

Int. Ed. Engl. 15, 164 (1976). – Eine ausführliche Beschreibung der Reaktionssysteme $\text{CH}_2\text{N}_2/(\text{CO})_5\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) findet sich bei: W. A. Herrmann, H. Biersack, K. K. Mayer u. R. D. Minard, Chem. Ber., im Druck.

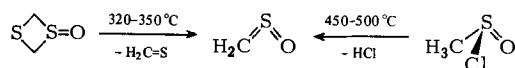
- [5] 1647 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gemessen (Mo- $\text{K}\alpha$ -Strahlung) und in der üblichen Weise korrigiert; M. L. Ziegler u. K. Weidenhammer, noch unveröffentlicht.
- [6] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 358 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 355 (1975).

Photoelektronen-Spektrum von $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ ^[1]

Von Eric Block, Hans Bock, Shamsher Mohmand, Pavel Rosmus und Bahman Solouki^[*]

Professor Werner Schultheis gewidmet

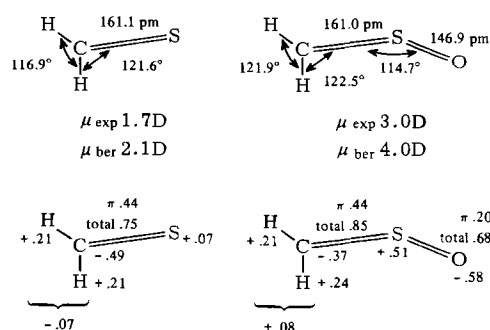
„Sulfin“ (Thioformaldehyd-S-oxid) $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$, ein isoelektronisches Derivat des Schwefeldioxids, entzog sich im Gegensatz zu anderen Thiocarbonyl-S-oxiden $\text{R}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ ^[2a] bisher allen Synthesversuchen^[2b]. Die Verbindung kann jedoch als kurzlebige Spezies ($t_{1/2} \approx 30\text{--}60\text{ min}$) durch Pyrolysereaktionen erzeugt werden^[3]; für die Aufnahme des Photoelektronen-Spektrums (Abb. 1) erwiesen sich als Ausgangsverbindungen 1,3-Dithietan-1-oxid^[3] sowie besonders Methansulfinylchlorid^[3, 4] als geeignet:



Die PE-Spektren der Pyrolyseprodukte (Abb. 1: b und c) enthalten die Banden von Thioformaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ ^[6] (b) bzw. von Chlorwasserstoff (c).

Durch Vergleich der Spektren (b) und (c) erschließen sich die in Abbildung 1 schraffierten Banden von „Sulfin“. Ihre Zuordnung gelingt anhand einer ab-initio-SCF-Rechnung^[7] und durch Vergleich mit SSO und OSO^[5]; sie wird durch aufgelöste Schwingungsfinestrukturen in den ersten drei Banden sowie durch Veränderung der relativen Intensitäten im [Ne]-Spektrum gestützt^[6b].

$\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$ ist als S-Oxid des Thioformaldehyds^[6] aufzufassen; charakteristische Moleküldaten^[3] und Rechengrößen^[7] sind:



Wie ersichtlich, wird bei der O-Anlagerung der Winkel $\angle \text{HCH}$ aufgeweitet; der Abstand $d_{\text{C}=\text{S}}$ ändert sich hingegen nicht. Die Populationsanalyse zeigt eine Ladungsverteilung

[*] Prof. Dr. H. Bock, S. Mohmand und Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt am Main 70
Dr. P. Rosmus
Institut für Physikalische Chemie III der Universität
Jakob-Welder-Weg 13–15, 6500 Mainz
Prof. Dr. E. Block
Department of Chemistry, University of Missouri
8001 Natural Bridge Road, St. Louis, Missouri 63121 (USA)

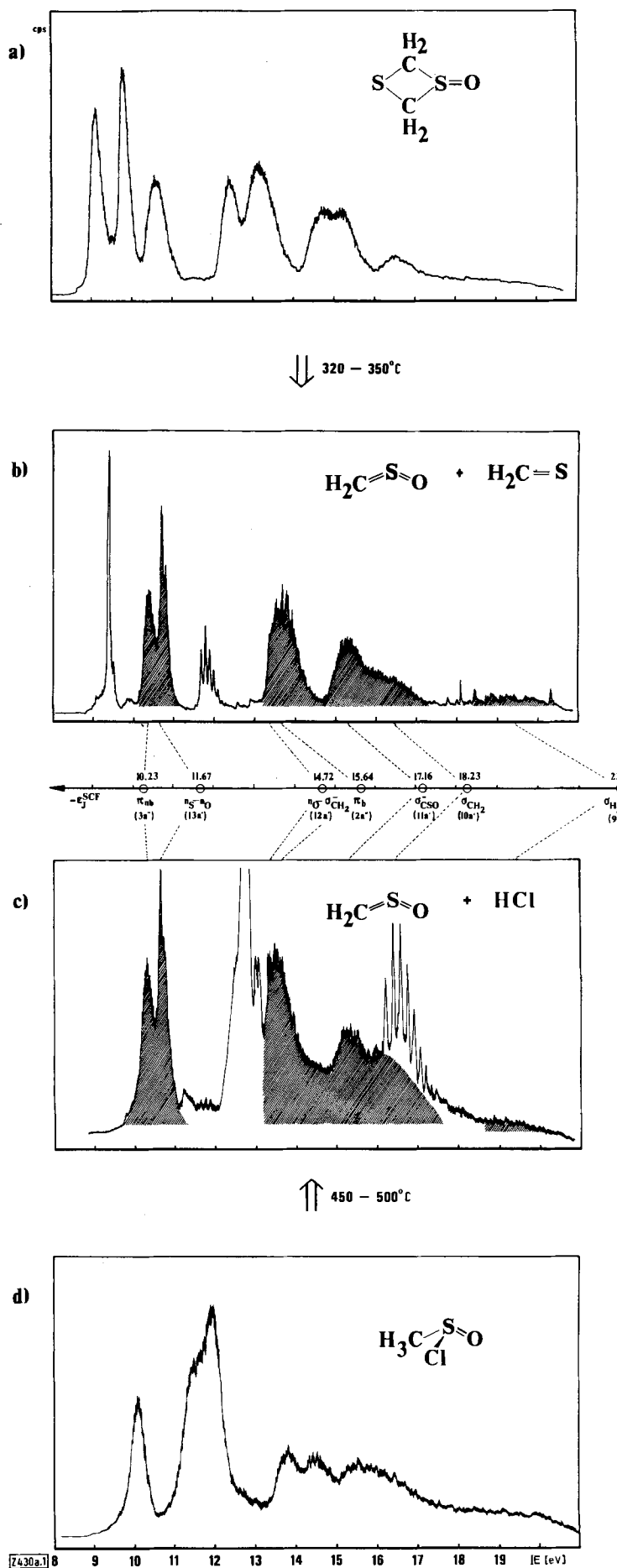


Abb. 1. [He(I)]-PE-Spektren von 1,3-Dithietan-1-oxid (a), Methansulfinylchlorid (d) und ihrer Pyrolyseprodukte (a → b, d → c).

