei 378 nm. Verändert man nach dem vollständigen Umsatz von **4** die Anregungswellenlänge auf 366 nm, so nehmen die genannten IR-Absorptionen und diejenige von CO stark ab, und es entsteht eine neue Spezies mit ebenfalls sehr starken IR-Banden und nun auch sehr intensiven Absorptionen im UV/Vis-Bereich bei 238, 410, 418 und 426 nm.

Durch einen erneuten Wechsel des Anregungslichts auf eine diesen beiden Elektronenanregungsbanden (238 und 410–426 nm) entsprechende Wellenlänge (254 oder 426 nm), wird das CO wieder abgespalten. Abb. 1 zeigt die spektroskopischen Veränderungen bei dieser Reaktion. Wir glauben, daß es sich bei den beiden neuen, photochemisch ineinander überführbaren Verbindungen um C₄OS (**8**) und C₃S (**9**) handelt. Verwirrend hierbei ist, daß bei der Primärbebestrahlung mit 254-nm-Licht die Reaktion bis zur „Endstufe“ C₃S (**9**) abläuft und C₄OS (**8**) erst nach dem Wiedereinfang (366 nm) von CO nachweisbar wird.

Die beobachtete photochemische reversible CO-Abspaltung ist offenbar typisch für matrixisolierte Kohlendioxide



und -sulfidoxide. Dieselbe Readdition von CO ist nämlich auch bei den Paaren $C_7O_2 \rightleftharpoons C_6O + CO$ ¹⁾ und $C_5OS \rightleftharpoons C_4S + CO$ ⁶⁾ zu beobachten. Zudem haben wir inzwischen – in Ergänzung zu früheren Befunden^{2,9)} – festgestellt, daß das Wiedereinfangen von CO auch in den Systemen $C_5O_2 \rightleftharpoons C_4O + CO$ und $C_4O_2(2) \rightleftharpoons C_3O(3) + CO$ möglich ist. Im Falle von C_5O_2 (Hinreaktion: 185 oder 230 nm) verläuft die Rückreaktion bei Verwendung von Licht von Wellenlängen zwischen 250 und 420 nm praktisch quantitativ, im Photogleichgewicht $C_4O_2(2) \rightleftharpoons C_3O(3) + CO$ (Hinreaktion: > 300 nm) ist mit 254- oder 272-nm-Licht lediglich eine partielle Rekombination von C_3O und CO zu bewirken.

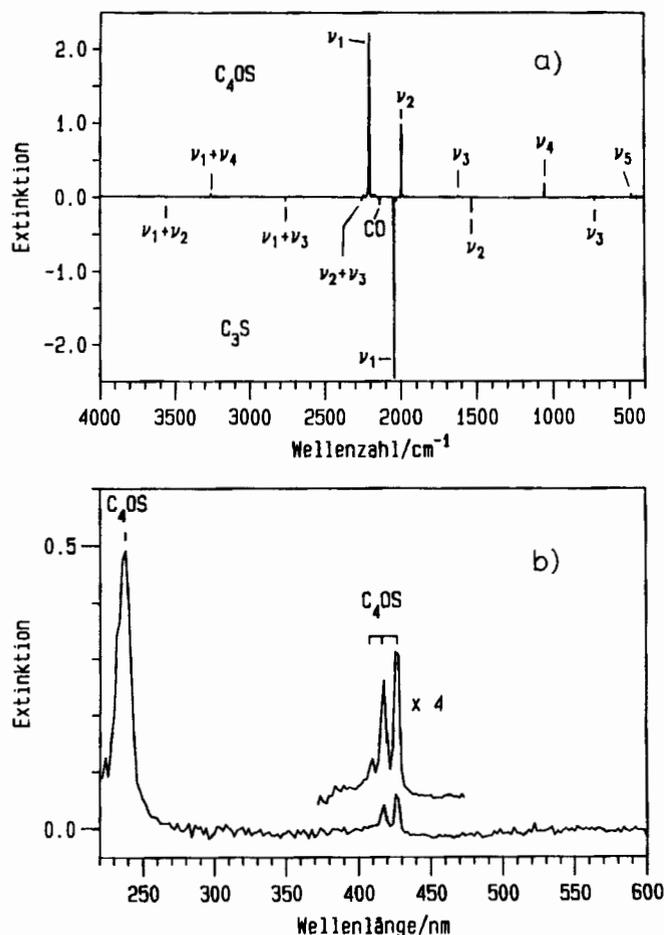


Abb. 1. a) IR-Differenzspektrum (Ar-Matrix, 12 K) der Photoreaktion (254 nm) $C_4OS \rightarrow C_3S + CO$; Banden nach oben: C_4OS , Banden nach unten: $C_3S + CO$. – b) UV/Vis-Differenzspektrum (Ar-Matrix, 12 K) der Photoreaktion (426 nm) $C_4OS \rightarrow C_3S + CO$; Banden nach oben: C_4OS (die nach unten zu erwartende Absorption für C_3S ist in diesem Spektrum für eine Beobachtung zu schwach)

Die beobachteten IR-Spektren entsprechen der Erwartung. Die Zuordnung der beobachteten Banden ergibt sich aus dem Vergleich mit den nach dem semiempirischen MNDO-Verfahren für **8** und **9** berechneten Grundschwingungen (**8**: CI-Triplett). Demnach sind die für C_3S (**9**) beobachteten Banden (Tab. 1) bei 2046, 1533 und 726 cm^{-1} den drei IR-aktiven Streckschwingungen (Σ) zuzuordnen. Die restlichen, schwachen Absorptionen oberhalb 2100

Tab. 1. Experimentelle IR-Banden (Argon-Matrix, 12 K) und berechnete Grundschwingungen (MNDO) [cm^{-1}] von C_3S (**9**); rel. integrierte Intensitäten (%) in Klammern

	9 (exp.)		9 (ber.)	
$\nu_1 + \nu_2$	3565.9	(1.1)		
$2\nu_2$	3058.2	(0.7)		
$\nu_1 + \nu_3$	2766.0	(3.1)		
$\nu_2 + \nu_3$	2255.9	(2.6)		
ν_1	Σ 2046.2	(100.0)	2241	(100.0)
ν_2	Σ 1533.2	(10.1)	1741	(0.1)
ν_3	Σ 725.6	(0.9)	840	(0.2)
ν_4	Π		639	(0.4)
ν_5	Π		251	(0.2)

Tab. 2. Experimentelle IR-Banden (Argon-Matrix, 12 K) und berechnete Grundschwingungen (MNDO) [cm^{-1}] von C_4OS (**8**); rel. integrierte Intensitäten (%) in Klammern

	8 (exp.)		8 (ber.)	
$\nu_1 + \nu_3$	3826.2	(0.4)		
$\nu_2 + \nu_3$	3610.7	(0.5)		
$\nu_1 + \nu_4$	3259.2	(1.7)		
$\nu_1 + \nu_5$	2686.0	(<0.1)		
$\nu_3 + \nu_4$	2680.7	(<0.1)		
ν_1	Σ 2209.6	(100.0)	2522	(100.0)
ν_2	Σ 1998.5	(22.3)	2277	(2.0)
ν_3	Σ 1625.3	(0.4)	1868	(7.0)
ν_4	Σ 1055.9	(4.5)	1236	(2.0)
$2\nu_5$	963.3	(0.2)		
ν_6	Π		626	(0.4)
ν_5	Σ 486.0	(1.7)	598	(0.3)
ν_7	Π 428.1	(0.6)	553	(0.4)
ν_8	Π		325	(<0.1)
ν_9	Π		115	(0.1)

cm^{-1} rühren von drei Kombinationsschwingungen und einem Oberton her. Die beiden zu erwartenden IR-aktiven Knickschwingungen (Π) werden nicht beobachtet. Sie sind entweder zu schwach oder liegen im nicht vermessenen fernen IR-Bereich. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß C_3S (**9**) 1987 anhand einiger Linien seines Mikrowellenspektrums zuerst im interstellaren Raum⁷⁾ und erst danach auch im Labor⁸⁾ nachgewiesen wurde.

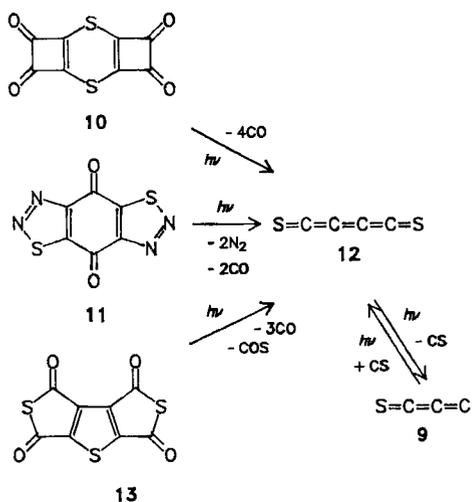
Auch für C_4OS sind alle fünf IR-aktiven Streckschwingungen im Spektrum zu beobachten (Tab. 2). Die tiefste, sehr schwache Absorption bei 428 cm^{-1} dürfte einer der vier ebenfalls IR-aktiven Deformationsschwingungen (ν_7) zuzuordnen sein, während die restlichen offenbar zu schwach oder zu langwellig sind, um beobachtet werden zu können.

Die Hochvakuum-Blitzspyrolyse von Vorläufer **4** (850°C , Quarzrohr, Innendurchmesser 0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm) verläuft weit weniger einheitlich als die Photolyse. Laut IR-spektroskopischer Analyse der Produkte, die direkt nach Verlassen der heißen Zone mit einem hohen Überschuß an Argon auf einem 12 K kalten CsI-Fenster ausgefroren wurden, entstehen dabei in geringen Mengen C_4OS (**8**) und C_3S (**9**) nebst einer Vielzahl anderer Kohlenoxide und -sulfide (C_5O_2 ⁹⁾, C_5OS ⁶⁾, C_3O_2 , C_3OS ¹⁰⁾, C_3S_2 , CS_2 , CS und CO). Die überraschende Bildung von C_3S_2 – der Vorläufer besitzt nur ein Schwefelatom – ist druckabhängig. Bei Pyrolyseversuchen mit niedrigerem Druck (geringere

Verdampfungstemperatur des Vorläufers **4**) entsteht C_3S_2 in weit kleineren Mengen, dafür umso mehr C_3S (**9**). Das heißt, offenbar wird C_3S_2 über eine intermolekulare Reaktion, wahrscheinlich aus C_3S (**9**) und S-Atomen, gebildet.

Darstellung und Identifizierung von C_4S_2 (**12**)

Da die zweifachen Thiadiazole **6** und **7** – die „idealen“ Vorläufermoleküle für C_4S_2 (**12**) – nicht zugänglich waren, haben wir nach anderen Synthesemöglichkeiten gesucht und sind bei der Matrixphotolyse der Verbindungen **10**¹¹⁾, **11**⁶⁾ und **13**⁶⁾ fündig geworden. Das Hauptprodukt der Bestrahlung von **10** und **11** mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) ist C_3OS (**14**). Zusätzlich sind jedoch noch die IR-Banden von C_3S (**9**) und Absorptionen bei 1872, 898 und 844 cm^{-1} zu registrieren, die wir C_4S_2 (**12**) zuordnen. Beim anschließenden Wechsel der Anregungsstrahlung auf Wellenlängen > 310 nm nehmen die C_3S -Banden vollständig ab und diejenigen von **12** stark zu, und bei nochmaligem Wechsel auf 254 nm stellt sich das ursprüngliche Intensitätsverhältnis wieder ein. Offenbar kommt es – wie bei C_4OS (**8**) – zur Einstellung eines wellenlängenabhängigen Photogleichgewichts zwischen C_4S_2 (**12**) einerseits und C_3S (**9**) und CS andererseits. Die Bildung von CS läßt dabei sich allerdings nicht direkt IR-spektroskopisch nachweisen, da seine Bande bei 1275 cm^{-1} von einer sehr intensiven C_3OS -Bande überlagert wird. Im UV/Vis-Bereich zeigt **12** eine intensive Absorption bei 272 nm und eine etwas schwächere bei 514 nm, die sich durch eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur auszeichnet.



Die spektroskopischen Veränderungen im IR- und UV/Vis-Bereich bei der lang- und kurzwelligen Bestrahlung von **10** und **11** sind als Differenzspektren in Abb. 2 dargestellt. Das IR-Spektrum von C_4S_2 (**12**) entspricht in Bandenanzahl und -lage der Erwartung. Tab. 3 enthält eine Gegenüberstellung der experimentellen Daten und den nach MNDO berechneten Grundschwingungen (CI-Triplett). Nur zwei der fünf Streckschwingungen sind IR-aktiv (ν_4 und ν_5 , Σ_u). Sie werden bei 1872 und 898 cm^{-1} beobachtet. Rückschlüsse auf die Lage der IR-inaktiven Streckschwingungen der

Rasse Σ_g (ν_1, ν_2, ν_3) ergeben sich aus beobachteten Kombinationsbanden. Unklar ist der Ursprung einer schwachen Bande bei 844 cm^{-1} . Sie läßt sich keiner Grundschwingung zuordnen, sondern rührt wahrscheinlich von einer Kombinationschwingung, z. B. ν_8 (Π_u) + ν_3 (Σ_g), her. Keine der beiden IR-aktiven Knickschwingungen der Rasse Π_u (ν_8 und ν_9) kann aufgrund ihrer geringen Intensität oder niederfrequenten Lage direkt beobachtet werden.

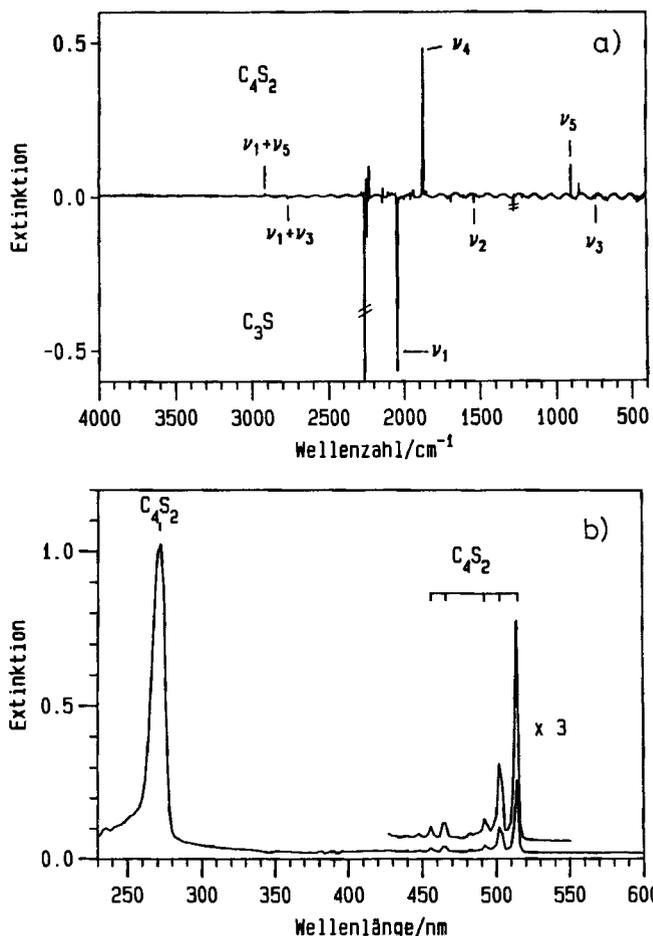


Abb. 2. a) IR-Differenzspektren (Ar-Matrix, 12 K) der Photoreaktion ($\lambda \geq 395$ nm) $C_3S + CS \rightarrow C_4S_2$; Banden nach oben: C_4S_2 , Banden nach unten: C_3S (bezüglich der zu erwartenden Absorption für CS siehe Text; die durchgestrichenen Banden rühren von nicht kompensiertem C_3OS her). – b) UV/Vis-Differenzspektren (Ar-Matrix, 12 K) der Photoreaktion ($\lambda = 366$ nm) $C_3S + CS \rightarrow C_4S_2$; Banden nach oben: C_4S_2 (bezüglich der zu erwartenden Absorptionen für C_3S und CS vgl. Legende zu Abb. 1, b)

Aufgrund seiner IR- und UV/Vis-Absorptionen lassen sich C_4S_2 (**12**) und C_3S (**9**) auch als Nebenprodukte der Matrixphotolyse von Thiophen-Derivat **13**⁶⁾ nachweisen.

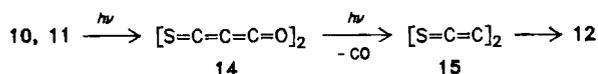
Die Bildung von **12** und **9** aus den Molekülen **10** und **11** war für uns sehr überraschend, da beide Startverbindungen, eigentlich ausgesprochen gute Quellen zur photochemischen und thermischen Erzeugung von C_3OS (**14**) sind. Wir vermuten deshalb, daß **9** und **12** über C_3OS (**14**) via C_2S (**15**) entstehen. Hierzu ist aber anzumerken, daß bei der Bestrahlung von monomerem, matrixisoliertem **14** keine meßbaren

Tab. 3. Experimentelle IR-Banden (Argon-Matrix, 12 K) und berechnete Grundschnwingungen (MNDO) [cm^{-1}] von C_4S_2 (**12**); integrierte rel. Intensitäten (%) in Klammern; ia: IR-inaktiv

		12 (exp.)		12 (ber.)	
$\nu_2 + \nu_4$		3259.2	(0.5)		
$\nu_1 + \nu_5$		2918.3	(1.0)		
		2861.5	(0.4)		
$\nu_3 + \nu_4$		2294.8	(0.6)		
$\nu_2 + \nu_5$		2280.5	(0.7)		
ν_1	Σ_g	(2021) ^{a)}		2246	ia
ν_4	Σ_u	1872.1	(100.0)	2081	(100.0)
ν_2	Σ_g	(1382) ^{a)}		1644	ia
ν_5	Σ_u	897.7	(11.7)	1047	(11.7)
		843.7	(5.6)		
ν_6	Π_g			639	ia
ν_8	Π_u			519	(<0.1)
ν_3	Σ_g	(423) ^{a)}		509	ia
ν_7	Π_g			298	ia
ν_9	Π_u			96	(<0.1)

^{a)} Aus Kombinationsbanden ermittelt.

Mengen an **15** und CO nachzuweisen sind, obwohl – wie bei anderen Kohlenulfidoxiden – diese Reaktion ablaufen sollte. Wahrscheinlich liegt das Photogleichgewicht $\text{C}_3\text{OS} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{S} + \text{CO}$ im Falle von monomerem C_3OS (**14**) ganz auf dessen Seite. Bei der Matrixphotolyse von **10** und **11** wird im Argonkäfig aber immer ein Paar von zwei C_3OS -Molekülen gebildet, was auch an den verbreiterten und aufgespaltenen IR-Banden von **14** abzulesen ist. Ein unter diesen Bedingungen gebildetes C_2S -Molekül kann mit dem zweiten C_3OS zu C_4S_2 und CO reagieren, oder – falls das zweite C_3OS -Molekül schneller in C_2S und CO gespalten wird – mit dem im gleichen Käfig festgehaltenen C_2S zu C_4S_2 dimerisieren. Letzteres bildet dann das bereits diskutierte Photogleichgewicht $\text{12} \rightleftharpoons \text{9} + \text{CS}$ aus.



Diskussion der UV/Vis-Spektren

Die für C_4OS (**8**) und C_4S_2 (**12**) gemessenen UV/Vis-Absorptionen fügen sich nahtlos in die Reihe der in Tab. 4 aufgeführten Absorptionsmaxima der anderen Kohlenoxide und -sulfide ein. Unabhängig von der Problematik der Grundzustandsmultiplizitäten (geradzahlig: Singulett konkurriert mit Triplett, ungeradzahlig: Singulett) zeigen sie alle eine kurz- und eine langwellige Absorption. Die Verlängerung des kumulierten Systems oder der Ersatz eines Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom bewirkt eine bathochrome Verschiebung beider Banden. Die geradzahlig unterscheidet sich von den ungeradzahlig Vertretern lediglich in den relativen Intensitäten der kurz- und langwelligen Absorptionen. Bei den ungeradzahlig Spezies ist das kurzwellige Maximum um mehr als drei Größenordnungen intensiver als das langwellige, so daß man von einem erlaubten und einem verbotenen Übergang sprechen kann. Bei den geradzahlig Oxiden und Sulfiden sind die Intensitäten der kurzwelligen Absorptionen nur noch um den Faktor 2–4 größer und beide Banden ziemlich stark. In

diesen Verbindungen scheinen demnach beide Übergänge symmetriecorrespondent zu sein.

Tab. 4. UV/Vis-Absorptionen von Kohlendioxiden, -sulfidoxiden und -disulfiden

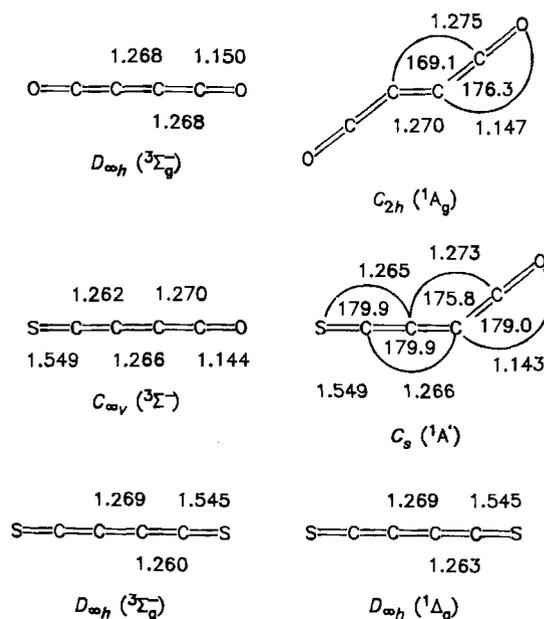
	intensiv	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	schwach
C_2S_2 ^{a)12)}	< 220		392
C_3O_2 ^{b)13)}	178		265
C_3OS ^{c)14)}	220		376
C_3S_2 ^{c)15)}	264		482
C_4O_2 ^{a)2)}	212		340
C_4OS ^{a)}	238		426
C_4S_2 ^{a)}	272		514
C_5O_2 ^{d)9)}	231		436
C_5OS ^{c)6)}	262		546
C_5S_2 ^{c)15)}	320		662

^{a)} Argon-Matrix, 12 K. – ^{b)} Gasphase. – ^{c)} CDCl_3 , Raumtemp. – ^{d)} Isopropylcyclohexan, Raumtemp.

Quantenchemische Berechnungen

Die Gleichgewichtsstrukturen der Verbindungen **8** und **12** wurden auf Ab-initio-3-21G*-Niveau sowohl im tiefsten Singulett-(RHF) als auch im tiefsten Triplettzustand (UHF) berechnet¹⁶⁾. Zusätzlich wurden die semiempirischen Verfahren MNDO, AM1 und PM3 zu Strukturberechnungen herangezogen. Die lokalisierten stationären Punkte auf den Energiehyperflächen erwiesen sich durch die Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen als Energieminima. Im Triplettzustand sind die Verbindungen **8** und **12**, in Analogie zu C_4O_2 , für alle erwähnten Rechenverfahren linear.

Schema 1. Ab-initio-3-21G*-Strukturen von XC_4Y -Molekülen (X, Y = O, S) im Triplett-(UHF) und im Singulett-Zustand (RHF); Bindungslängen in Å, Winkel in Grad



Während **12** auch im Singulettzustand linear ist, wurde für die dazu homologe Verbindung C_4O_2 schon früher eine zickzack-förmige Singulettstruktur berechnet²⁾, die in Schema 1 der Strukturen zum Vergleich noch einmal aufgeführt wird. Die geringfügigen Abwinkelungen in der Singulettstruktur von **8** auf Ab-initio-Niveau konnten semiempirische Verfahren nicht reproduzieren.

Die Elektronenbilanz der Systeme **8** und **12** führt bei linearer Struktur zu einem zweifach entarteten HOMO, wofür nur zwei Elektronen zur Verfügung stehen. Wie bei C_4O_2 ist auch für **8** und **12** die Frage nach dem elektronischen Charakter des Grundzustandes zu beantworten, wobei Singulett- und Triplettzustand energetisch konkurrieren. Ein einziger Rechenversuch für die Singulett-Triplett-Differenz eines Moleküls ist fragwürdig, denn es ist inzwischen bekannt, daß die einzelnen Rechenverfahren bei verschiedenen Systemen Singulett- und Triplettzustand mit unterschiedlicher Unausgewogenheit beschreiben¹⁷⁾. Diese Situation tritt auch in Tab. 5 zutage, wo die CAS-Entwicklung (complete active space) schrittweise vergrößert wurde. Zur Definition des Orbitalraumes sei auf das MO-Diagramm in Abb. 3 verwiesen.

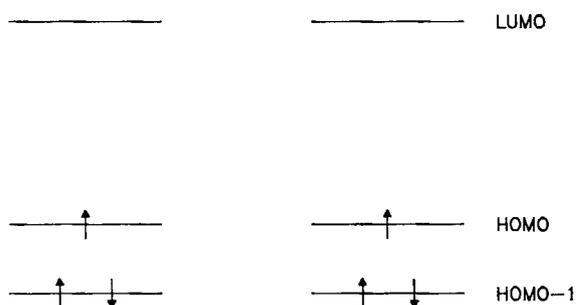


Abb. 3. Molekülorbitaldiagramm für lineare Moleküle des Typs XC_4Y ($X, Y = O, S$)

Die dynamische Elektronenkorrelation konnte mit einer CI-Entwicklung (configuration interaction) aufgrund der Größe der Systeme nur beschränkt durchgeführt werden. Sowohl der Vergleich verschiedener Rechenversuche als auch der Vergleich verschiedener Vertreter der XC_4Y -Familie läßt folgende Schlüsse zu: Der Singulett-Grundzustand ist für C_4O_2 (C_{2h} -Symmetrie) rechnerisch erwiesen. Auch für **8** darf ein Singulett-Grundzustand (C_s -Symmetrie) vermutet werden, während **12** nach den bisherigen Rechnungen einen Triplett-Grundzustand haben dürfte.

Vertikale elektronische Anregungsenergien für die Systeme **8** und **12** wurden mit Hilfe der Ab-initio-IVO-Methode (improved virtual orbitals) berechnet, die in der Literatur in diesem Zusammenhang schon beschrieben ist¹⁵⁾. Testrechnungen haben gezeigt, daß die elektronischen Anregungsenergien der Systeme XC_4Y weder hinsichtlich geringer Abwinkelungen noch des elektronischen Charakters des Zustandes, aus dem angeregt wird (Singulett oder Triplett), besondere Sensibilität zeigen. Aus diesem Grund werden hier nur die jeweils niedrigsten Triplett-Übergänge bei linearer Struktur diskutiert. Für die Erscheinungsformen der elektronischen Übergänge liefert das MO-Diagramm aus

Tab. 5. Mit verschiedenen Ansätzen berechnete Singulett-Triplett-Differenzen (kcal/mol) von XC_4Y -Molekülen ($X, Y = O, S$)

	C_4O_2 ${}^1A_g(C_{2h}) -$ ${}^3\Sigma_g^-(D_{\infty h})$	C_4OS ${}^1A'(C_s) -$ ${}^3\Sigma^-(C_{\infty v})$	C_4S_2 ${}^1\Delta_g(D_{\infty h}) -$ ${}^3\Sigma_g^-(D_{\infty h})$
CAS(2,2) ^{a)}	6.9	7.6	6.2
CAS(6,4)	0.2	-1.2	6.2
CAS(6,6)	2.9	1.9	6.1
RHF ^{b)}	8.8		11.8
RHF-CI(SD)	-1.5		8.3
RHF-CI(SD)+ Davidson- Korrektur	-4.9		
Anzahl der Konfigurationen			
	S	T	S
	T	S	T
	S	T	S
	T	S	T
CAS(2,2)	2	1	2
CAS(6,4)	6	2	6
CAS(6,6)	92	48	92
RHF	1	1	1
RHF-CI(SD)	10011	13062	11308

^{a)} 3-21G*. — ^{b)} 6-31G.

Tab. 6. Berechnete (Ab-initio-IVO-3-21+G*) Wellenlängen [nm] elektronischer Triplettübergänge aus dem ${}^3\Sigma_g^-$ - (bzw. ${}^3\Sigma^-$) Zustand für lineare XC_4Y -Moleküle ($X, Y = O, S$); UV-Absorptionen aus Tab. 4 in Klammern (* kennzeichnet Symmetrie-erlaubte Übergänge)

Anregung	C_4O_2	C_4OS	C_4S_2
HOMO → LUMO	${}^3\Sigma_u^-$ 191 (212) ${}^3\Delta_u$ 232 ${}^3\Sigma_u^+$	${}^3\Sigma^-$ 230 (238) ${}^3\Delta$ 277 ${}^3\Sigma^+$	${}^3\Sigma_u^-$ 275 (272) ${}^3\Delta_u$ 335 ${}^3\Sigma_u^+$
HOMO-1 → HOMO	${}^3\Sigma_u^-$ 262 (340) ${}^3\Delta_u$ 358 ${}^3\Sigma_u^+$	${}^3\Sigma^-$ 316 (426) ${}^3\Delta$ 438 ${}^3\Sigma^+$	${}^3\Sigma_u^-$ 374 (514) ${}^3\Delta_u$ 526 ${}^3\Sigma_u^+$

Abb. 3 einen überzeugenden Hinweis dafür, daß es bei linearen XC_4Y -Systemen einen kurz- (HOMO → LUMO) und einen langwelligen (HOMO-1 → HOMO) Übergang geben muß, die von allen weiteren kurzwelligen Übergängen wie etwa HOMO-1 → LUMO oder HOMO → LUMO+1 deutlich getrennt sind. Von den jeweils drei angeregten Zuständen ${}^3\Delta_u$, ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^3\Sigma_u^-$, die aus einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung resultieren, unterliegt nur letzterer keinem Symmetrieverbot bezüglich des ${}^3\Sigma_g^-$ -Grundzustandes. Die beiden ersten Zustände liegen erfahrungsgemäß dicht beisammen²⁾ und können anhand der IVO-Methode nicht getrennt werden¹⁵⁾. Die berechneten Wellenlängen in Tab. 6 zeigen erwartungsgemäß für die HOMO → LUMO-Übergänge gute Übereinstimmung mit den Meßwerten, während Anregungen aus tiefer liegenden Orbitalen — dies gilt z.B. für den HOMO-1 → HOMO-Übergang — viel zu kurzweilig resultieren. Die hier beschriebene Deutung der UV-Spektren ist stark vereinfacht. Genauere Rechnungen an C_4O_2 mit der MCSCF-

Methode haben nämlich gezeigt, daß eine bessere Zuordnung der elektronischen Übergänge unter Zugrundelegung eines Singulettgrundzustandes (C_{2v} -Symmetrie) möglich ist²⁾.

Experimenteller Teil

7-Diazo-2-thia-3,4-diazabicyclo[3.3.0]hepta-1(5),3-dien-6,8-dion (4): Eine Lösung von 0.487 g (3.0 mmol) 3,5-Bisdiazo-1,2,4-cyclopentantrion²⁾ und 1.2 g (3.0 mmol) 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiadiphosphentan (Lawesson-Reagenz) in 8 ml $CHCl_3$ wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Dünnschichtchromatographie an SiO_2 (CH_2Cl_2) und anschließender Sublimation ($40^\circ C/10^{-3}$ Torr) erhielt man 166 mg (31%) 4 als beigen Feststoff, chmp. $131^\circ C$ (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2150\text{ cm}^{-1}$, 1733, 1698, 1392, 1380, 1346, 1289, 1220. – UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 342 (2.74), 296 (3.59), 282 (3.69), 274 (3.72), 228 (4.14). – ^{13}C -NMR ($[D_6]$ -DMSO): $\delta = 171.6$ (Carbonyl-C), 169.6 (Carbonyl-C), 166.1 (C–N), 157.2 (C–S), 81.1 (Diazo-C).

$C_5N_4O_2S$ (180.0) Ber. C 33.34 N 31.10 Gef. C 33.38 N 31.05

Geräte und Verfahren zur Matrixtechnik: Siehe Lit.⁶⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 128243-42-5 / 4: 135866-28-3 / 8: 131104-95-5 / 9: 83797-23-3 / 10: 70591-76-1 / 11: 135774-41-3 / 12: 122293-58-7 / 13: 6579-04-0 / Lawesson-Reagenz: 19172-47-5

¹⁾ 7. Mitteilung: G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

- ²⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **102** (1990) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 905.
³⁾ D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 908.
⁴⁾ D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1803.
⁵⁾ D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 48.
⁶⁾ G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2613; voranstehend.
⁷⁾ N. Kaifu, H. Suzuki, M. Ohishi, T. Miyaji, S.-I. Ishikawa, T. Kasuga, M. Morimoto, *Astrophys. J.* **317** (1987) L111.
⁸⁾ S. Yamamoto, S. Saito, N. Kaifu, H. Suzuki, M. Ohishi, *Astrophys. J.* **317** (1987) L119.
⁹⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **100** (1988) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 566.
¹⁰⁾ M. Winnewisser, J. J. Christiansen, *Chem. Phys. Lett.* **37** (1976) 270.
¹¹⁾ H. Bock, R. Dammel, D. Jaculi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7844. Wir danken Dr. R. Wilmes für eine Substanzprobe von **10**.
¹²⁾ G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1464.
¹³⁾ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Teil C1, S. 88, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
¹⁴⁾ Eigene Messung, unveröffentlicht.
¹⁵⁾ G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1753.
¹⁶⁾ M. Peterson, R. Poirier, Programm MONSTERGAUSS, Toronto 1989; 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; H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 5794; Programm MOLEKEL.
¹⁷⁾ R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **25** (1991) 59.

[271/91]