

## Kurzzusammenfassung

Die Vakuumpyrolyse von Di-*tert*-butylsulfoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SO}$ ) bei einer Temperatur von 500 °C liefert ausschließlich *tert*-Butylsulfensäure durch Abspaltung von 2-methylpropene. Bei Temperaturen über 500 °C kann das Intermediat *tert*-Butylsulfensäure über zwei konkurrierende intramolekulare Reaktionswege zerfallen und HSOH oder das energetisch weniger stabile Isomer  $\text{H}_2\text{OS}$  bilden. Das zuletzt genannte Molekül kann reversibel in HSOH umlagern oder in  $\text{H}_2\text{O}$  und Schwefelatome zerfallen. Die Pyrolyseprodukte wurden durch Massenspektrometrie und Matrix-Isolation sowie durch rotationsaufgelöste Gasphasen IR-Spektroskopie charakterisiert. Quantenchemische Berechnungen unterstützen die experimentellen Ergebnisse. Die Zerfallswege des Di-*tert*-butylsulfoxids und des primären Intermediats, *tert*-Butylsulfensäure, wurden durch Berechnungen auf der Grundlage von B3LYP/6-311G\* und Møller-Plesset zweiter Ordnung (MP2/6-311G\*) diskutiert.

Durch RF-Entladung geeigneter Ausgangsverbindungen konnten einige neue Wege gefunden werden, um HSOH in der Gasphase zu synthetisieren. In Übereinstimmung mit den beobachteten Rotationsspektren kann HSOH durch eine RF-Entladung von Mischungen aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{S}_8/\text{H}_2\text{O}$  generiert werden.

Das vorher unbekannte Isotopomer HSOD konnte in einer RF-Entladung von elementarem Schwefel mit HDO ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ , 1:1) durch Rotationsspektroskopie nachgewiesen werden.