

127.3 (d, $J(\text{PC}) = 61.6 \text{ Hz}$; *ipso*-C), 133.2 (m, *o*-C), 129.8 (m, *m*-C), 132.5 (s, *p*-C), C_6H_4 : 135.2 (d, $J(\text{PC}) = 12 \text{ Hz}$; C1, C2), 132.2 (s, C3, C6), 129.9 (s, C4, C5), CH_2 : $\delta = 29.3$ (s), 31.6 (d, $J(\text{PC}) = 32 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 24.3$ (s).

- [12] Kristallstrukturdaten und Strukturlösung von $3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: $\text{C}_{109}\text{H}_{102}\text{Au}_6\text{B}_2\text{F}_{16}$, $M_r = 2873.2$; monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 14.677(3)$, $b = 36.141(4)$, $c = 20.656(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.26(2)^\circ$, $V = 10868.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.805 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 78.9 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = 23^\circ\text{C}$, 9524 unabhängige Reflexe, davon 5239 beobachtet mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$, empirische Absorptionskorrektur ($T = 0.81\text{--}1.00$), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), $R(R_w) = 0.075$ (0.088) für 273 verfeinerte Parameter (Au, P anisotrop; C isotrop; BF_4 in idealisierter Geometrie im Bereich größter Restelektronendichte berechnet mit $U_{\text{iso}} = 0.25$ für B und F) $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +4.43/-2.21 \text{ e \AA}^{-3}$. (Die hohen R -Werte und relativ großen Standardabweichungen sind auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen.) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54804, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1357.

- [14] R. Adams, A. F. Thal; *Organic Syntheses Collective Volume I*, 2. Auflage, Wiley, New York 1941, S. 270.

- [15] J. O. Halford, B. Weissman, *J. Org. Chem.* 17 (1952) 1646.

- [16] C. W. Muth, D. O. Steininger, Z. B. Panastassiou, *J. Org. Chem.* 77 (1955) 1006.

- [17] E. Vincent, L. Verdonck, G. P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta Part A*, 36 (1980) 699; B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 30.

C_2S_2 (Ethen-1,2-dithion), ein Beispiel für die Verletzung der Hundschen Regel?*

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Jürgen Schrot und Rudolf Janoschek

Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet

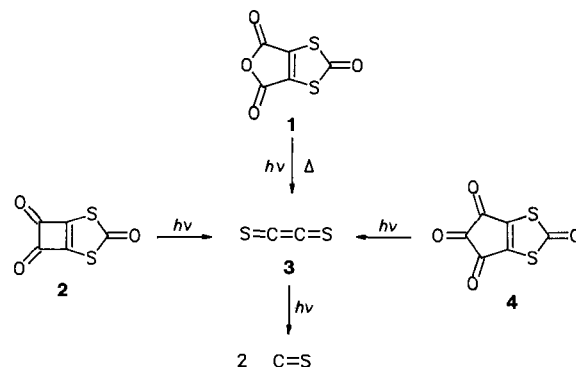
Unter den offenkettigen Oxiden und Sulfiden des Kohlenstoffs der allgemeinen Formel $(\text{S})\text{O}=(\text{C}_x)=\text{O}(\text{S})^{(1)}$ sind diejenigen mit einer geraden Anzahl C-Atomen dadurch gekennzeichnet, daß für die bei einer linearen Atomanordnung ($D_{\infty h}$) paarweise entarteten obersten besetzten Molekülorbitale nur zwei statt der für eine abgeschlossene Schale benötigten vier Elektronen zur Verfügung stehen. Die elektronische Situation ähnelt daher der des O_2 - und S_2 -Moleküls und sollte nach der Hundschen Regel zu einem Triplett-Grundzustand führen. In der damit verbundenen hohen Reaktivität ist sicherlich die Ursache dafür zu suchen, daß der erste spektroskopische Nachweis einer Verbindung dieser Reihe (C_4O_2) in einer Matrix erst in jüngster Zeit gelungen ist^[2,3]. Wir berichten nun über Darstellung und Identifizierung von matrixisoliertem C_2S_2 3 sowie über quantenchemische Rechnungen bezüglich seiner Struktur, der Multiplizität seines Grundzustandes sowie seines Elektronen- und Schwingungsspektrums.

Als C_2S_2 -Vorläufer haben wir die ausschließlich aus C-, S- und O-Atomen aufgebauten Moleküle 1, 2 und 4 gewählt und diese einer Hochvakuum-Blitzpyrolyse mit anschließender Isolierung der Produkte in einer Argon-Matrix oder einer direkten Photolyse in der Matrix unterzogen.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. J. Schrot
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Heterocumulene, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 4. Mitteilung: [2].



Bei kurzzeitiger Bestrahlung von 1 mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) entsteht, wie das IR-Spektrum der Photolyseprodukte (Abb. 1) zeigt, neben CO_2 , CO sowie geringen Mengen an $\text{C}_3\text{OS}^{[4]}$, COS, CS_2 und CS eine unbekannte Spezies mit einer intensiven Bande bei 1179 cm^{-1} .

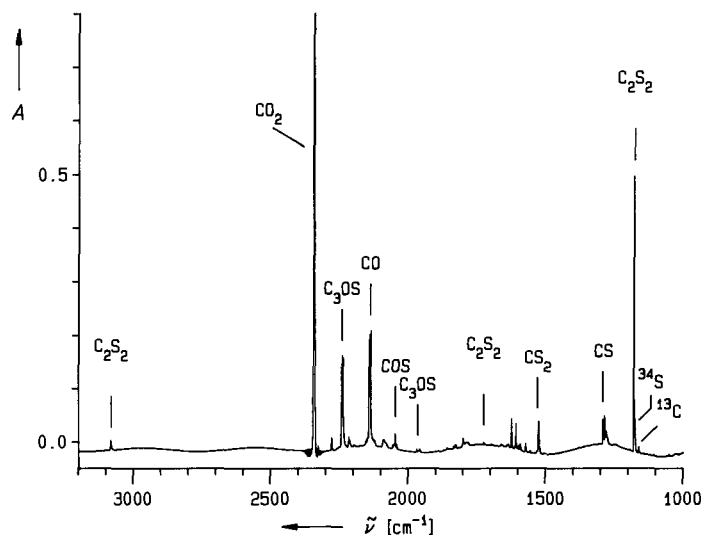


Abb. 1. IR-Spektrum der Photolyseprodukte von 1 (Ar-Matrix, 12 K, nach 15 min Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$). A = Extinktion.

Diese Spezies führt auch zu einer UV-Bande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur zwischen 392 und 350 nm und zu einer bei etwa 230 nm einsetzenden intensiven Endabsorption (Abb. 2). Bei Fortsetzung der Bestrahlung mit 254 nm-Licht nehmen diese Absorptionen langsam, bei Bestrahlung mit längerwelligem Licht ($\lambda > 300 \text{ nm}$) sehr rasch zugunsten der für CS charakteristischen Bande ab (Abb. 2). Schon diese Beobachtung läßt wenig Zweifel daran, daß es sich bei dem Photolyseprodukt von 1 um C_2S_2 3 handelt^[14].

Auch das IR-Spektrum entspricht der Erwartung. Bei $D_{\infty h}$ -Symmetrie sind nur eine der drei Streckschwingungen (Gegentakt-C-S-Valenzschwingung) und eine der beiden entarteten Knickschwingungen von C_2S_2 3 IR-aktiv. Da letztere im fernen IR-Bereich zu erwarten ist, sollte oberhalb von 300 cm^{-1} nur eine einzige Grundschwingung von 3 beobachtbar sein.

Wie Tabelle 1 zeigt, stimmt die gefundene Bandenlage von 1179 cm^{-1} (ν_3) gut mit den Ergebnissen von semiempirischen PM3^[5] und ab-initio-Rechnungen^[6] überein. Aufschlußreich sind auch die schwachen Banden der ^{34}S - und ^{13}C -Isotopomere bei 1175 bzw. 1162 cm^{-1} . Aus ihren relativen Intensitäten, die etwa den doppelten natürlichen Häufigkeiten entsprechen, und der Tatsache, daß nur jeweils eine

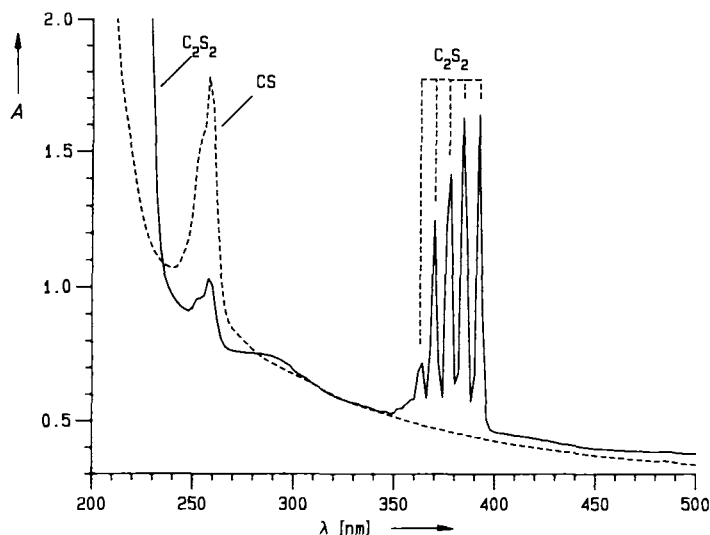


Abb. 2. UV/VIS-Spektren der Photolyseprodukte von **1** (Ar-Matrix, 12 K). — nach 5 min Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm; --- nach weiteren 6 min Bestrahlung mit $\lambda = 392 \pm 10$ nm.

Isotopenbande zu beobachten ist, folgt, daß je zwei symmetrieäquivalente Schwefel- und Kohlenstoffatome vorliegen. Zudem stimmt die Größe des Isotopen-Shifts ausgezeichnet mit der berechneten (Tabelle 1) überein. Weiterhin sind C_2S_2 **3** noch zwei schwache Absorptionen bei 3083 und 1725 cm^{-1} zuzuordnen, die als die Kombinationsbanden ($\nu_1 + \nu_3$) und ($\nu_2 + \nu_3$) zu deuten sind. Die Lage der daraus errechenbaren nicht IR-aktiven Streckschwingungen (1904 und 546 cm^{-1}) ist wiederum in Einklang mit den Rechnungen. Das experimentelle IR-Spektrum paßt somit sehr gut für ein C_2S_2 **3** mit linearer oder zumindest zentrosymmetrischer Struktur.

Tabelle 1. Beobachtetes IR-Spektrum und berechnete Grundschiebungen [cm^{-1}] von C_2S_2 .

	Experiment	Rechnung		
		$^1\Delta_g$	$^3\Sigma_g^-$	ab initio [6]
		PM3		
$\nu_1 \Sigma_g$	(1904)[a]	2004	1984	2104
$\nu_2 \Sigma_g$	(546)[a]	560	560	595
$\nu_3 \Sigma_u$	^{34}S 1179.3	1160.5	1160.4	1262
	^{13}C 1174.5	1155.8	1155.8	
	^{13}C 1161.9	1143.1	1143.1	
$\nu_4 \pi_g$	—	600	608	485
$\nu_5 \pi_u$	—	219	217	199
$\nu_1 + \nu_3$	3082.8			
$\nu_2 + \nu_3$	1725.4			

[a] Aus Kombinationsbanden berechnet.

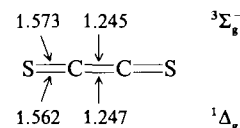
Die charakteristischen IR- und UV-Banden von **3** sind auch nach Belichtung der matrixisolierten Vorläuferverbindungen **2** und **4** zu registrieren. In beiden Fällen ist die Ausbeute an **3** jedoch geringer. Der konkurrierenden Fragmentierung, die zu C_3OS und COS führt, kommt hier offenbar größeres Gewicht zu. Dies gilt auch generell für die thermische Spaltung aller drei Vorläufermoleküle. Bei der Pyrolyse von **1** sind C_3OS und COS die Hauptprodukte, C_2S_2 **3** wird nur in untergeordnetem Maße gebildet, im Falle von **2** und **4** führt die Thermolyse ausschließlich zu C_3OS und COS , **3** ist nicht mehr nachweisbar.

C_2S_2 **3** ist ein sehr reaktives Molekül. Ohne isolierendes Matrixmaterial ist es bei 77 K nicht existenzfähig, wie Pyro-

lysen von **1** und Kondensation der Produkte auf ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes spektroskopisches Fenster gezeigt haben. Unter diesen Bedingungen polymerisiert **3** zu einem braunen Feststoff. Auch die Lebensdauer in der Gasphase ist offensichtlich extrem kurz. Nach einer Flugstrecke von 30 cm in einem 1 cm dicken Quarzrohr bei einem Druck von etwa 10^{-4} mbar sind nur noch ca. 10 % der gebildeten C_2S_2 -Moleküle nachweisbar.

Die geschilderten experimentellen Befunde geben keine Antwort auf die wichtige Frage nach der Multiplizität des Grundzustandes von $^3\Sigma_g^-$. Was sagt die Theorie? – Das C_2S_2 -Molekül weist bei $D_{\infty h}$ -Symmetrie in der Grundkonfiguration $(\dots(2\pi_g)^4(3\pi_u)^2(3\pi_g)^0(8\sigma_g)^0)$ 18 π -Elektronen auf, wofür die Hundsche Regel einen Triplett-Grundzustand voraussagt. In den bisherigen Untersuchungen wurde deshalb der tiefste Singulett-Zustand außer acht gelassen^[3b, 6]. Nachdem wir kürzlich für C_4O_2 (in $D_{\infty h}$ 14 π -Elektronen) einen Singulett-Grundzustand nicht eindeutig haben ausschließen können^[2], mußte auch für C_2S_2 die Grundzustandsfrage sorgfältiger untersucht werden.

Für die Berechnung der Strukturen des tiefsten Triplett- und Singulettzustands wurde die MCSCF-Methode unter Verwendung der 3-21G(d)-Basis herangezogen^[8]. Die Konfigurationen wurden im Rahmen des CAS(6,4) gewählt, d. h. zur vorgegebenen Spinmultiplizität wurden alle Konfigurationen gebildet (Complete Active Space), die bei der Verteilung von sechs Elektronen auf vier Orbitale ($2\pi_g$, $3\pi_u$) möglich sind. In beiden Zuständen ist C_2S_2 linear ($D_{\infty h}$) mit Bindungslängen, die sich nicht wesentlich unterscheiden (Schema 1).



Schema 1. Ab-initio-CAS(6,4)/3-21G(d)-Bindungslängen [Å] für **3** im tiefsten Triplett- und im tiefsten Singulett-Zustand.

Diese nahezu identischen Strukturen beider Zustände spiegeln sich in den nach der semiempirischen PM3-Methode für harmonische Schwingungen berechneten Frequenzen wider (Tabelle 1): Singulett- und Triplett-Zustand weisen ganz ähnliche Schwingungsspektren auf. Das gemessene IR-Spektrum paßt auf beide gleich gut.

Die Berechnung des Singulett-Triplett-Energieunterschieds eines Moleküls wie C_2S_2 **3** erfordert eine ausgewogene Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Einzelrechnungen mit konventionellen Methoden wie SCF-MP2 oder extrem kurze MCSCF-Ansätze sind im allgemeinen fragwürdig. Wir haben deshalb die S-T-Differenz in der MCSCF-Näherung unter Berücksichtigung von immer mehr Konfigurationen in der Entwicklung wiederholt berechnet, wobei stets die CAS(6,4)-Strukturen zugrundegelegt wurden. Wie Tabelle 2 zeigt, nimmt dabei die S-T-Differenz stetig ab, beim CAS(6,6)-Ansatz (der aktive Raum besteht aus den sechs Orbitalen $2\pi_g$, $3\pi_u$, $3\pi_g$ der oben angegebenen Elektronenkonfiguration) ist schließlich der Singulett-Zustand 0.7 kcal mol^{-1} stabiler als der Triplett-Zustand.

Zusätzlich haben wir die beiden Zustände mit der RHF-CI(SD)-Methode berechnet (6-31G(d)-Basis), wobei der aktive Raum für die Konfigurationswechselwirkung aus 9 besetzten und 21 virtuellen Orbitalen bestand^[9]. Dabei resultierte der Singulett-Zustand um 2.1 kcal mol^{-1} stabiler als der Triplett-Zustand. Die wünschenswerte Kombination

CASSCF-CI(SD), bei der die dynamische Korrelation (CI) auf einer variationsmäßig bestimmten Referenzwellenfunktion (CASSCF) basiert, ist bei Systemen mit 44 Elektronen aufgrund der begrenzten Computerwortlänge im allgemeinen noch nicht durchführbar. Ein solcher theoretischer Aufwand war allerdings auch für die bisher gefundenen Beispiele zur Verletzung der Hundschen Regel nicht erforderlich.

Tabelle 2. CASSCF- (3-21G(d)-Basis) und RHF-CI(SD)-Berechnungen (6-31G(d)) der Singulett-Triplett-Energiedifferenz $\Delta E(S-T) = E(^1\Delta_g) - E(^3\Sigma_g^-)$ von 3. Zum Vergleich: RMP2 ($^1\Delta_g$ mit komplexen π -Orbitalen) und UMP2 ($^3\Sigma_g^-$, 6-31G-Basisatz) liefern 7.6 kcal mol⁻¹.

	verwendete Konfigurationen		$\Delta E(S-T)$
	T	S	[kcal mol ⁻¹]
CAS(2,2)	1	3	11.9
CAS(6,4)	6	10	8.2
CAS(6,6)	189	175	-0.7
RHF	1	1	14.0
RHF-CI(SD)	ca. 20 000		-2.1

Nach unserem Wissen wäre C₂S₂ 3 somit das erste Beispiel für die Verletzung der Hundschen Regel in einer Gleichgewichtsstruktur (Geometrie im Potentialminimum). Dies bedeutete auch, daß erstmals der experimentelle Nachweis einer Verletzung der Hundschen Regel finden sich bei höher symmetrischen Übergangsstrukturen von Gleichgewichtsreaktionen zwischen Strukturen mit niedrigerer Symmetrie (quadratisches Cyclobutadien (D_{4h}), verdrehtes Ethylen (D_{2d})^[10]). Für diese Beispiele konnte die Verletzung der Hundschen Regel mit der dynamischen Spinpolarisation erklärt werden. Eine weitere besondere elektronische Eigenschaft von C₂S₂ 3 betrifft die Fast-Entartung der beiden Zustände $^1\Delta_g$ ($\dots(2\pi_g)^4(3\pi_u)^2$) und $^1\Delta_g^*$ ($\dots(2\pi_g)^2(3\pi_u)^4$), die nur 0.3 kcal mol⁻¹ auseinanderliegen. Dies erklärt auch die außergewöhnliche Sensibilität der S-T-Differenz auf die CAS-Größe und das Versagen der Möller-Plesset-Näherung.

Für die MCSCF-Berechnung durch vertikale Anregung erhaltener elektronischer Zustände wurde die 3-21G(d)-Basis um diffuse sp-Sätze an allen Zentren erweitert. Die energieärmsten Symmetrie-erlaubten elektronischen Übergänge für Singulett- und Triplett-Terme sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Das Muster ist in beiden Fällen ähnlich und im Rah-

Tabelle 3. MCSCF-Berechnungen der Symmetrie-erlaubten, vertikalen elektronischen Übergänge von 3.

Ausgangszustand	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_u^-$	$^3\Sigma_g^-$	$^1\Delta_g$	$^1\Delta_g$	$^1\Delta_u$
Endzustand	$^3\Pi_u$	$^3\Sigma_u^-$	$^3\Sigma_u^-$	$^1\Pi_u$	$^1\Delta_u$	$^1\Delta_u$
λ [nm]	212	275	567	229	295	687

men der Rechengenauigkeit (44 Elektronen!) mit dem experimentellen Spektrum vereinbar. Demnach sind die bei 230 nm beginnende Endabsorption einem Übergang in einen Π_u -Zustand mit Rydberg-Charakter ($3\pi_u \rightarrow 8\sigma_g$) und die längerwellige Bande zwischen 350 und 392 nm einem $3\pi_u \rightarrow 3\pi_g$ -Übergang ($^3\Sigma_u^- \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ bzw. $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Delta_g$) zuzuordnen. Für den mit etwa 600 nm berechneten $2\pi_g \rightarrow 3\pi_u$ -Übergang ($^3\Sigma_u^- \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ oder $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Delta_g$) haben wir bisher keinen experimentellen Beleg gefunden (überprüft wurde der Bereich bis 2600 nm). Offenbar hat diese Bande eine sehr geringe Intensität.

Fazit: C₂S₂ 3 ist ein sehr reaktives, unter Matrixbedingungen aber existenzfähiges Molekül. Bei photochemischer Anregung zerfällt es in zwei Moleküle CS. Seine elektronische Struktur ist außergewöhnlich. Nach den Berechnungen ist im Widerspruch zur Hundschen Regel nicht der $^3\Sigma_g^-$, sondern der $^1\Delta_g$ -Zustand der energieärmste Zustand.

Experimentelles

1: 5.20 g (23 mmol) 1,3-Dithiol-2-on-4,5-dicarbonsäure-monohydrat [11] wurden mit 25 mL Thionylchlorid 1 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Sublimation erhielt man 2.50 g (57 %) 1; Fp = 89 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.5, 155.5, 186.9. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1860, 1774, 1550, 1270, 1053, 880. – MS(70 eV): m/z 187.9208 (M^+), 160, 116, 88, 84, 72, 56. – UV(CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 342 (3.50), 240 (3.90). – Korrekte Elementaranalyse.

2: Eine Suspension von 530 mg (2.2 mmol) Dikalium-1,2-dithioquadratomonohydrat [12] in 15 mL Acetonitril wurde bei 0 °C mit 3 mL einer Lösung von Phosgen in Toluol (1.93 M) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Sublimation erhielt man 130 mg (34 %) 2; Fp = 124 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1800, 1765, 1755, 1732, 1713, 1665, 1150, 1125, 889. – UV(CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 270 (4.11), 218 (3.93). – MS(70 eV): m/z 171.9285 (M^+), 144, 116, 88, 84, 56. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, Cr(acac)₃): δ = 182.7, 186.2, 190.9.

4: Analog wie für 2 beschrieben erhielt man aus 270 mg (1.0 mmol) Dinatrium-4,5-disulfido-4-cyclopenten-1,2,3-trion-trihydrat [13] 85 mg (43 %) 4, orange Kristalle; Fp = 140 °C (im abgeschmolzenen Rohr). – ¹³C-NMR (CD₃CN, Cr(acac)₃): δ = 159.6, 174.7, 182.9, 186.0. – IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1770 (sh), 1755 (sh), 1710, 1260, 1240, 1160, 1095, 870, 725. – UV(CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 328 (4.04), 238 (3.98). – MS(70 eV): m/z 199.9236 (M^+), 172, 144, 116, 88, 84, 56.

Eingegangen am 6. August 1990 [Z 4116]

CAS-Registry-Nummern:

1, 130201-15-9; 2, 130201-16-0; 3, 83917-77-5; 4, 130201-17-1; 1,3-Dithiol-2-on-4,5-dicarbonsäure, 5735-79-5; Dikalium-1,2-dithioquadratomonohydrat, 52427-61-9; Dinatrium-4,5-disulfido-4-cyclopenten-1,2,3-trion, 58149-12-5; Phosgen, 75-44-5.

- [1] Die Namen Kohlenoxid/Kohlensulfid sollten für derartige offenkettige Systeme reserviert bleiben. Eine einfache Benennung wäre dann: C₂O = Dikohlenoxid, C₂O₂ = Dikohlendioxid usw. Eine allgemeine Übertragung dieser Namen auf Verbindungen der Elementarzusammensetzung C_nO_x macht wenig Sinn. Mellithsäuretrianhydrid (C₁₂O₉) besteht zwar auch nur aus C- und O-Atomen, es ist chemisch gesehen aber angräblicher, diese Verbindung in die Gruppe der „normalen“ Anhydride einzuordnen.
- [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] Die Existenz solcher Spezies ist auch durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie bewiesen worden: a) C₄O₂: D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 908; b) C₂S₂: D. Sülzle, H. Schwarz, *ibid.* 100 (1988) 1384 bzw. 27 (1988) 1337; c) C₂OS: D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 628; d) C₄S₂: D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1803; e) S(C₂)S(x = 2 – 6): D. Sülzle, N. Beye, E. Fanghänel, H. Schwarz, *ibid.* 123 (1990) 2069.
- [4] F. M. Nicolaisen, J. J. Christiansen, *J. Mol. Struct.* 52 (1979) 157.
- [5] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221.
- [6] G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 194.
- [7] Nach der Bestrahlung von 1 in der Matrix ist im ESR-Spektrum zwar ein extrem schwaches Signal zu erkennen, das von einer Triplett-Spezies herühren könnte. Seine Zuordnung zu 3 ist auf der Basis der bisherigen Befunde aber zweifelhaft.
- [8] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5794; H. J. Werner, E. A. Reinsch, *ibid.* 76 (1982) 3144.
- [9] M. Peterson, R. Poirier: *Program MONSTERGAUSS*, Toronto 1989.
- [10] L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions*, Wiley, New York 1982, S. 72, 86.
- [11] R. Mayer, B. Gebhardt, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1298.
- [12] D. Eggerding, R. West, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3904; D. Coucouvanis, F. J. Hollander, D. Eggerding, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3006; G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel, R. Matusch, *Chem. Ztg.* 99 (1975) 90; *Chem. Ber.* 112 (1979) 990.
- [13] G. Seitz, K. Mann, R. Matusch, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* 308 (1975) 792.
- [14] Anmerkung bei der Korrektur (28. November 1990): Die Photospaltung ist reversibel: Bei der Bestrahlung (λ = 254 nm, Ar, 10 K) des gebildeten CS entsteht wieder C₂S₂ 3.