Kapitel 11

Spektroskopische Untersuchungen am 5-Thioxopentatetraen-1-on

Das letzte der in Kapitel 1 formulierten Ziele der vorliegenden Dissertation war die Aufzeichnung und Analyse des Rotationsspektrums von 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on OC_5S im Millimeterwellen-Bereich, um Struktur und Dynamik dieses Moleküls weiter zu erhellen. Hierzu sollten einerseits Rotationskonstanten einer Reihe von Isotopomeren in ihrem jeweiligen Schwingungsgrundzustand bestimmt werden, um Rückschlüsse auf die Kernabstände zu ziehen, und andererseits die Vibrationssatelliten vor allem des Hauptisotopomers untersucht werden, um Aussagen über die Termschemata der niedrigliegenden (Knick-)Schwingungen zu treffen.

Nach einer kurzen Beschreibung der bislang einzigen Arbeit über das Infrarot-Spektrum von 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on sollen in diesem Kapitel die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure dargestellt und danach die zur Aufzeichnung des Spektrums durchgeführten Experimente besprochen werden.

11.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Die Existenzfähigkeit von 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S in der Gasphase konnte erst 1990 durch Sülzle und Schwarz zumindest indirekt mittels Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie nachgewiesen werden [1], Struktur und Dynamik dieses Moleküls blieben jedoch weiter im Dunkeln.

11.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am 5-Thioxopentatetraen-1-on

Bereits kurz nach den Arbeiten von Sülzle und Schwarz gelang es jedoch Maier, Schrot und Reisenauer, OC_5S durch Gasphasenpyrolyse zu synthetisieren und in einer Argon-Matrix bei 10 K zu stabilisieren [2, 3]: Im anschließend aufgenommenen niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum der Pyrolseprodukte konnten neben teilweise sehr intensiven Banden von CO, CO_2, OCS, OC_3S, CS_2, SC_3S und SC_5S auch einige unbekannte Banden identifiziert werden, die durch Vergleich mit semiempirischen Rechnungen dem gesuchten OC_5S zugeordnet werden konnten. Sämtliche experimentellen Bandenlagen sind in Tabelle 11.1 aufgeführt. Zum Vergleich sind dort auch theoretische Bandenlagen angegeben, die vom Autor der vorliegenden Dissertation auf BLYP/cc-pVTZ -Niveau berechnet wurden und noch merklich besser mit den experimentellen Bandenlagen übereinstimmen als die semiempirisch berechneten. Übrigens resultieren beide

Tabelle 11.1 Bandenlagen der Fundamentalbanden von OC_5S aus Experiment ([2]) und Dichtefunktionaltheorie (diese Arbeit).

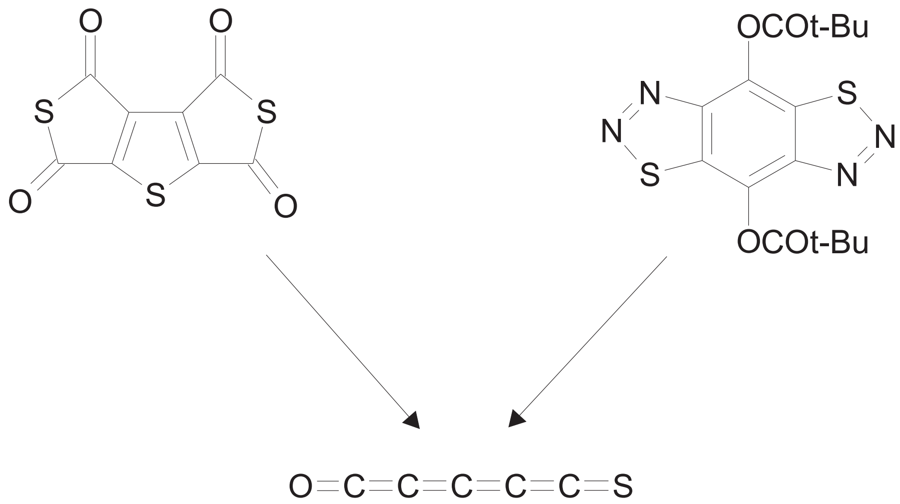
Index	Symmetrie	Experiment	BLYP/cc-pVTZ
ν_1	Σ^+	$2\,227.0\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2\,254.8\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_2	Σ^+	$2\,137.8\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2\,154.6\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_3	Σ^+	$1\,880.8\,\mathrm{cm}^{-1}$	$1\,877.2\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_4	Σ^+	$1\,448.3\,\mathrm{cm}^{-1}$	$1\,428.6\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_5	Σ^+	$945.5\,\mathrm{cm}^{-1}$	$920.9\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_6	Σ^+	$463\,\mathrm{cm}^{-1}$ *	$454.0\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_7	Π		$514.0\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_8	Π		$488.8\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_9	Π		$420.4\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_{10}	Π		$160.7\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_{11}	Π		$58.5\,\mathrm{cm}^{-1}$

* Aus Kombinationsbanden abgeschätzt. Siehe Text.

Rechnungen übereinstimmend in einer linearen Gleichgewichtsgeometrie. Wie Tabelle 11.1 zu entnehmen, konnten im niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum sämtliche Streckschwingungen mit Ausnahme der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_6 identifiziert werden. Für letztere konnte jedoch ein zuverlässiger Termwert aus einer Reihe von Kombinationsbanden abgeleitet werden, so daß zumindest die innere Dynamik der Streckschwingungen ansatzweise charakterisiert werden konnte. Demhingegen standen weiterhin keinerlei Informationen über die Knickschwingungen und insbesondere über potentiell quasilineares Verhalten des Moleküls zur Verfügung.

11.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

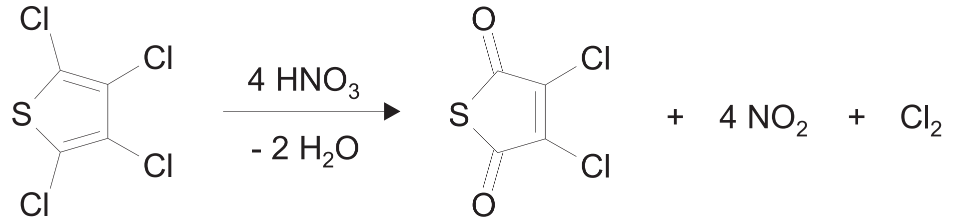
Von den potentiellen Pyrolysevorläufern für 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S, die von MAIER *et al.* untersucht wurden [2,3], erwiesen sich vor allem zwei als geeignet:



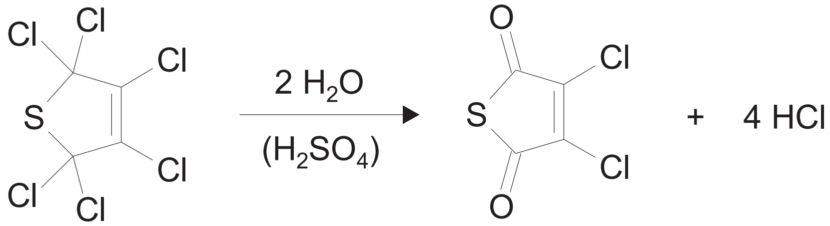
Da zu vermuten stand, daß das Rotationsspektrum dieses Moleküls analog den a-Typ-Rotationsspektren der bereits behandelten kovalenten Fulminate nur in einem Flußsystem aufgezeichnet werden kann, wurde schließlich dem Dithioanhydrid der Thiophentetracarbonsäure der Vorzug gegeben, denn diese Substanz sollte sich sehr viel leichter in den hierzu erforderlichen Mengen darstellen lassen als das Hydrochinon-Derivat.

11.2.1 Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure

Zur Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure, einer Schlüsselverbindung auf dem Weg zur Synthese des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure, wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt: Zum einen wurde die Verbindung nach Scherer und Kluge [4] durch die Oxidation von Tetrachlorthiophen mit rauchender Salpetersäure dargestellt:

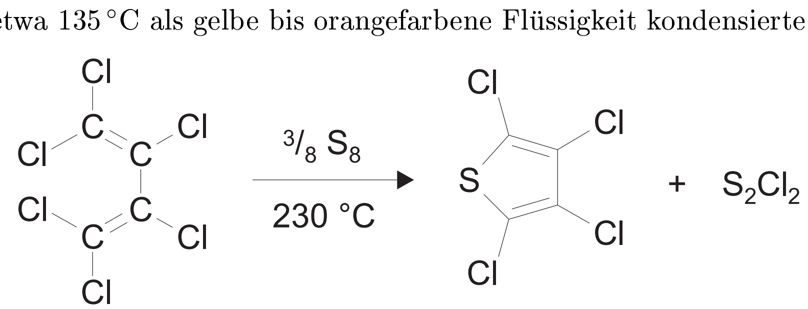


zum anderen nach Scharf und Wittig [5] durch die Hydrolyse von 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen mit Schwefelsäure:



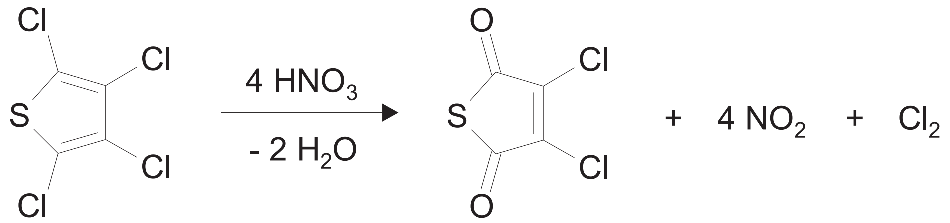
Für den erstgenannten Weg wurde die Ausgangssubstanz Tetrachlorthiophen teilweise kommerziell erworben, teilweise durch Umsetzung von Hexachlor-1,3-butadien mit elementarem Schwefel synthetisiert; für den letztgenannten Weg wurde die Ausgangssubstanz 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen vollständig durch die Chlorierung von Thiophen dargestellt. Im folgenden sollen die einzelnen Syntheseschritte im Detail beschrieben werden.

Die Umsetzung von Hexachlor-1,3-butadien mit elementarem Schwefel wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Geering [6] dergestalt durchgeführt, daß 160.0 g (5.00 mol) Schwefel in einen Dreihalskolben eingewogen und danach 100.0 ml (650 mmol) Hexachlorbuta-1,3-dien zugesetzt wurden. Anschließend wurde der Kolben mit einer 20 cm langen Vigreux-Kolonne und einem Destillationsaufsatz versehen. Der Ansatz wurde nun im Heizpilz zunächst bis zu einer Sumpftemperatur von 215 °C erwärmt, wobei eine deutliche Entwicklung von Dischwefeldichlorid einsetzte, das bei etwa 135 °C als gelbe bis orangefarbene Flüssigkeit kondensierte:



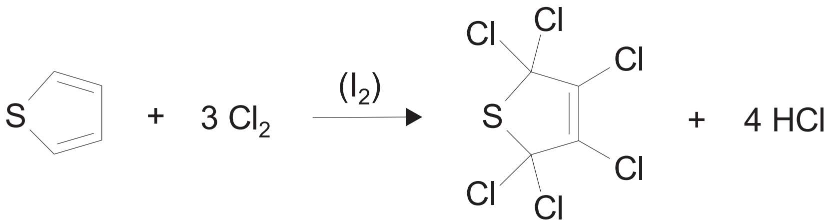
Bei gleichbleibender Heizleistung stieg die Sumpftemperatur innerhalb von etwa 7 h langsam bis auf 245 °C an, gleichzeitig destillierten immer geringere Mengen an Dischwefeldichlorid über, bis die Destillation schließlich zusammenbrach. Der Rückstand wurde über Nacht erkalten gelassen, in einen kleineren Kolben überführt und einer Vakuumdestillation bei rund 15 mbar unterzogen, wobei bei etwa 100 °C ungefähr 35 ml einer schwach gelblich gefärbten Substanz überdestillierten. Die Reinheit der Substanz wurde gaschromatographisch überprüft, und in 39.2 %iger Ausbeute konnten demnach 56.7 g (255 mmol) Tetrachlorthiophen erhalten werden.

Die Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure erfolgte schließlich in einer Reihe von Präparationen, in denen zusätzlich zu dem oben dargestellten Tetrachlorthiophen noch 50.0 g (225 mmol) käuflich erworbenes Tetrachlorthiophen umgesetzt wurden. In Anlehnung an die Vorschrift von SCHERER und KLUGE [4] wurden jeweils 5.0 g Tetrachlorthiophen in einen Rundkolben eingewogen und dieser in ein 85 °C warmes Ölbad abgesenkt. Unter Rühren wurden nun über einen aufgesetzten Rückflußkühler 14.0 ml rauchende Salpetersäure zufließen gelassen.



Nach genau 2 min wurde das Ölbad entfernt, und der Ansatz nach weiteren 30 sec auf 20 g Eis geschüttet. Der entstandene Niederschlag wurde rasch abgesaugt und nochmals mit wenig Eiswasser gewaschen. Die gelbliche, kristalline Substanz wurde in 50 ml Benzol aufgenommen, abgeschiedenes Wasser und unlösliche Verunreinigungen abgetrennt und die benzolische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren konnten schließlich in 61.5 %iger Ausbeute aus allen Präparationen zusammen 53.7 g (295 mmol) des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure erhalten werden, dessen Reinheit gaschromatographisch zu deutlich über 95 % bestimmt wurde.

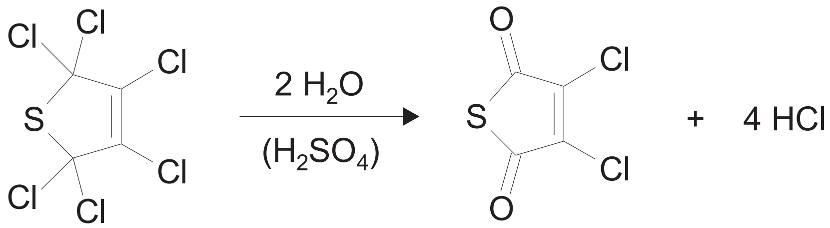
Zur Chlorierung von Thiophen wurden in Anlehnung an die Vorschrift von COONRADT, HARTOUGH und NORRIS [7] 50.0 ml (630 mmol) Thiophen in einen Dreihalskolben gegeben und unter Rühren 3.0 g Jod eingetragen. Die Lösung wurde zunächst über Eis gekühlt, dann im kräftigen Strom Chlor eingeleitet und der Strom schließlich so einreguliert, daß die Sumpftemperatur bei fortgesetztem Kühlen zwischen 40 und 45 °C gehalten werden konnte.



Nach etwa 2.5 h fiel die Sumpftemperatur deutlich ab, gleichzeitig war das entweichende Gas nur noch schwach sauer, enthielt also offenbar nur noch geringe Mengen an Chlorwasserstoff. Daraufhin wurde das Einleiten von Chlor abgebrochen und der Ansatz noch etwa 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 200 ml Diethylether zugesetzt und die erhaltene Lösung nacheinander zweimal mit jeweils 50 ml Eiswasser, zweimal mit jeweils 50 ml einer eiskalten, 5 %igen Lösung von Kaliumcarbonat, zweimal mit jeweils 50 ml einer eiskalten 10 %igen Lösung von Natriumsulfat und nochmals mit 50 ml Eiswasser gewaschen. Schließlich wurde die etherische Lösung über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abtrennen des Trockenmittels wurde zunächst das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende Substanz danach unter Verwendung einer 20 cm langen Vigreux-Kolonne einer Vakuumdestillation bei rund 2.3 mbar unterzogen. Bei einer Temperatur von 83.5 bis 84.5 °C destillierten zunächst 94.5 g einer klaren Flüssigkeit über, bei einer Temperatur von 86.0 bis 89.0 °C nochmals 20.4 g einer klaren Flüssigkeit. Nach ^{13}C-NMR-spektroskopischer und gaschromatographischer Untersuchung bestand die erste Fraktion aus etwa 80 % (260 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen und etwa 20 % (65 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexachlortetrahydrothiophen, die zweite hingegen aus ungefähr gleichen Teilen 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen und 2,2,3,4,5,5-Hexachlortetrahydrothiophen. Zu einem vergleichbaren Ergebnis führte auch eine zweite nach obigem Muster durchgeführte Präparation. Die zweite Fraktion wurde jeweils verworfen, auf eine weitere Reinigung der ersten Fraktion wurde an dieser Stelle verzichtet.

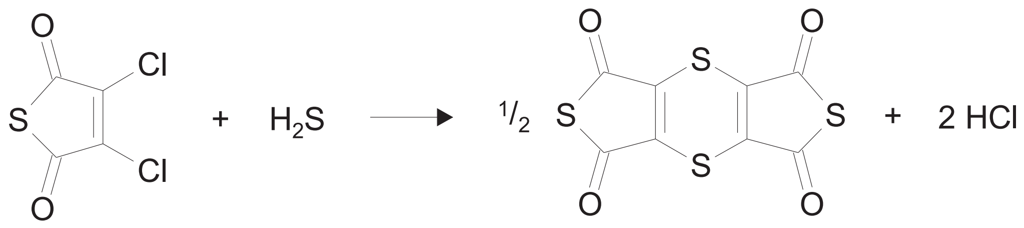
Die Hydrolyse des dargestellten 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophens mit konzentrierter Schwefelsäure in Anlehnung an die Vorschrift von Scharf und Wittig [5] wurde in insgesamt drei Präparationen in unterschiedlichen Ansatzgrößen und nach jeweils geringfügig abweichenden Verfahren durchgeführt. Bei der letzten Präparation wurde so vorgegangen, daß 77.9 g (267 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen in einen Dreihalskolben eingewogen und 150 ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wurden. Die gerührte Mischung wurde zunächst etwa 40 min lang auf einer Temperatur von 40 °C gehalten, wobei eine deutliche Entwicklung von Chlorwasserstoff einsetzte:



Danach wurde die Mischung weiter erwärmt und über etwa 2 h auf einer Temperatur von 60 °C gehalten, schließlich auf unter 10 °C abgekühlt und auf 400 g Eis geschüttet. Der sich bildende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet, wonach 40.4 g Rohprodukt erhalten wurden. Dieses Rohprodukt wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus 60 ml Cyclohexan umkristallisiert, und in 55.6 %iger Ausbeute wurden schließlich 27.2 g (150 mmol) des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure erhalten. Die Gesamtausbeute an Thioanhydrid aus allen drei Präparationen betrug 57.9 g.

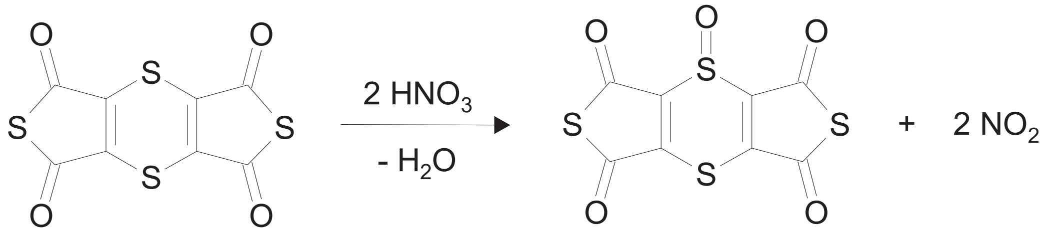
11.2.2 Darstellung des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure

Auch die Präparation des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure wurde im wesentlichen in Anlehnung an die Vorschriften von Scherer und Kluge [4] durchgeführt: Zunächst wurden aus den zusammen 111.6 g (610 mmol) des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure in 46.8 %iger Ausbeute 41.2 g (145 mmol) des Dithioanhydrids der 1,4-Dithiintetracarbonsäure dargestellt. In mehreren Präparationen wurden hierzu jeweils 10.0 g des Edukts in 18.0 ml absolutem Ethanol gelöst über etwa 4 min zum Rückfluß erhitzt. Abweichend von der Vorschrift von Scherer und Kluge, bei welcher der benötigte Schwefelwasserstoff vollständig durch die Alkoholyse eines Teils des Edukts gebildet wird, wurde hier kontinuierlich über eine langgezogene Kapillare ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet.



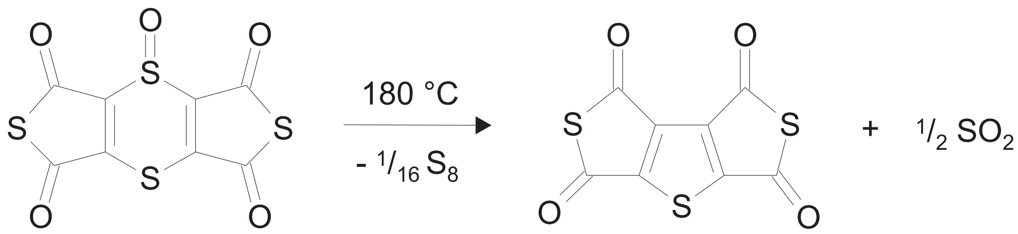
Der Ansatz wurde erkalten gelassen, die gebildeten olivgrünen Kristalle abgesaugt und im Exsikkator mit Phosporpentoxid getrocknet.

Im nächsten Schritt wurden die erhaltenen 41.2 g (145 mmol) des Dithioanhydrids der 1,4-Dithiintetracarbonsäure in mehreren Präparationen in 46.9 %iger Ausbeute zu insgesamt 20.7 g (68.0 mmol) des Dithioanhydrids des 1,4-Dithiintetracarbonsäure-S-oxids oxidiert. Konkret wurden wiederum jeweils 10.0 g des Edukts mit 55.0 ml rauchender Salpetersäure versetzt, über etwa 10 min auf rund 100 °C erwärmt und anschließend auf 100 g Eis geschüttet.



Die ausgefallene, intensiv gelbe Substanz wurde abgesaugt und wieder im Exsikkator mit Phosporpentoxid getrocknet.

Schließlich wurden die 20.7 g (68.0 mmol) des Dithioanhydrids des 1,4-Dithiintetracarbonsäure-S-oxids in 73.5 %iger Ausbeute zu 12.8 g (50.0 mmol) des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure umgesetzt. In zwei Präparationen wurden jeweils 10.0 g des Edukts in 55.0 ml *ortho*-Dichlorbenzol eingetragen und über etwa 10 min zum Sieden erhitzt.



Der Ansatz wurde in 150 ml eiskaltes, absolutes Cyclohexan gegossen, der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit wenig Cyclohexan nachgewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

11.3 Versuche zur Aufzeichnung des MMW-Spektrums von OC_5S

Legt man für 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S die auf BLYP/cc-pVTZ -Niveau berechnete Rotationskonstante von 549.8 MHz entsprechend 0.018 34 cm^{-1} zugrunde, so sollten bei Raumtemperatur die Niveaus um $J = 75$ mit Übergangsfrequenzen um 85 GHz am stärksten populiert sein. Am intensivsten sollten hingegen die Übergänge um $J = 130 \leftarrow 129$ mit Übergangsfrequenzen um 145 GHz sein, bedingt durch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Quadrat der Übergangsfrequenz.

Auf der anderen Seite mußte für OC_5S ein sehr komplexes Rotationsspektrum erwartet werden, das sich nur unter Einbeziehung möglichst niedriger Rotationsübergänge zuverlässig interpretieren und analysieren läßt. Als Kompromiß wurde die Untersuchung des Rotationsspektrums daher im Frequenzbereich um 55 GHz begonnen. Zwar beträgt die Intensität der Übergänge in diesem Bereich nur rund 20 % von derjenigen der intensivsten Übergänge, auf der anderen Seite sind die Rotationsquantenzahlen mit $J \approx 50$ jedoch trotzdem schon vergleichsweise hoch. Auch hier ist wieder vorrangig der „chemische" Aspekt des Experiments zu behandeln, nachdem der „physikalische" Aspekt bereits in Kapitel 4 angesprochen worden ist.

11.3.1 Konzeption des Experiments

Die zur Untersuchung der a-Typ-Rotationsspektren der (Pseudo-)Halogenfulminate im Millimeterwellen-Bereich verwendete Apparatur mußte zur Untersuchung der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure deutlich modifiziert werden, da diese Vorläufersubstanz erst bei wesentlich erhöhten Temperaturen einen hinreichenden Dampfdruck entwickelt. Anstelle des vertikalen Pyrolyserohrs wurde daher oberhalb der Absorptionszelle ein horizontales Pyrolyserohr mit zugeschmolzenem Ende aufgebaut. Das Ende des Pyrolyserohrs wurde mit einem 7 cm langen Röhrenofen erwärmt, um den dort befindlichen Pyrolysevorläufer zu verdampfen. Direkt vor diesem Röhrenofen wurde zur Pyrolyse des verdampften Vorläufers ein zweiter, baugleicher Röhrenofen angeordnet. Durch diese Modifikation mußte zwar eine deutlich längere Wegstrecke zwischen Pyrolyseofen und Absorptionszelle in Kauf genommen werden, in Anbetracht der niedrigen Drücke erschien jedoch eine signifikante Zersetzung von einmal gebildetem OC_5S innerhalb dieser Strecke als recht unwahrscheinlich. Der restliche Aufbau wurde ohne Änderung von der ursprünglichen Apparatur übernommen.

11.3.2 Durchführung der Messungen

Vor der eigentlichen Untersuchung der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure wurde zu Test- und Vergleichszwecken mit der eben beschriebenen Apparatur ein Rotationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S aufgezeichnet. Hierzu wurden einige 100 mg von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien, des üblichen Pyrolysevorläufers, in das Pyrolyserohr eingebracht und mit etwas Quarzwolle fixiert. Bei kalten Öfen wurde die Apparatur zunächst evakuiert, danach wurde der zweite Röhrenofen bei leicht geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System auf eine Temperatur von etwa 500 °C aufgeheizt. Der erste Röhrenofen wurde nun langsam erwärmt, bis bei einer Temperatur von 140 bis 150 °C ein Druck von $1.5 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht werden konnte. Anhand eines vorausberechneten Rotationsübergangs von OC_3S wurde die Pyrolysetemperatur nun auf 480 °C optimiert und das Übersichtsspektrum zunächst zwischen 53.0 und 54.5 GHz aufgezeichnet.

Im nächsten Schritt wurde anstelle von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien eine entsprechende Menge des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure in das gereinigte Pyrolyserohr eingebracht und wie gehabt zunächst der zweite Röhrenofen auf eine Temperatur von diesmal 550 °C aufgeheizt. Der erste Röhrenofen wurde dann zunächst auf etwa 180 °C erwärmt. Die Pyrolysetemperatur wurde nun vorläufig wieder anhand des nunmehr bereits bekannten Rotationsübergangs von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S optimiert, das nach den Anga-

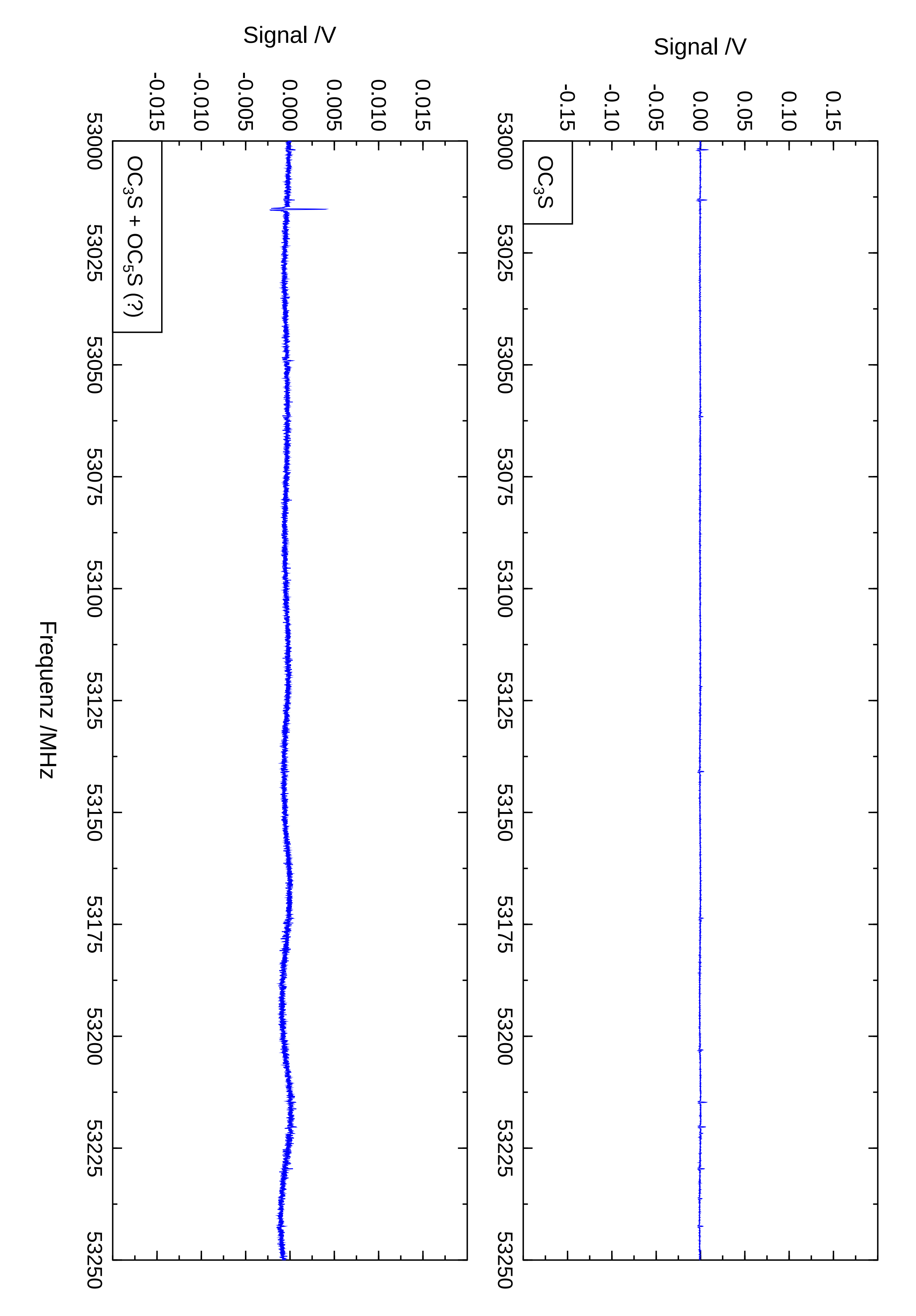


Abbildung 11.1 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.00 und 53.25 GHz.

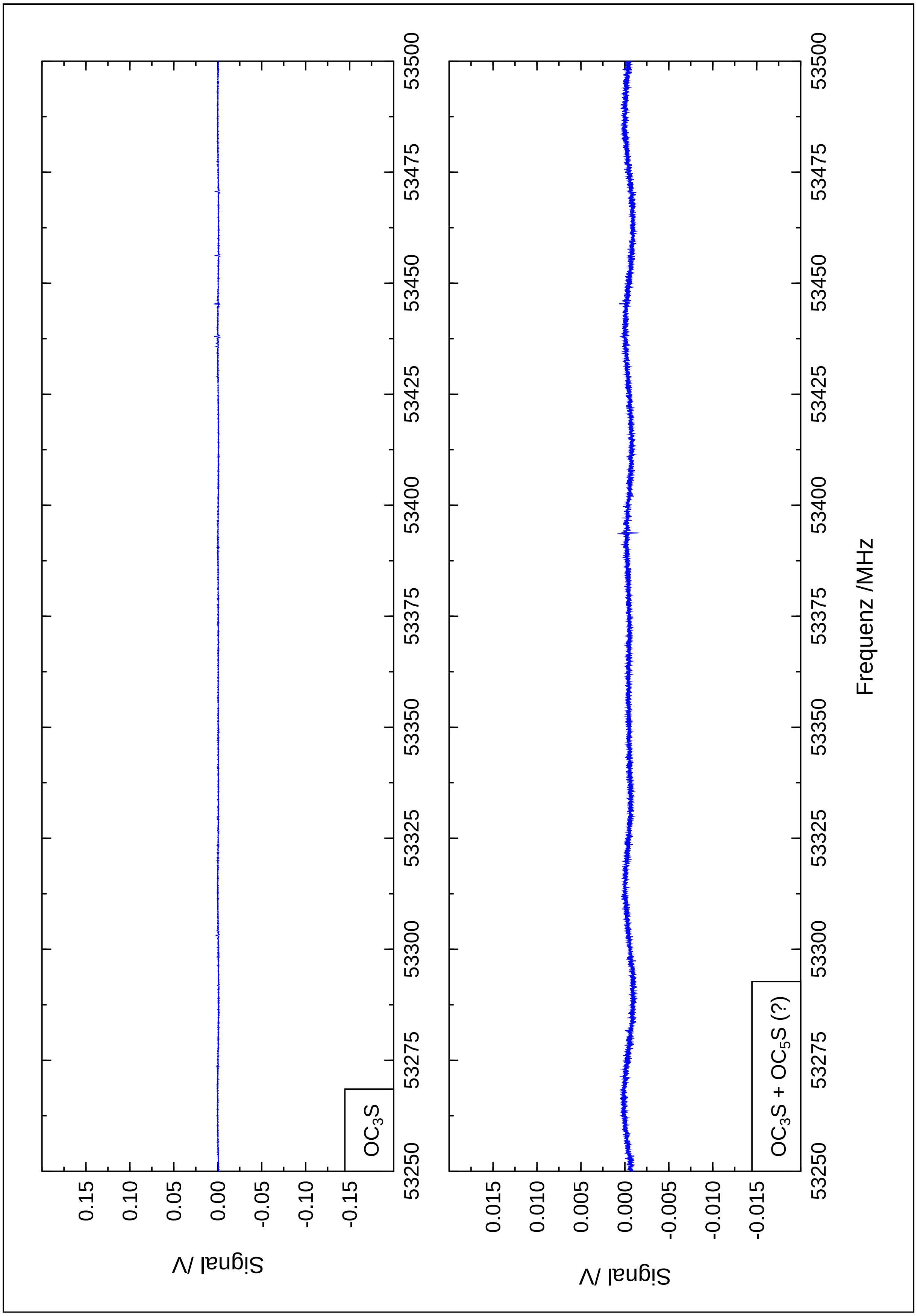


Abbildung 11.2 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.25 und 53.50 GHz.

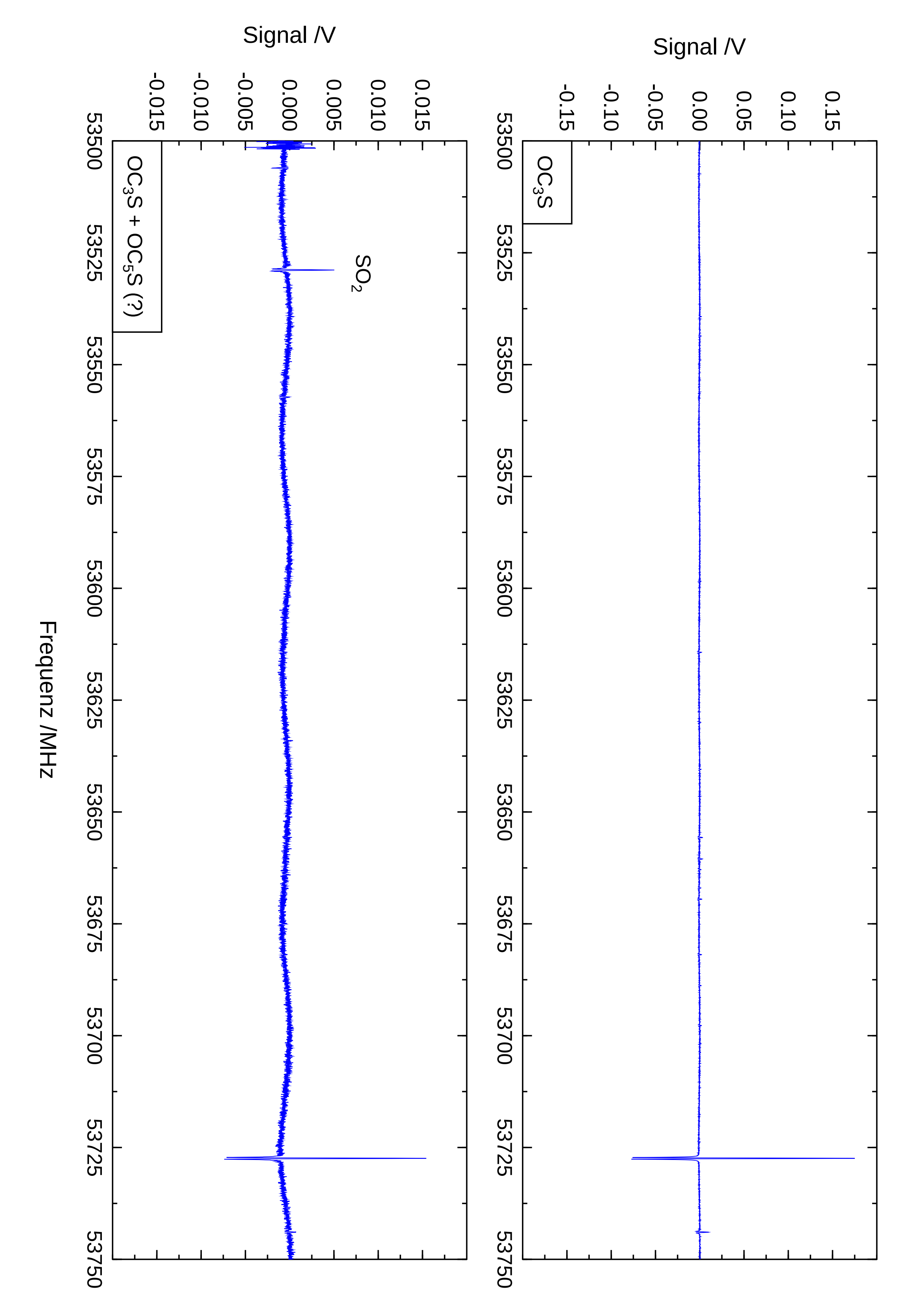


Abbildung 11.3 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.50 und 53.75 GHz.

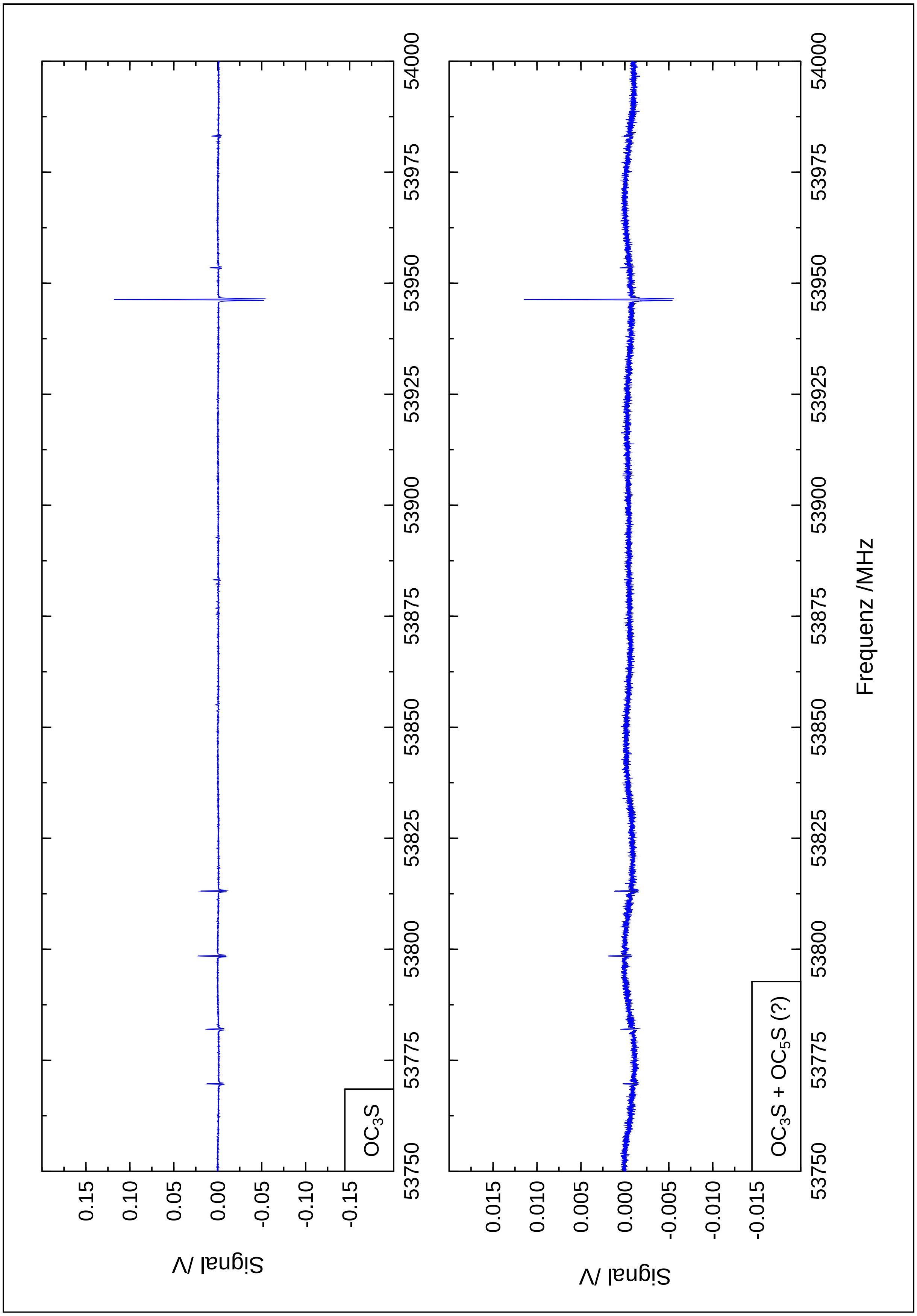


Abbildung 11.4 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.75 und 54.00 GHz.

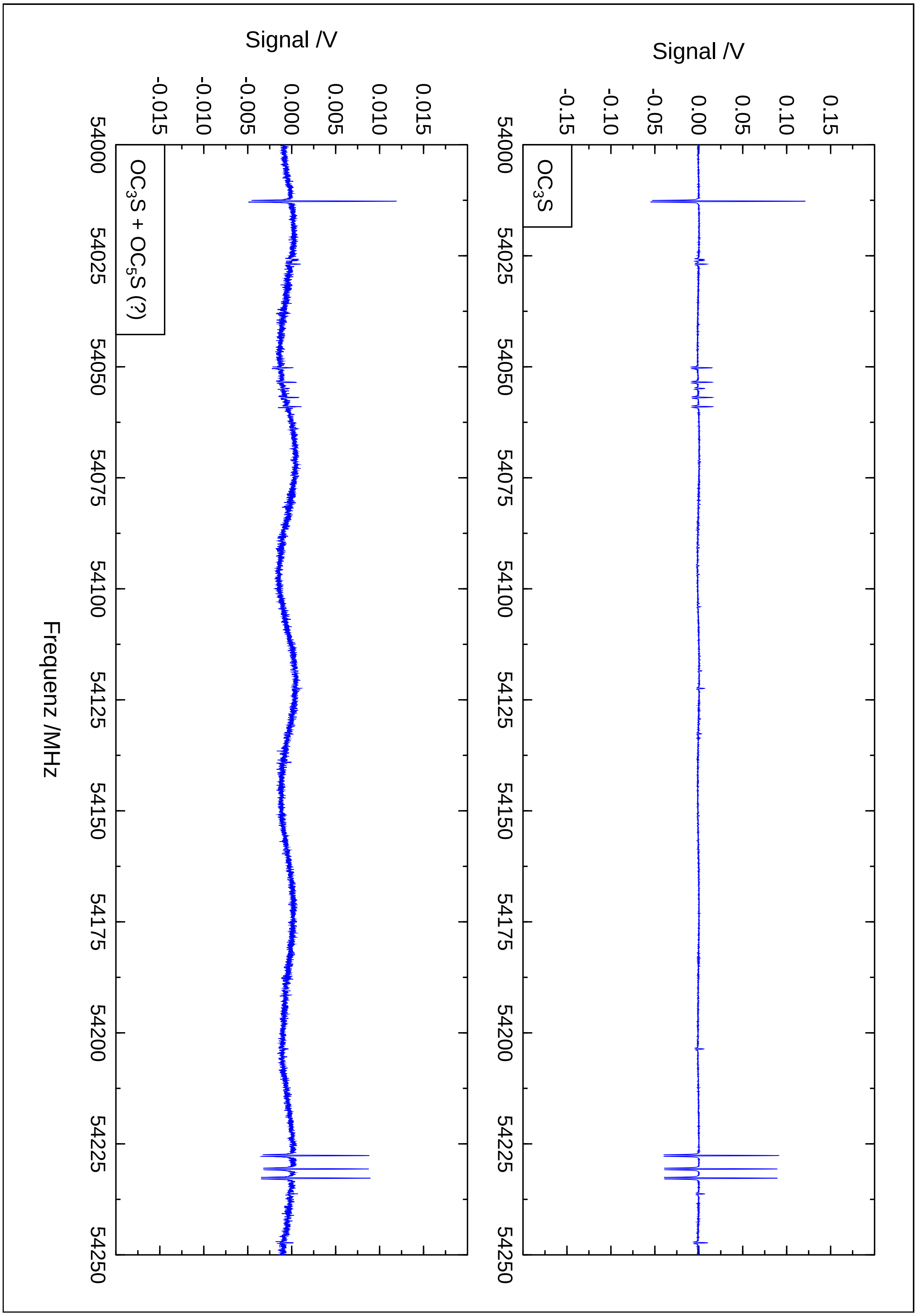


Abbildung 11.5 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 54.00 und 54.25 GHz.

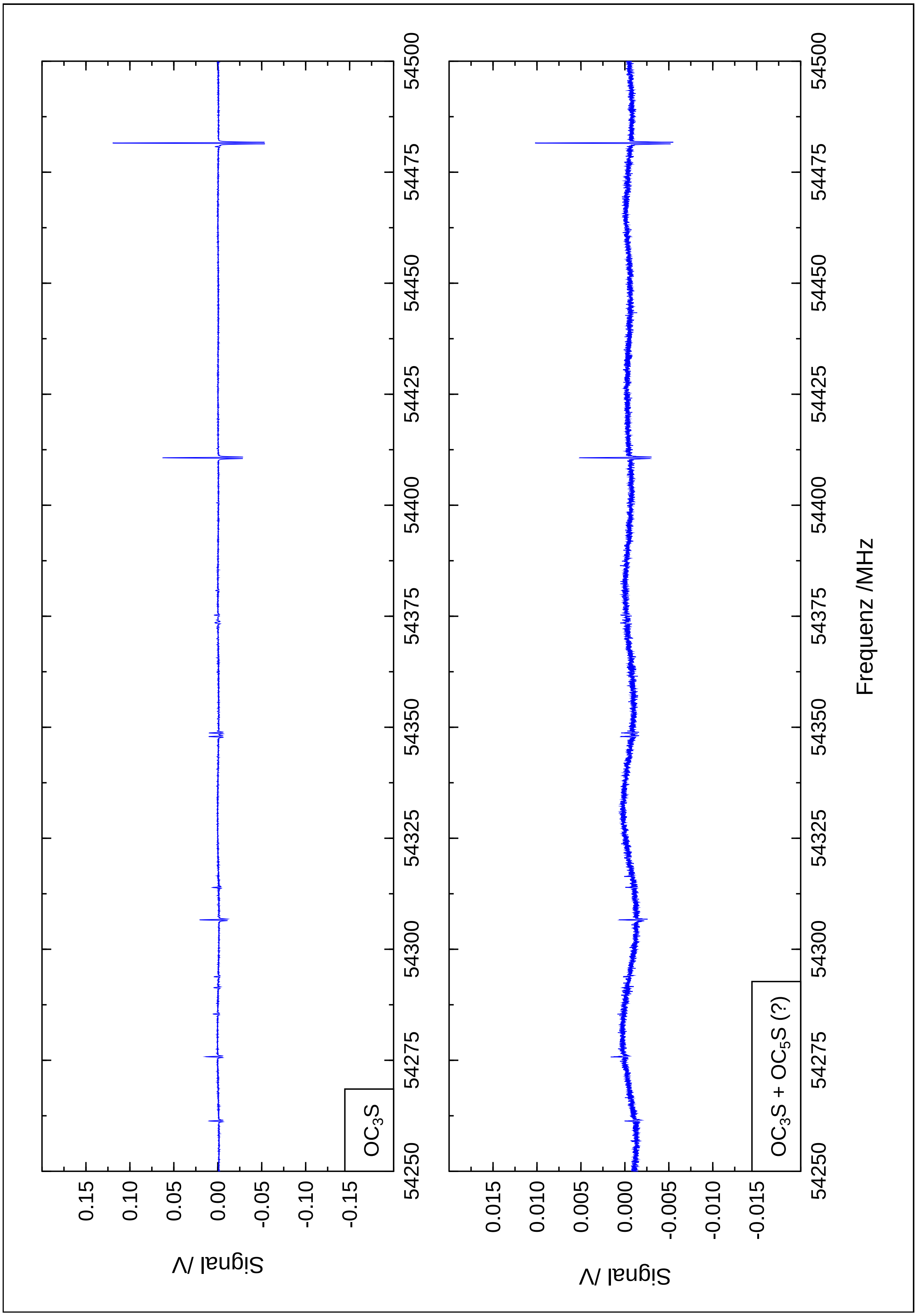


Abbildung 11.6 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 54.25 und 54.50 GHz.

ben von SCHROT eines der wesentlichen Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure ist [2, 3]. Bemerkenswert ist, daß die optimale Pyrolysetemperatur mit 720 °C doch erheblich über der für Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien gefundenen Pyrolysetemperatur lag.

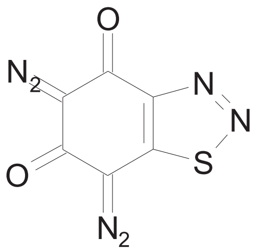
11.3.3 Resultate der Untersuchung

In Abbildung 11.1 bis 11.6 sind die aus beiden Experimenten erhaltenen Spektren in ihrer ursprünglichen Form einander gegenübergestellt. Auffällig ist, daß fast sämtliche im Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure beobachteten Übergänge auch im Spektrum der Pyrolseprodukte von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien auftreten und damit 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S zuzuordnen sind, wobei allerdings die Intensität der Signale um etwa eine Größenordnung geringer ist. Demhingegen lassen sich keinerlei Übergänge erkennen, die 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S zugeordnet werden könnten.

Ist also die bei der Pyrolyse des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure gebildete Menge an 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S bereits vergleichsweise gering, so ist offenbar die gebildete Menge an 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S nochmals deutlich geringer. Weiterhin resultieren die kleine Rotationskonstante dieses Moleküls und eine Vielzahl tiefliegender Schwingungen in einer erheblich größeren Anzahl thermisch populierter Niveaus, und damit sind individuelle Rotationsübergänge von OC_5S trotz vergleichbarer Dipolmomente erheblich intensitätsschwächer als individuelle Rotationsübergänge von OC_3S. Beides zusammen führte dazu, daß letzten Endes keine verwertbaren Signale von OC_5S mehr erhalten werden konnten. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang noch, daß auf BLYP/cc-pVTZ -Niveau für OC_5S ein Dipolmoment von 0.7189 D berechnet wurde, für OC_3S ein solches von 0.6840 D. Experimentell wurde bereits 1981 von M. WINNEWISSER und PEAU für OC_3S ein Dipolmoment von 0.6621 (5) D bestimmt [8].

Möglicherweise hätten auch unter diesen Bedingungen im Frequenzbereich um 145 GHz noch einige Rotationsübergänge von OC_5S beobachtet werden können, jedoch wären diese für sich alleine wie bereits dargelegt nur schwierig zu interpretieren und nur mit großen Unsicherheiten zu analysieren gewesen. In keinem Fall hätten die so zugänglichen Informationen ausgereicht, um den eingangs formulierten Zielen der Untersuchung, einer Strukturbestimmung sowie der Charakterisierung der Termschemata der niedrigliegenden Schwingungen gerecht zu werden.

Der einzig wirklich erfolgversprechende Ansatzpunkt zur Verbesserung des Experiments liegt sicherlich in der Pyrolyse selbst. Das Hauptproblem besteht offenbar darin, daß zur Pyrolyse des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure eine zu hohe Temperatur notwendig ist, so daß sich einmal gebildete Heterokumulene noch in der Pyrolysezone zu einem großen Teil wieder zersetzen. Mit anderen Worten, das Dithioanhydrid der Thiophentetracarbonsäure ist thermisch nicht oder nur unwesentlich labiler als die gesuchten Heterokumulene. Unter dieser Voraussetzung ist nicht davon auszugehen, daß eine Veränderung der Pyrolysebedingungen eine drastische Verbesserung gebracht hätte. Vielmehr wäre es von Bedeutung, einen geeigneteren Vorläufer zu finden, der sich bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen pyrolysieren läßt, wie das etwa für Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien, den gängigen Pyrolysevorläufer für OC_3S, der Fall ist. Ein denkbarer Kandidat wäre das nachstehend abgebildete Phloroglucin-Derivat, ein Analogon des gängigen Pyrolysevorläufers für OC_5O, der 1988 von MAIER *et al.* eingeführt worden ist [9].



Eine systematische Suche nach anderen Vorläufern hätte jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt.

11.4 Literaturverzeichnis

[1] D. SÜLZLE AND H. SCHWARZ, **Experimental Evidence for the Existence of Polycarbon Oxide Sulfides $O(C_n)S$ ($n = 3 - 5$) in the Gas Phase**, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 48–51 (1991).

[2] G. MAIER, J. SCHROT UND H. P. REISENAUER, **C_5OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on) - Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**, *Chem. Ber.* **124**, 2613–2616 (1991).

[3] J. SCHROT, **Neue Sulfide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).

[4] O. SCHERER UND F. KLUGE, **Synthese von Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und dessen Einsatz für die Synthese der Thiophentetracarbonsäure**, *Chem. Ber.* **99**, 1973–1983 (1966).

[5] H.-D. SCHARF UND A. WITTIG, **Notiz über die Darstellung der Dihalogenmaleinsäurethioanhydride (Cl, Br, J)**, *Chem. Ber.* **106**, 1707–1708 (1973).

[6] E. J. GEERING, **U.S. 2900394**, *Hooker Chemical Corp.* (1959).

[7] H. L. COONRADT, H. D. HARTOUGH, AND H. D. NORRIS, **The Chlorination of Thiophene III. Influence of Catalysts in the Exhaustive Chlorination of Thiophene**, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 163–165 (1952).

[8] M. WINNEWISSER AND E. W. PEAU, **The Vibrational Energy Manifold of the Lowest-Lying Bending Mode auf Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as Determined by Relative Intensity Measurements**, *Chem. Phys.* **71**, 377-387 (1982).

[9] G. MAIER, H. P. REISENAUER, U. SCHÄFER, UND H. BALLI, **C_5O_2 (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs**, *Angew. Chem.* **100**, 590–592 (1988).