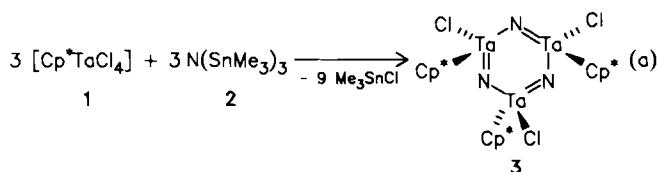


Aus $[Cp^*TaCl_4]$ 1 ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) und Tris(trimethylstannyl)amin 2 gelingt die Synthese solch einer Verbindung [Gl. (a)].



Hinweise auf eine sechsgliedrige cyclische Struktur von 3 gibt das 1H -NMR-Spektrum, nach dem zwei nichtäquivalente Pentamethylcyclopentadienyl-Einheiten ($\delta = 2.085, 2.125$) im Verhältnis 1:2 vorliegen. Massenspektrometrisch kann man neben dem Molekülion (m/z 1095) immer geringe Anteile des Tetramers $[Cp^*TaN(Cl)]_4$ (m/z 1460) nachweisen. Das IR-Spektrum weist bei 960 cm^{-1} eine starke Absorption auf, die wir der Ta-N-Valenzschwingung zuschreiben.

Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[6] geeignete Kristalle von 3 erhielten wir durch Umkristallisieren aus Toluol/Hexan. Der sechsgliedrige $(TaN)_3$ -Ring mit tetraedrisch koordinierten Tantalatomen ist im Festkörper nicht vollständig eben, sondern liegt in einer Art Bootkonformation vor mit den Atomen Ta(2), N(3), Ta(3) und N(2) in einer Ebene ($\pm 0.03 \text{ pm}$).

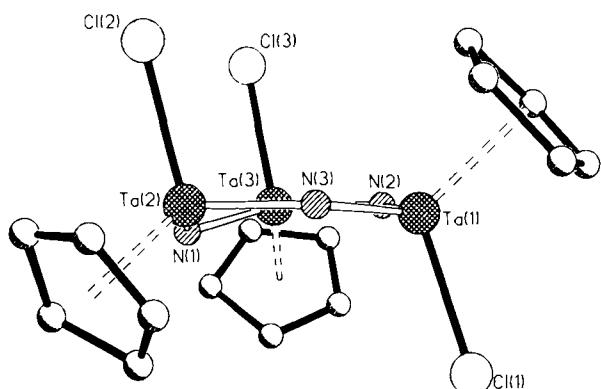


Abb. 1. Die Struktur von 3 im Kristall (Seitenansicht des $(TaN)_3$ -Rings). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ta1-N2 190(3), N2-Ta3 186(3), Ta3-N1 188(2), N1-Ta2 190(2), Ta2-N3 191(2), N3-Ta1 184(2), Ta1-C1 238(1), Ta2-Cl2 235(1), Ta3-Cl3 235(1); N-Ta-N (Mittel) 109.8(10), Ta-N-Ta (Mittel) 127.9(12), N-Ta-Cl (Mittel) 103.6(9).

Von dieser Ebene ist Ta(1) 13 pm und N(1) 39 pm entfernt. Das Molekül weist eine nicht kristallographisch bedingte Spiegelebene durch Cl(1), Ta(1) und N(1) auf; zwei der Cp^* -Ringe liegen unterhalb und einer liegt oberhalb der $(TaN)_3$ -Ringebene, wie aufgrund des NMR-Spektrums erwartet. Die Ta-N-Bindungslängen [Mittel 188(2) pm] sind vergleichbar mit denen in $[Br_5TaNTaBr_5]^{3\ominus}$ (185 pm^[7]) und liegen zwischen den Werten für $Ta=NR$ (175–178 pm) und $Ta-NR_2$ (195–203 pm)^[8].

Durch Reaktionen analog zu Umsetzung (a) sollte eine Vielzahl weiterer Triazatrimetallabenzole zugänglich sein.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 916 mg (2 mmol) 1 in 20 mL wasserfreiem Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 1010 mg (2 mmol) 2 in 10 mL Toluol getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur erwärmt man die klare, orangefarbene Lösung noch 1 h auf 50°C und entfernt dann alle flüchtigen Be-

standteile im Vakuum. Der teils ölige, teils kristalline Rückstand wird mit 50 mL Pentan verführt und ein kristalliner Feststoff abfiltriert. Das leuchtend gelbe Produkt wird noch mehrmals mit Pentan gewaschen und dann 6 h im Vakuum getrocknet. Nach IR-, 1H -NMR- und Massenspektren handelt es sich um 3. Ausbeute: 490 mg (67%).

Eingegangen am 9. März 1988 [Z 2656]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. W. Roesky, J. Anhaus, H.-G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1207; siehe auch J. Hanich, M. Krestel, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1686.
- [2] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 98 (1986) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 477.
- [3] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 847; K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4032.
- [4] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413.
- [5] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5381.
- [6] Kristallstrukturanalyse von 3: Raumgruppe P_{2_1}/c , $a = 1690.8(2)$, $b = 900.8(1)$, $c = 2316.4(3) \text{ pm}$, $\beta = 92.00(2)^\circ$, $V = 3.5259 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu(Mo_K\alpha) = 9.43 \text{ mm}^{-1}$, 6032 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\max} = 45^\circ$; empirische Absorptionskorrektur, 3585 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung und -verfeinerung verwendet. Ta und Cl anisotrop, N und C isotrop. H-Atome nicht berücksichtigt (wegen der starken thermischen Bewegung der Cp^* -Ringe), $R = 0.086$ ($R_w = 0.082$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52976, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] K. P. Frank, J. Strähle, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 300.
- [8] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 218; D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, A. J. Nielson, G. B. C. Vuru, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1069; L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1203.

π -Komplexe eines Amino-9-fluorenylidienborans**

Von Scott Helm und Heinrich Nöth*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

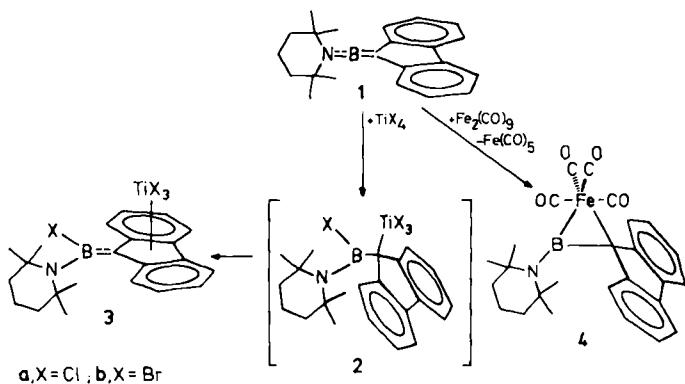
9-Fluorenylidien-2',2',6',6'-tetramethylpiperidinoboran^[1] 1, das erste Aminoorganylidenboran^[2,3], zeichnet sich durch hohe Reaktivität seiner BC-Doppelbindung aus: Typisch sind Additionen an die Doppelbindung zu Amino-9-fluorenylboran-Derivaten sowie [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionen^[1,4]. π -Komplexe dieses Systems, in denen die Benzogruppen, der Cyclopentadienylenring oder die BC-Doppelbindung η^6 -, η^5 - bzw. η^2 -gebunden werden, sind bisher unbekannt. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß der Fluorenylrest wenig zur π -Komplexbildung neigt^[5].

Wir fanden nun, daß sich $TiCl_4$ und $TiBr_4$ überraschend leicht mit 1 zu den Fluorenylidien-TiX₃- π -Komplexen 3 umsetzen. Vermutlich wird dabei zunächst 2 gebildet, da analoge Verbindungen bei der Umsetzung von 1 mit Bor- oder Phosphorhalogeniden entstehen^[6].

Die Röntgenstrukturanalyse von 3a (Abb. 1)^[7] belegt keine vollsymmetrische η^5 -Anbindung des $TiCl_3$ -Fragments an den zentralen Fünfring, denn die TiC-Abstände sind zu C7 und C8 länger als zu C1, C2 und C13. Aller-

[*] Prof. Dr. H. Nöth, S. Helm, MA
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. W. Rattay und Herrn G. Linti für die Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen. S. Helm dankt dem DAAD für ein Stipendium.



dings ist diese Verzerrung in Richtung einer η^3 -Koordination noch nicht stark genug, um von einer rein allylischen Wechselwirkung des 9-Fluorenylliganden mit dem TiCl_3 -Fragment sprechen zu können^[8]. Das Boratom in **3a** wird über eine BN-Bindung mit ausgeprägtem Doppelbindungscharakter elektronisch abgesättigt; dies zeigt sich in der Bindungslänge und in der angrenzenden Koplanarität der C21-C25-N-Ebene mit der N-B-Cl4-(C1)-Ebene, die ihrerseits einen Winkel von 48.6° mit der Fünfringegebene bildet.

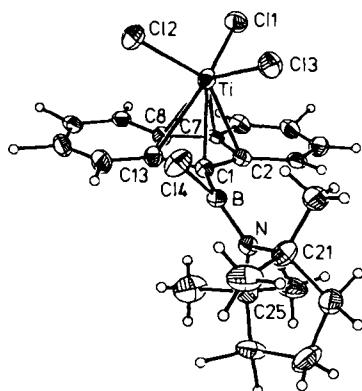


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ti-C11 2.262(4), Ti-Cl2 2.213(3), Ti-Cl3 2.225(3), Ti-C1 2.27(1), Ti-C2 2.35(1), Ti-Cl13 2.43(1), Ti-C7 2.50(1), Ti-C8 2.52(1), B-C1 1.60(1), B-N 1.37(2), B-Cl4 1.83(1); Cl1-Ti-Cl2 101.5(1), Cl1-Ti-Cl3 98.6(1), Cl2-Ti-Cl3 104.7(1), Cl4-B-C1 110.0(8), Cl4-B-N 121.7(7), Cl1-B-N 128.3(9).

Mit Enneacarbonyleisen umgesetzt liefert **1** den kristallinen Tetracarbonyleisenkomplex **4**, dessen NMR-Daten auf ein symmetrisches Moleköl hinweisen. Bei Raumtemperatur sind die vier CO-Gruppen auf der NMR-Zeitskala äquivalent; bei 210 K werden drei CO-Gruppen (Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2) unterscheidbar und belegen die Bildung eines Tetracarbonyleisenkomplexes. Die im IR-Spektrum von **4** fehlende NBC-Valenzschwingung von **1** bei 1717 cm^{-1} legt die Bildung eines π -Komplexes unter Beteiligung der BC-Bindung nahe. Die Röntgenstrukturanalyse^[9] bestätigt diese Folgerung (Abb. 2).

Im festen Zustand hat **4** nahezu C_s -Symmetrie. Die BC-Bindung besetzt eine „äquatoriale“ Position in der stark verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden um das Eisenatom. Der sperrige Ligand **1** bewirkt eine Verkleinerung des Winkels zwischen den axialen CO-Gruppen von 180° in $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ auf 151.2° in **4**. Wie in den analog konfigurierten Heterocumulen(CO)₄Fe-Komplexen^[10] ist die an der Koordination beteiligte Doppelbindung aufgeweitet (um 0.1 \AA verglichen zu **1**), während die

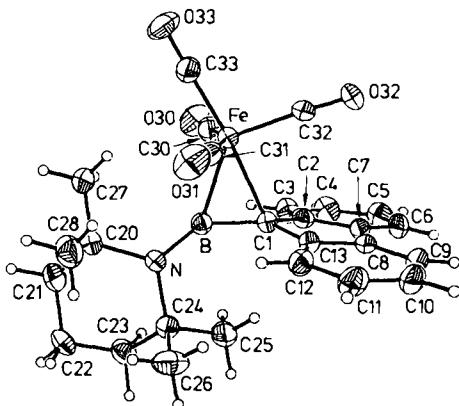


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe-B 2.125(5), Fe-C1 2.190(4), Fe-C30 1.786(5), Fe-C31 1.786(5), Fe-C32 1.820(5), Fe-C33 1.798(5), B-C1 1.518(7), B-N 1.377(6), C30-Fe-C31 151.2(2), C30-Fe-C32 104.5(2), C30-Fe-C33 85.7(2), C30-Fe-B 82.9(2), C30-Fe-C1 92.8(2), C31-Fe-C32 104.0(2), C31-Fe-C33 83.4(2), C31-Fe-C1 93.4(2), C32-Fe-C33 100.2(2), C32-Fe-B 126.7(2), C32-Fe-C1 85.5(2), C33-Fe-B 133.2(2), C33-Fe-C1 174.3(2), B-Fe-C1 41.2(2), Fe-B-N 146.0(3), Fe-B-C1 71.7(2), N-B-C1 142.3, C13-C1-C2 104.3(4), Fe-C1-B 67.1(2).

BN-Bindung nur um 0.03 \AA länger wird und ihren π -Bindungscharakter damit nur geringfügig ändert. Die C20-C24-N-Ebene ist praktisch parallel zur Fe-B-C1-Ebene (Winkel zwischen den Ebenennormalen: 4.7°). Da die FeB-Bindung trotz des größeren Kovalenzradius von Bor kürzer als die FeC-Bindung ist, spielt das Boratom offenbar eine dominierende Rolle als π -Acceptor und trägt somit wesentlich zur Stabilisierung von **4** bei, denn nach Floriani et al.^[11] wird die Stabilität von Heterocumulentracarbonyleisenkomplexen, zu denen auch **4** zählt, von der π -Wechselwirkung zwischen dem C=X-Fragment und den Metall-d-Orbitalen bestimmt.

Experimentelles

3a, b: 1.7 g (5.5 mmol) **1** in 10 mL Toluol werden mit der äquimolaren Menge TiX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in 10 mL Toluol versetzt. Nach 1 h trennt man das aus der fast schwarzen Lösung ausgefallene Produkt ab. Umkristallisation aus wenig CH_2Cl_2 bei -20°C . – **3a:** Ausbeute 45%, grünschwarze Kristalle, Zers. > 200°C ; $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 38.8$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$, 1.67, 1.71, 1.88 (s, 3 m, 18 H; NC_6H_{15}), 7.29, 7.70, 7.74 (3 m, 8 H; C_1H_8); MS (70 eV): m/z 435 ($[\text{M} - 2\text{Cl} + 2\text{H}]$, 100%). – **3b:** 42%, grünschwarze Kristalle, Zers. > 200°C ; $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 39.1$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.93$, 1.54–1.76, 1.89–1.96 (s, 2 m, 18 H; NC_6H_{15}), 7.29, 7.67, 8.28 (3 m, 8 H; C_1H_8); MS (70 eV): m/z 394 ($[\text{M} - \text{TiBr}_3]$, 100%).

4: Äquimolare Mengen **1** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ werden in Toluol bis zum Auflösen der Carbonylmetallverbindung gerührt (16 h). Dann werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der ölige, rotbraune Rückstand wird aus Toluol/Hexan (1/3) bei -20°C / -78°C zur Kristallisation gebracht. 48%, hellbraune Kristalle, $F_p = 137^\circ\text{C}$. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2064, 2011, 1962, 1971$ (sh) cm^{-1} ; $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 58.5$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.80, 1.33, 1.81$ (s, br. m, 18 H; NC_6H_{15}), 7.15–7.74 (m, 8 H; C_1H_8); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Numerierung gemäß Abb. 2: $\delta = 16.3$ (C22), 33.2, 34.3 (C25, C26, C27, C28), 38.6, 39.2 (C21, C23), 58.7, 61.8 (C20, C24), 121.0 (C6, C9), 123.6 (C5, C10), 124.9 (C3, C12), 126.3 (C4, C11), 138.4 (C7, C8), 153.4 (C2, C13), 208.7 (CO), das Signal von C1 wurde nicht beobachtet; $^{13}\text{C-NMR}$ ($T = 210\text{ K}$, CO-Bereich): $\delta = 209.4, 207.8, 206.6$ (1 : 1 : 2).

Eingegangen am 9. März 1988 [Z 2654]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* 97 (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 416; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Chem. Ber.* 120 (1987) 659.
- [2] G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1065.
- [3] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1069.
- [4] B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3856; H. Nöth: *Boron Chem.. Proc. 6th IMEBORON (Bechyne 1987)*, World Scientific, Singapore 1987, S. 438; B. Glaser, *Dissertation*, Universität München 1985; E. Maier, *Diplomarbeit*, Universität München 1987.

- [5] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 156; R. B. King, A. Efraty, *ibid.* 23 (1970) 527; J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1427.
[6] C. Euringer, S. Helm, H. Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse.
[7] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: $C_{22}H_{26}BCl_4NTi \cdot 0.5CH_2Cl_2$, $M=547.5$; Einkristall: $0.22 \times 0.30 \times 0.30$ mm 3 ; monoklin, $P2_1/n$, $a=10.672(4)$, $b=12.079(3)$, $c=21.179(3)$ Å, $\beta=101.93(3)^\circ$, $V=2671$ Å 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.36$ g cm $^{-3}$. $\mu(\text{MoK}\alpha)=8.33$ cm $^{-1}$, $2\theta=2-50^\circ$ in $h \pm l$, 3970 Reflexe gemessen, 3295 unabhängige Reflexe, 2360 beobachtete Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$; empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, die H-Atomlagen der Fluorenylgruppe wurden frei verfeinert, die H-Atome der CH_3 -Gruppen und einer CH_2 -Gruppe mit einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen, U_{H} fixiert. Das CH_2Cl_2 -Molekül wurde mit halber Besetzung bei der Verfeinerung berücksichtigt (ohne H-Atome). $R=0.103$, $R_w=0.114$ [9b].
[8] C. Kowala, P. C. Wailes, H. Weigold, J. A. Wunderlich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 993 (beschrieben wird eine η^3 - und eine η^5 -gebundene Fluorenylgruppe an Zirconium).
[9] a) Röntgenstrukturanalyse von **4** (aus Toluol/Hexan): $C_{26}H_{26}BFeNO_4$, $M=483.15$; Einkristall: $0.22 \times 0.18 \times 0.4$ mm 3 ; $P2_1/c$, $a=11.404(2)$, $b=12.203(5)$, $c=17.733(4)$ Å, $\beta=101.15(2)^\circ$, $V=2421(1)$ Å 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=1.326$ g cm $^{-3}$. $\mu(\text{MoK}\alpha)=6.51$ cm $^{-1}$, ($\omega-2\theta$)-Scan, $2\theta=2-50^\circ$ in $\pm h \pm l$, 7977 Reflexe gemessen, 3188 unabhängige Reflexe, interne Konsistenz 0.0249, 2788 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; empirische Absorptions- sowie LP-Korrektur; Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, CH_3 -Gruppen als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen, U_{H} fixiert. $R=0.065$, $R_w=0.077$; größtes $\Delta/\sigma=0.070$, $\rho=0.29$ e Å $^{-3}$; b) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53056, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) C29; E. J. Moore, D. A. Straus, J. Armantrout, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2068; S. C. H. Ho, D. A. Straus, J. Armantrout, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *ibid.* 106 (1984) 2210; A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. 88* (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615; K. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 738.
[11] M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Floriani, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3805.

Ethyldithion (C_2S_2):

Erzeugung und Charakterisierung durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie**

Von Detlev Sülzle und Helmut Schwarz*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Theorie^[1] lässt keinen Zweifel, daß Ethyldithion **1**, das Dimer des Kohlenstoffmonosulfids, ein „machbares“ Moleköl sein sollte, entspricht es doch dem globalen Minimum der C_2S_2 -Hyperfläche. Sein Zerfall in CS hat nach verlässlichen ab-initio-Berechnungen ein ΔH_f^\ominus von 39 kcal mol $^{-1}$ ^[2]. Sieht man einmal von der vermuteten Existenz von $(CS)_2$ als transienter Komponente des „LASER-Schnees“ (polymeres $(CS)_n$) im CS_2 -Dampf ab^[2], so gelang bisher, der günstigen Prognose zum Trotz, kein zweifelsfreier experimenteller Nachweis von **1**. Dies hängt vermutlich mit mehreren Faktoren zusammen: 1) **1** ist wohl bezüglich unimolekularer Prozesse stabil, dürfte aber sehr leicht von Elektrophilen, Nucleophilen oder auch Radikalen angegriffen werden. 2) Selbst wenn es gelänge, ein inertes Medium zu finden, bliebe immer noch das Problem des geeigneten Vorläufers und optimaler Reaktionsbedingungen. Intermolekulare Wechselwirkungen können im Hochvakuum, wie es z.B. in einem Massenspektrometer vorliegt, weitgehend ausgeschlossen werden. Wir berichten

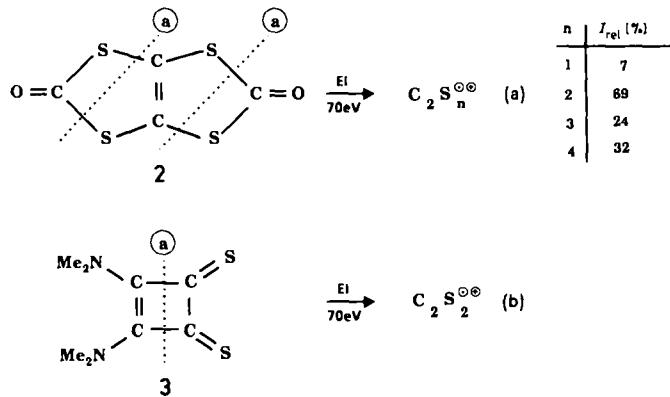
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Sülzle

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

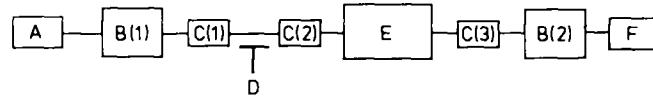
[**] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir danken Dr. K. H. Moock (FU Berlin) für Diskussionsbeiträge und Waltraud Zummack (TU Berlin) für ihre Hilfe bei der Synthese von Modellverbindungen.

hier, wie sich **1** unter Verwendung der relativ jungen Methode der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[3] bequem herstellen und charakterisieren lässt.

Elektronenstoßionisation (70 eV)^[4] von 1,3,4,6-Tetrathiapentalen-2,5-dion **2**^[5] liefert als wichtigste Fragmente $C_2S_n^{\bullet\bullet}$ [Gl. (a), I_{rel} = relative Intensität], darunter das hier interessierende $C_2S_2^{\bullet\bullet}$. Dieses ist auch durch 70eV-Ionisation von **3**, dem tetramethylsubstituierten Dithiodiamid der Quadratsäure, zugänglich [Gl. (b)]^[6].



Die Massenselektion von $C_2S_2^{\bullet\bullet}$ (m/z 88) unter Verwendung von B(1)/E (Schema 1) in einem Tandem-Experiment^[7], gefolgt von Stoßanregung^[8] in der dritten Kolliisionszelle (Stoßgas Helium, 80% Transmission) ergibt bei



Schema 1. Skizzierter Aufbau des verwendeten Massenspektrometers: A = Ionenquelle, B = magnetischer Sektor, C = Kollisionskammer, D = Deflektorelektrode, E = elektrischer Sektor, F = Ionenregistrierung.

Variation von B(2) das in Abbildung 1a wiedergegebene Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrum. Obwohl das CA-Massenspektrum von $C_2S_2^{\bullet\bullet}$ prinzipiell mit den Strukturen **4**–**7** verträglich wäre, vermuten wir aufgrund der Ergebnisse von ab-initio-MO-Berechnungen, daß Elektronenstoßionisation von **2** und **3** über die durch **a** angedeuteten Bindungsbrüche [Gl. (a) und (b)] zu **4**, dem Radikalkation von **1**, führt. Während **5** und **6** weder auf dem UHF/3-21G//3-21G- noch auf dem UHF/6-31G*/6-31G*-Niveau stationären Punkten auf der Energiehyperfläche entsprechen, resultiert **7** auf dem 3-21G-Niveau als Übergangsstruktur für die Abspaltung von atomarem Kohlen-

