

- der chelatkontrollierten Addition eines Lithiumenolats an ein *N*-(2-Siloxy-alkylen)silylamin beobachtet worden: G. Cainelli, M. Panunzio, D. Giacomini, G. Martelli, G. Spunta, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6879–6880.
- [9] H. Mahler, M. Braun, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5145–5149.
- [10] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* 94 (1982) 696–702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 654–660.
- [11] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239–258.
- [12] Formale Konfigurationsumkehr bei **4** → **6** sowie bei **7** → **9** wegen Prioritätsänderung.
- [13] Die neuen Verbindungen lieferten korrekte C,H-Analysen; charakteristische physikalische und spektroskopische Daten: **4**: Kp = 91–93 °C/0.005 Torr; *de* = 85%;  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 0.8, 95% wäBr. Ethanol) = 9.7°; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 1.29 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.42 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.48–3.69 (m, 4H), 3.74–3.88 (m, 1H), 4.32 (dd, *J* = 8.5, 6 Hz, 1H), 4.67–4.73 (m, 2H). – **7a**: *de* = 91%;  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 2.4, 95% wäBr. Ethanol) = –91.2°; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 1.27 (d, *J* = 6 Hz, 6H), 3.3 (s, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 3.54–3.80 (m, 8H), 3.90–3.99 (m, 1H), 4.42 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 4.69–4.89 (3m, 5H), 6.01 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H). – **7b**: Kp = 132 °C/0.005 Torr; *de* = 95%;  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 1.3, 95% wäBr. Ethanol) = –86.6°; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 0.1 (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 1.21 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 1.27 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 2.95 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.54–3.57 (m, 2H), 3.62–3.79 (m, 2H), 3.98–4.08 (m, 1H), 4.27 (dd, *J* = 6.5, 5.5 Hz, 1H), 4.66–4.88 (2m, 3H), 6.00 (d, *J* = 9 Hz, 1H). – **7c**: *de* = 96%;  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 2.5, 95% wäBr. Ethanol) = –39.2°; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 1.07 (s, 9H), 1.09 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 1.22 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 3.04 (d, *J* = 5 Hz), 3.37 (s, 3H), 3.51–3.56 (m, 2H), 3.62–3.72 (m, 2H), 4.02–4.11 (m, 1H), 4.36 (dd, *J* = 6, 5 Hz, 1H), 4.63–4.79 (m, 2H), 4.80–4.89 (m, 1H), 5.97 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.34–7.46 (m, 3H), 7.67–7.74 (m, 2H). – **10a**: 79.6%, *de* = 90%,  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 1, 95% wäBr. Ethanol) = 12.1°; <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 16.05, 58.99, 62.82, 67.18, 71.71, 74.37, 75.02, 94.17. – **11**: 81%, *de* = 90%;  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 2.6, 95% wäBr. Ethanol) = –30.8°; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 1.26 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.51–3.58 (m, 4H), 3.68–3.87 (m, 4H), 4.04 (dd, *J* = 1.5, 4 Hz, 1H), 4.10–4.17 (m, 1H), 4.77 (s, 2H), 4.85 (s, 2H), 9.69 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H). – **12**: 86.2%, *de* = 83%;  $\alpha_D^{20}$  (*c* = 1.2, 95% wäBr. Ethanol) = 11.5°; <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 16.49, 25.30, 26.45, 59.04, 66.46, 67.00, 71.74, 73.53, 78.75, 94.17, 109.25. – *ent*-**13** (aus *D*-1,2-Di-*O*-isopropylidenglycerinaldehyd): <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 15.90, 25.36, 26.51, 58.99, 65.81, 66.84, 71.74, 73.71, 78.87, 94.28, 109.44. – Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von **3a** mit Aldehyden siehe [9]; von **2a**: Lithiierung mit 1.05 Äquiv. *n*-BuLi in THF, sonst wie bei **3a**.
- [14] J. Mulzer, A. Angermann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2843–2846; A. Angermann, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1986.
- [15] Korrelation von **7b**, **c** mit **7a** jeweils nach Enthalogenierung durch Abspaltung von Silyl- und Einführung von MEM-Schutzgruppen sowie Ozonolyse zu **11**.
- [16] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2046–2053; D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* 66 (1983) 308–337.

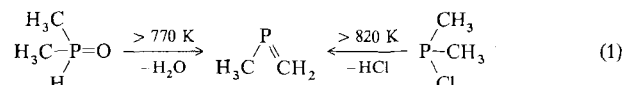
## Wasser-Abspaltung aus Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen: Die Thermolyse von Dimethylphosphanoxid zu 2-Phosphapropen\*\*

Von Hans Bock\* und Martin Bankmann

Professor Gottfried Märkl zum 60. Geburtstag gewidmet

Ungesättigte Organophosphor-Verbindungen mit Struktureinheiten wie  $-\text{C}\equiv\text{P}$ ,  $\text{>C}=\text{P}-$ ,  $-\text{P}=\text{C}=\text{P}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{P}<$  oder  $\text{>C}=\text{P}<$  sind in jüngster Zeit mit einer Vielzahl von Substituenten und auf zahlreichen Wegen synthetisiert worden<sup>[1,2]</sup>. Unbekannt ist bislang<sup>[3]</sup> ihre Herstel-

lung durch thermische Dehydratisierung z. B. der inzwischen auch in technischem Maßstab<sup>[4]</sup> zugänglichen Dialkylphosphanoxide  $\text{R}_2\text{HP}=\text{O}$ . Allgemein gilt die  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung mit Bindungsdissoziationsenthalpien zwischen 520 und 720 kJ mol<sup>–1</sup><sup>[5,6]</sup> als energetisch günstig; ihre bevorzugte Bildung wird in Wittig- oder Arbusow-Reaktionen genutzt<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Gasphasen-Thermolyse von Dimethylphosphanoxid<sup>[2,4]</sup> zu dem bereits durch HCl-Abspaltung aus Dimethylchlorphosphan<sup>[1,2,4]</sup> hergestellten 2-Phosphapropen [Gl. (1)].



Verfolgt man die Zersetzung von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$  an Quarzwolle mit der insbesondere für reaktive Moleküle in der Gasphase bewährten PE-spektroskopischen Echtzeit-analytik<sup>[7]</sup>, so sind dem bei Raumtemperatur registrierten Ionisationsmuster keinerlei Hinweise auf ein Hydroxy-Isomer zu entnehmen<sup>[8]</sup> (Abb. 1 oben). Die oberhalb 770 K

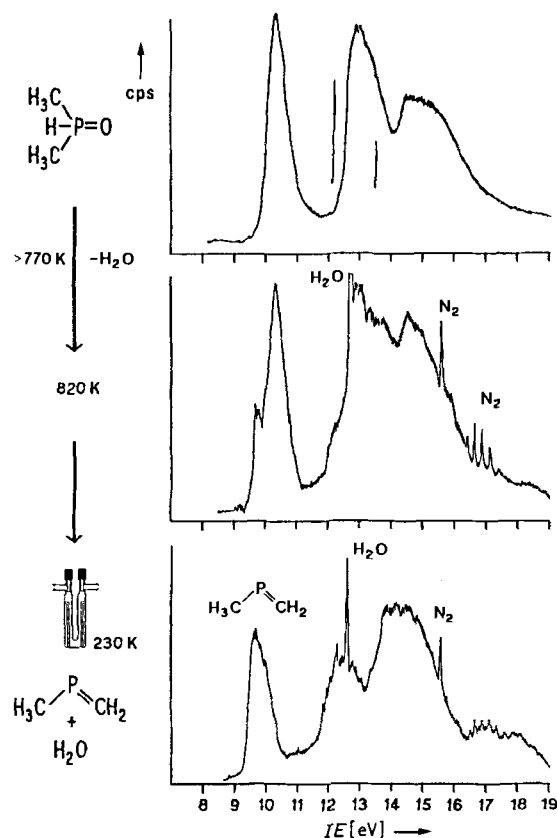


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Dimethylphosphanoxid (oben) und seinem 820 K-Thermolysegemisch an Quarzwolle aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  (Mitte) sowie nach Zwischenschalten einer 230 K-Kühlfalle zum Ausfrieren von unzersetztem  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$  (unten).

beginnende Zersetzung ist am Auftreten der charakteristischen  $\text{H}_2\text{O}$ -Ionisationsnadel bei 12.6 eV erkennbar. Durch Zwischenschalten einer 230 K-Kühlfalle läßt sich unzersetztes Dimethylphosphanoxid ausfrieren, so daß die Banden von  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Dehydratisierungs-Produkt (vgl.<sup>[11]</sup>: 9.7, 10.0, 12.4 und 14.3 eV) im Spektrum dominieren. Oberhalb 970 K spaltet sich, wie bereits früher beobachtet<sup>[1]</sup>, Methan ab ( $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{P} + \text{CH}_4$ ).

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. M. Bankmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Gasphasen-Reaktionen, 75. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und dem Land Hessen gefördert. Wir danken Herrn Prof. K. Kühlein (Hoechst AG) für Chemikalien. – 74. Mitteilung: H. Bock, B. Solouki in S. Patai; Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989, S. 555–653.

Dimethylphosphanoxid zersetzt sich thermisch somit unter Wasser-Abspaltung! Diese neuartige Darstellungsmethode für 2-Phosphapropen kann z. B. durch Umsetzung an fein granuliertem Silicagel derart optimiert werden<sup>[2]</sup>, daß sie der nur unter diffizilen Reaktionsbedingungen und in mäßigen Ausbeuten verlaufenden HCl-Eliminierung aus Dimethylchlorphosphan<sup>[1]</sup> überlegen ist. Auskondensieren des hochreaktiven 2-Phosphapropens in einer Kühlfalle bei 77 K und vorsichtiges fraktioniertes Auftauen ermöglichen beispielsweise, das Kopf-Schwanz-Dimer *trans*-1,3-Dimethyl-1,3-diphosphetan massen- und PE-spektroskopisch zu charakterisieren<sup>[2, 8]</sup>; es hinterbleibt ein zähflüssiges, glasiges Polymer.

Die überraschende Dimethylphosphanoxid-Dehydratisierung ist ein in der Organophosphor-Chemie bislang unbekannter Reaktionstyp<sup>[5]</sup>. Zu seiner „Rationalisierung“ wird daher der MNDO-Energiehyperflächen-Ausschnitt (Abb. 2)

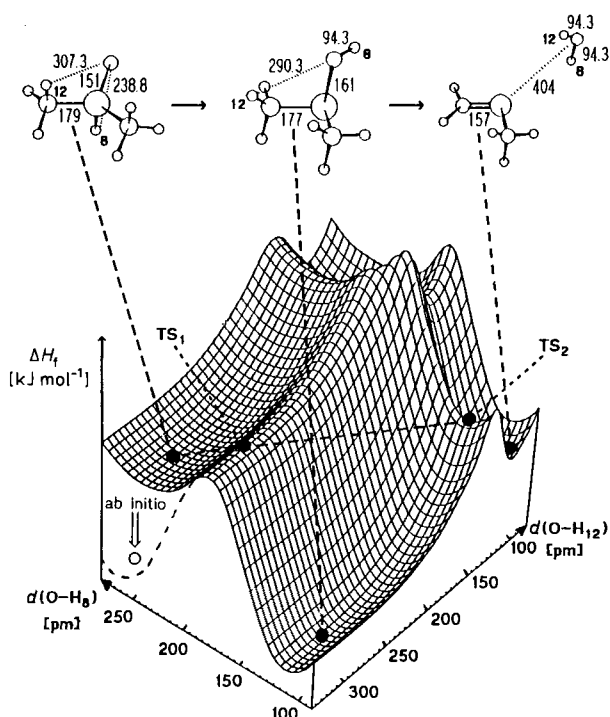
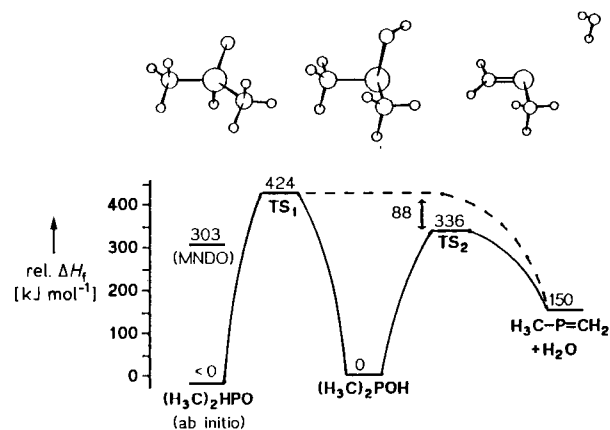


Abb. 2. Zweiparametrischer MNDO-Hyperflächenausschnitt der Isomerisierung von Dimethylphosphanoxid zu Dimethylhydroxyphosphan und der H<sub>2</sub>O-Eliminierung zu H<sub>3</sub>C-P=CH<sub>2</sub> sowie MNDO-optimierte Strukturen dieser Verbindungen (○: aus ab-initio-Rechnungen extrapolierter Wert, vgl. Text).

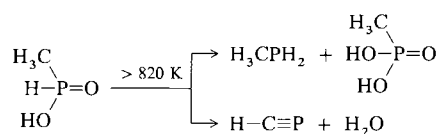
berechnet, auf dem durch Wahl der Koordinaten  $d(\text{O} \dots \text{H}_8)$  und  $d(\text{O} \dots \text{H}_{12})$  aus den insgesamt  $(3 \times 11 - 6) = 27$  Freiheitsgraden sowohl die beiden Eduktisomere  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$  und  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}-\text{OH}$  als auch die Produkte  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu finden sind<sup>[9]</sup>. Folgende im Rahmen der Näherung spekulative Einblicke in den Thermolyse-Ablauf sind zu entnehmen: Dimethylphosphanoxid liegt nach MNDO-Bildungsenthalpien in einem relativ flachen, bei Einbezug von  $d$ -Polarisationsfunktionen in einen ab-initio-Basisatz<sup>[9]</sup> in einem wesentlich tieferen Potentialkessel (Abb. 2: ○). Die MNDO-Isomerisierungsbarriere  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}-\text{OH} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$  beträgt etwa  $420 \text{ kJ mol}^{-1}$  und stimmt mit Literaturwerten<sup>[10]</sup> überein. Über den ersten und energetisch hochliegenden Übergangszustand TS<sub>1</sub> führt der Reaktionspfad minimaler Energie entlang der Hyperflächenflanke zum  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$  tiefer gelegenen Sattelpunkt TS<sub>2</sub> der 1,2-HOH-Eliminierung (Schema 1).



Schema 1. Enthalpiedifferenzen  $\Delta H_f$  aus MNDO-Rechnungen.

Die insgesamt endotherme H<sub>2</sub>O-Eliminierung läuft vermutlich infolge Entropiegewinn gegenüber der energetisch günstigeren Isomerisierung bevorzugt ab. Das Reaktionsprofil (Schema 1) ist mit dem Vorbehalt der zahlreichen Näherungsannahmen – insbesondere bezüglich der ausgewählten Freiheitsgrade – auch damit in Einklang, daß das mögliche Isomerisierungsprodukt  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}-\text{OH}$  PE-spektroskopisch nicht einmal in Spuren beobachtet wird: Unter den angenähert unimolekularen Thermolyse-Bedingungen (Meßdruck 10 Pa) ist offenbar eine wirksame Dissipation der im „chemisch aktivierten“  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}-\text{OH}$  gespeicherten Aktivierungsenergie nur bei gleichzeitiger Abspaltung von Wasser möglich<sup>[11]</sup>.

Der hier vorgestellte Reaktionstyp zur Herstellung ungesättigter Phosphor(III)-Verbindungen durch thermische Wasserabspaltung aus Phosphanoxiden läßt sich auf andere Derivate übertragen<sup>[2]</sup>:



So disproportioniert Methylphosphonigsäure bei Erhitzen im Gasstrom auf 820 K nur teilweise in Methylphosphan und Methylphosphonsäure; in etwa gleicher Ausbeute entsteht Phosphaacetylen durch Wasserabspaltung<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 20. März 1989 [Z 3236]

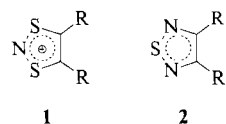
- [1] H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 265, zit. Lit. Unterdessen ist auch 1-Phosphapropen PE-spektroskopisch charakterisiert worden: S. Lacombe, D. Gonbeau, J.-L. Cabioch, B. Pellerin, J.-M. Denis, G. Pfister-Guillozo, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6984.
- [2] Vgl. M. Bankmann, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1989, und den dort gegebenen umfangreichen Literaturüberblick. Neue Übersichtsartikel: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; J. I. G. Cadogan, P. K. G. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 3; K. Karaghiosoff, A. Schmidtpeter, *ibid.* 36 (1988) 217.
- [3] Eine sorgfältige Literaturrecherche ergab, daß Cyclohexyl- und (Pentan-3-yl)-phosphanoxide  $\text{RH}_2\text{P}=\text{O}$  bei Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$  Produktgemische liefern, aus denen in geringen Ausbeuten Tetraalkyltetraphosphane  $(\text{RP})_4$  isoliert werden können: W. M. A. Henderson, Jr., M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2462.
- [4] Vgl. z. B. Wissenschaftliches Symposium „125 Jahre Hoechst“, Festschrift Hoechst AG 1989, S. 72.
- [5] Vgl. J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York 1978, S. 839f.

- [6] Berechnungen an substituierten Phosphanoxiden  $\text{XYHP}=\text{O}$  mit  $\text{X,Y}=\text{H,CH}_3,\text{NH}_2,\text{OR,F}$  [M. S. Gordon, J. A. Boatz, M. W. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2998; *ibid.* 91 (1987) 1743] ergeben, daß die Oxo-Formen meist stabiler sind als die Hydroxy-Isomere  $\text{XYP-OH}$  und daß die Aktivierungsbarriere  $\text{H}_3\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{POH}$  etwa  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen sollte. Als Thermolyse-Kanäle werden Abspaltungen von  $\text{HX}$  oder  $\text{XY}$  diskutiert; die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  bleibt unberücksichtigt. Experimentell wird die Hydroxy-Form nur bei acceptor-substituierten Derivaten wie  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{P-OH}$  [J. E. Grifflith, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3442] oder bei Komplex-Stabilisierung z. B. in  $[(\text{OC})_4\text{HalMn} \dots \text{PR}_2\text{OH}]$  beobachtet [E. Lindner, B. Schilling, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3266].
- [7] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* 173 (1988) 31, zit. Lit.
- [8] Vertikale Ionisierungsenergien von  $(\text{CH}_3)_2\text{HP}=\text{O}$  mit Zuordnung: 10.32 ( $n_0$ ,  $\pi_{\text{P}=\text{O}}$ ), 12.9 ( $\sigma_{\text{PC}}$ ,  $\sigma_{\text{PH}}$ ,  $\sigma_{\text{PO}}$ ) und  $>14.5 \text{ eV}$  ( $\sigma_{\text{CH}}$ ). *trans*-1,3-Dimethyl-1,3-diphosphetan:  $m/z$  120 ( $M^+$ ), 105 ( $M^+-\text{CH}_3$ ), 92, 77, 75, 57, 45;  $IE^v = 8.0$  ( $4b_g$ ), 9.3 ( $6a_g$ ), 11.3 ( $3b_g$ ,  $3a_u$ ,  $5b_u$ ), 12.9–15.5 eV;  $\Delta H(\text{MNDO}) = -274.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- [9] Bekanntlich werden MNDO-Bildungsenthalpien vierfach koordinierter Phosphor(v)-Verbindungen wegen Nichtberücksichtigung von d-Polarisationsfunktionen im MNDO-Parametersatz häufig zu hoch berechnet [vgl. M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3607]. Andererseits sollten, da die ab-initio-Studien [6] in Einklang mit experimentellen Daten nahezu alle Derivate  $\text{HXYP-OH}$  zwischen 10–60  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabiler ausweisen als die entsprechenden Tautomere  $\text{XYPOH}$ , die Übergangszustände sowohl der Isomerisierung als auch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Eliminierung nach dem von Hammond formulierten Prinzip [*J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334] bei endothermen Reaktionen produktähnlich sein und somit die MNDO-Ergebnisse für die Phosphor(III)-Derivate diesen Teil der Energiehyperfläche (Abb. 2) zufriedenstellend annähern. Für die Phosphor(v)-Ausgangsverbindung  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$  ist zusätzlich die ab-initio-Gesamtenergie [6] eingetragen (Abb. 2:  $\odot$ ), um die nach MNDO zu gering berechnete Tiefe des Potential-Tales anzudeuten.
- [10] Vgl. z. B. M. W. Schmidt, S. Yabushita, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 32 sowie [6] und C. J. Cramer, C. E. Dykstra, S. E. Denmark, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 17. Berechnet werden Isomerisierungsbarrieren  $\text{R}_2\text{POH} \rightarrow \text{R}_2\text{HP}=\text{O}$  zwischen 290 und 365  $\text{kJ mol}^{-1}$ .
- [11] Vgl. hierzu H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 504, zit. Lit. Das durch Methylazid-Pyrolyse erzeugte, „chemisch aktivierte“  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  spaltet im sich anschließenden zweiten Reaktionskanal zu  $\text{HCN}$  den eliminierten  $\text{H}_2$  bei 500 K niedrigerer Temperatur ab als bei vorheriger Isolierung in einer 180 K-Kühlfalle.

## 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl – ein stabiles Schwefel-Stickstoff-Radikal\*\*

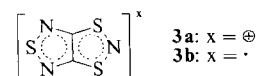
Von Gotthelf Wolmershäuser\* und Rudolf Johann

1,3,2-Dithiazolylum-Ionen  $1^{[1,2]}$  können als aromatische  $6\pi$ -Heterocyclen betrachtet werden. Das gleiche gilt für die neutralen 1,2,5-Thiadiazole  $2^{[3]}$ . Bei der Einelektronen-Reduktion entstehen die jeweiligen radikalischen Spezies  $1^{[1,2,4]}$ . Benzoanellierte Derivate von **1** sind aufgrund ihres günstigen Redoxpotentials, ihrer Planarität und der Stabilität ihrer reduzierten radikalischen Stufe geeignete Bausteine für leitfähige CT-Komplexe  $^{[2,5]}$ .

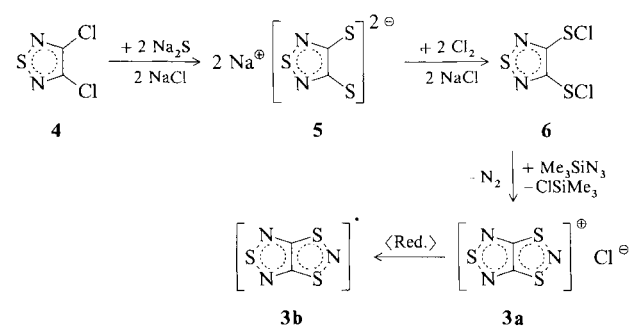


Uns interessiert nun, ob das neuartige Pentalenenalogon **3**, in dem die beiden Ringsysteme **1** und **2** gekuppelt vorlie-

gen, ebenfalls für den Aufbau leitfähiger Systeme in Frage kommt.



Setzt man das Thiadiazol **4** mit  $\text{Na}_2\text{S}$  um, so entsteht das Dianion **5**, welches Rees et al.<sup>[6]</sup> bereits auf anderem Weg erhalten hatten. Mit elementarem Chlor kann **5** in das entsprechende Sulfenylchlorid **6** umgewandelt werden. Wie wir früher gezeigt haben, reagieren 1,2-Disulfenylchloride mit Trimethylsilylazid unter Bildung von Dithiazolylumchloriden<sup>[2]</sup>. Auch bei **6** gelingt diese Reaktion in hoher Ausbeute; man erhält **3a**  $\text{Cl}^\ominus$  als hellorangefarbenen, in polaren Lösungsmitteln mäßig löslichen Feststoff, der bei 195–196 °C unter Zersetzung schmilzt.



In Acetonitril suspendiert, entsteht aus **3a**  $\text{Cl}^\ominus$  mit Natriumdithionit, Triphenylantimon oder  $\text{TCNQ}$  (Tetracyanoquinodimethan)-Lithium rasch eine tiefblaue Lösung von **3b**. Aus Petroletherlösungen, welche auch an der Luft tagelang stabil sind, kristallisiert **3b** in Form schwarzer Nadeln. Gut ausgebildete, tief violette, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entstehen bei langsamer Sublimation im Hochvakuum.

Auskunft über die Struktur von **3b** gaben ESR-spektroskopische Untersuchungen und eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup>. An den Zellparametern fällt zunächst auf, daß die *b*-Achse mit 3.697 Å sehr kurz ist; daraus folgt, daß die Moleküle entlang dieser Achse gestapelt sind. Die Flächennormale ist gegen die Stapelachse um 35.1° geneigt. Im Kristall hat **3b** im Rahmen der Fehlergrenzen  $C_{2v}$ -Symmetrie, die Moleküle sind also planar (max. Abweichung eines Atoms von der mittleren Ebene 0.003 Å; Abb. 1). Dieses

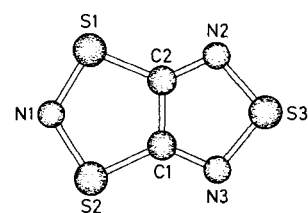


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Abstände [Å] und Winkel [°]: C2-C1 1.426(4), N3-C1 1.312(4), S2-C1 1.730(3), N2-C2 1.316(4), S1-C2 1.725(3), S1-N1 1.653(3), S2-N1 1.648(3), S3-N2 1.642(3), S3-N3 1.642(3), N3-C1-C2 114.4(3), S2-C1-C2 113.3(2), S2-C1-N3 132.3(2), N2-C2-C1 114.0(3), S1-C2-C1 114.0(2), S1-C2-N2 132.1(2), S2-N1-S1 116.8(2), S3-N2-C2 106.2(2), S3-N3-C1 106.1(2), N1-S1-C2 97.8(1), N1-S2-C1 98.1(1), N3-S3-N2 99.3(1).

[\*] Dr. G. Wolmershäuser, Dipl.-Chem. R. Johann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Ergebnis deckt sich mit den Befunden beim resonanzstabilisierten Benzobisdithiazol-Radikalkation ( $\text{BBDTA}^{\oplus}$ )<sup>[8]</sup>. Bei Benzodithiazol ( $\text{BDTA}$ )<sup>[1b]</sup> hingegen ist der Dithiazolring