

- der chelatkontrollierten Addition eines Lithiumenolats an ein *N*-(2-Siloxy-alkyliden)silylamin beobachtet werden: 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**: $K_p = 91\text{--}93\text{ }^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$; $de = 85\%$; α_D^{20} ($c = 0.8$, 95% währ. Ethanol) = 9.7%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.29$ (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 1.88 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.42 (d, $J = 7\text{ Hz}$, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.48–3.69 (m, 4H), 3.74–3.88 (m, 1H), 4.32 (dd, $J = 8.5, 6\text{ Hz}$, 1H), 4.67–4.73 (m, 2H). – **7a**: $de = 91\%$; α_D^{20} ($c = 2.4$, 95% währ. Ethanol) = -91.2%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.27$ (d, $J = 6\text{ Hz}$, 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, $J = 6\text{ Hz}$, 1H), 4.69–4.89 (3m, 5H), 6.01 (d, $J = 9.5\text{ Hz}$, 1H). – **7b**: $K_p = 132\text{ }^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$; $de = 95\%$; α_D^{20} ($c = 1.3$, 95% währ. Ethanol) = -86.6%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.1$ (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 1.21 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 1.27 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 2.95 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$, 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, $J = 6.5, 5.5\text{ Hz}$, 1H), 4.66–4.88 (2m, 3H), 6.00 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1H). – **7c**: $de = 96\%$; α_D^{20} ($c = 2.5$, 95% währ. Ethanol) = -39.2%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.07$ (s, 9H), 1.09 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 1.22 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 3H), 3.04 (d, $J = 5\text{ Hz}$, 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, $J = 6, 5\text{ Hz}$, 1H), 4.63–4.79 (m, 2H), 4.80–4.89 (m, 1H), 5.97 (d, $J = 9.5\text{ Hz}$, 1H), 7.34–7.46 (m, 3H), 7.67–7.74 (m, 2H). – **10a**: 79.6%; $de = 90\%$; α_D^{20} ($c = 1$, 95% währ. Ethanol) = 12.1%; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 16.05, 58.99, 62.82, 67.18, 71.71, 74.37, 75.02, 94.17$. – **11**: 81%; $de = 90\%$; α_D^{20} ($c = 2.6$, 95% währ. Ethanol) = -30.8%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.26$ (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.51–3.58 (m, 4H), 3.68–3.87 (m, 4H), 4.04 (dd, $J = 1.5, 4\text{ Hz}$, 1H), 4.10–4.17 (m, 1H), 4.77 (s, 2H), 4.85 (s, 2H), 9.69 (d, $J = 1.5\text{ Hz}$, 1H). – **12**: 86.2%; $de = 83\%$; α_D^{20} ($c = 1.2$, 95% währ. Ethanol) = 11.5%; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 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): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 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**: Lithierung 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

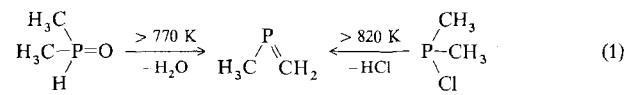
Professor Gottfried Märkl zum 60. Geburtstag gewidmet

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^[1, 2]. Unbekannt ist bislang^[3] ihre Herstel-

[*] 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.

lung durch thermische Dehydratisierung z. B. der inzwischen auch in technischem Maßstab^[4] zugänglichen Dialkylphosphoxide $\text{R}_2\text{HP}=\text{O}$. Allgemein gilt die $\text{P}=\text{O}$ -Bindung mit Bindungsdissoziationsenthalpien zwischen 520 und 720 kJ mol⁻¹^[5, 6] als energetisch günstig; ihre bevorzugte Bildung wird in Wittig- oder Arbusow-Reaktionen genutzt^[5]. Wir berichten hier über die Gasphasen-Thermolyse von Dimethylphosphanoxid^[2, 4] zu dem bereits durch HCl-Abspaltung aus Dimethylchlorphosphoran^[1, 2, 4] 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 Echtzeitanalytik^[7], so sind dem bei Raumtemperatur registrierten Ionisationsmuster keinerlei Hinweise auf ein Hydroxy-Isomer zu entnehmen^[8] (Abb. 1 oben). Die oberhalb 770 K

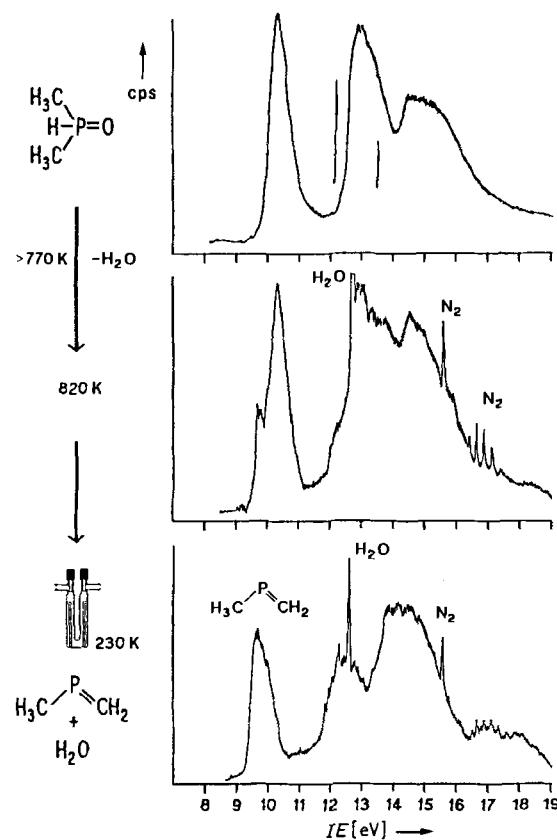


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Dimethylphosphanoxid (oben) und seinem 820 K-Thermolysegemisch an Quarzwolle aus H_2O und $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$ (Mitte) sowie nach Zwischenschalten einer 230 K-Kühlzelle zum Ausfrieren von unzerstettem $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HP}=\text{O}$ (unten).

beginnende Zersetzung ist am Auftreten der charakteristischen H_2O -Ionisationsnadel bei 12.6 eV erkennbar. Durch Zwischenschalten einer 230 K-Kühlzelle läßt sich unzerstettem Dimethylphosphanoxid ausfrieren, so daß die Banden von H_2O und dem Dehydratisierungs-Produkt (vgl.^[11]: 9.7, 10.0, 12.4 und 14.3 eV) im Spektrum dominieren. Oberhalb 970 K spaltet sich, wie bereits früher beobachtet^[11], Methan ab ($\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{P} + \text{CH}_4$).

Dimethylphosphinoxid zersetzt sich thermisch somit unter Wasser-Abspaltung! Diese neuartige Darstellungs-methode für 2-Phosphapropen kann z. B. durch Umsetzung an fein granuliertem Silicagel derart optimiert werden^[2], daß sie der nur unter diffizilen Reaktionsbedingungen und in mäßigen Ausbeuten verlaufenden HCl-Eliminierung aus Dimethylchlorphosphor überlegen ist. Auskondensieren des hochreaktiven 2-Phosphapropens in einer Kühlzelle 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^[2, 8]; es hinterbleibt ein zähflüssiges, glasiges Polymer.

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

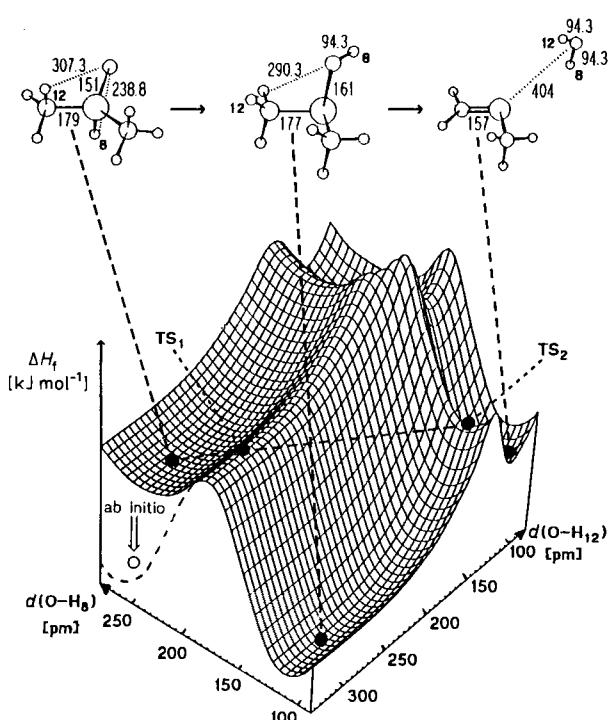
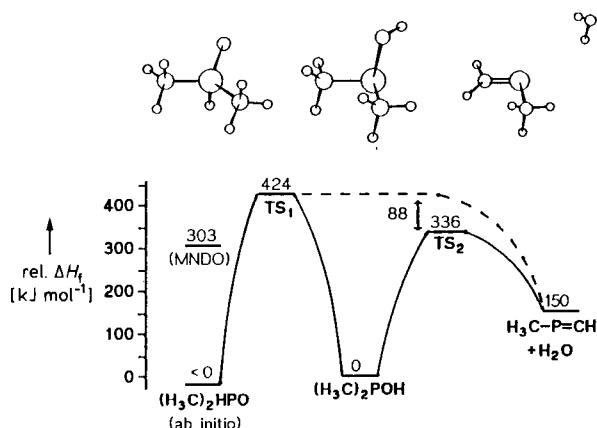


Abb. 2. Zweiparametrischer MNDO-Hyperflächenausschnitt der Isomerisierung von Dimethylphosphinoxid zu Dimethylhydroxyphosphor und der H₂O-Eliminierung zu H₃C-P=CH₂ sowie MNDO-optimierte Strukturen dieser Verbindungen (○: aus ab-initio-Rechnungen extrapoliertes Wert, vgl. Text).

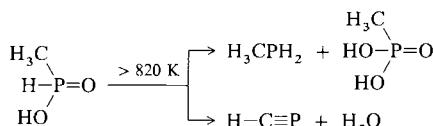
berechnet, auf dem durch Wahl der Koordinaten $d(O \dots H_8)$ und $d(O \dots H_{12})$ aus den insgesamt $(3 \times 11 - 6) = 27$ Freiheitsgraden sowohl die beiden Eduktisomere (H₃C)₂HP=O und (H₃C)₂P—OH als auch die Produkte H₃C—P=CH₂ und H₂O zu finden sind^[9]. Folgende im Rahmen der Näherung spekulative Einblicke in den Thermolyse-Ablauf sind zu entnehmen: Dimethylphosphinoxid liegt nach MNDO-Bildungsenthalpien in einem relativ flachen, bei Einbezug von d-Polarisationsfunktionen in einem ab-initio-Basisatz^[9] in einem wesentlich tieferen Potentialkessel (Abb. 2: ○). Die MNDO-Isomerisierungsbarriere (H₃C)₂P—OH \rightarrow (H₃C)₂HP=O beträgt etwa 420 kJ mol⁻¹ und stimmt mit Literaturwerten^[10] überein. Über den ersten und energetisch hochliegenden Übergangszustand TS₁ führt der Reaktionspfad minimaler Energie entlang der Hyperflächenflanke zum 88 kJ mol⁻¹ tiefer gelegenen Sattelpunkt TS₂ der 1,2-HOH-Eliminierung (Schema 1).



Schema 1. Enthalpiedifferenzen ΔH_r aus MNDO-Rechnungen.

Die insgesamt endotherme H₂O-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 (H₃C)₂P—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“ (H₃C)₂P—OH gespeicherten Aktivierungsenergie nur bei gleichzeitiger Abspaltung von Wasser möglich^[11].

Der hier vorgestellte Reaktionstyp zur Herstellung ungesättigter Phosphor(III)-Verbindungen durch thermische Wasserabspaltung aus Phosphinoxiden läßt sich auf andere Derivate übertragen^[12]:



So disproportioniert Methylphosphonigsäure bei Erhitzen im Gasstrom auf 820 K nur teilweise in Methylphosphor und Methylphosphonsäure; in etwa gleicher Ausbeute entsteht Phosphaacetylen durch Wasserabspaltung^[12].

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. Schmidt Peter, *ibid.* 36 (1988) 217.

[3] Eine sorgfältige Literaturrecherche ergab, daß Cyclohexyl- und (Pentan-3-yl)-phosphinoxide RH₂P=O bei Erhitzen auf 60 °C/1 Torr Produktgemische liefern, aus denen in geringen Ausbeuten Tetraalkyltetraphosphetane (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.

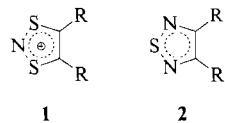
[5] Vgl. J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York 1978, S. 839 f.

- [6] Berechnungen an substituierten Phosphanoxiden $XYHP=O$ mit $X, Y = H, CH_3, NH_2, OR, F$ [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 $XYPOH$ und daß die Aktivierungsbarriere $H_2P=O \rightarrow H_2POH$ etwa 300 kJ mol^{-1} betragen sollte. Als Thermolyse-Kanäle werden Abspaltungen von HX oder XY diskutiert; die Abspaltung von H_2O bleibt unberücksichtigt. Experimentell wird die Hydroxy-Form nur bei acceptor-substituierten Derivaten wie $(F_3C)_2P-OH$ [J. E. Griffith, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3442] oder bei Komplex-Stabilisierung z. B. in $[(OC)_4HAlMn .. PR_2OH]$ 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 $(CH_3)_2HP=O$ mit Zuordnung: 10.32 (π_{O} , $\pi_{\text{P}=O}$), 12.9 (σ_{PC} , σ_{PH} , σ_{PO}) und $> 14.5 \text{ eV}$ (σ_{CH}). *trans*-1,3-Dimethyl-1,3-diphosphetan: m/z 120 (M^{\oplus}), 105 ($M^{\oplus} - CH_3$), 92, 77, 75, 57, 45; $I_E^{\oplus} = 8.0$ ($4b_g$), 9.3 ($6a_g$), 11.3 ($3b_g$, $3a_u$, $5b_u$), 12.9–15.5 eV; $\Delta H(\text{MNDQ}) = -274.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- [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 HX YPO zwischen 10–60 kJ mol^{-1} stabiler ausweisen als die entsprechenden Tautomere XYPOH, die Übergangszustände sowohl der Isomerisierung als auch der H_2O -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 Energieoberfläche (Abb. 2) zufriedenstellend annähern. Für die Phosphor(v)-Ausgangsverbindung $(H_3C)_2HP=O$ ist zusätzlich die ab-initio-Gesamtenergie [6] eingetragen (Abb. 2: ○), 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 $R_2POH \rightarrow R_2HP=O$ zwischen 290 und 365 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“ $H_2C=NH$ spaltet im sich anschließenden zweiten Reaktionskanal zu HCN den eliminierten H_2 bei 500 K niedrigerer Temperatur ab als bei vorheriger Isolierung in einer 180 K-Kühlzelle.

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

Von Gotthelf Wolmershäuser* und Rudolf Johann

1,3,2-Dithiazolylium-Ionen **1**^[1, 2] können als aromatische 6π -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, 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].

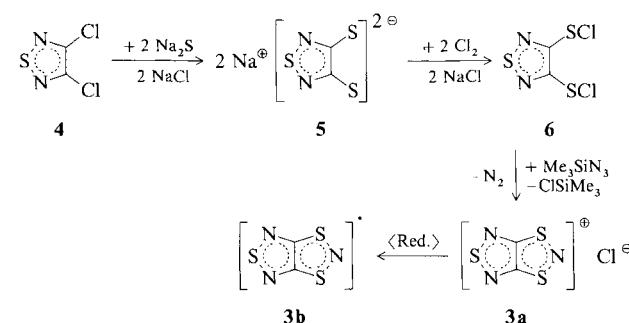


Uns interessierte nun, ob das neuartige Pentalenanalogen **3**, in dem die beiden Ringsysteme **1** und **2** gekuppelt vorlie-

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



Setzt man das Thiadiazol **4** mit Na_2S um, so entsteht das Dianion **5**, welches Rees et al.^[6] 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 Dithiazolyliumchloriden^[2]. Auch bei **6** gelingt diese Reaktion in hoher Ausbeute; man erhält **3a** Cl^{\oplus} als hellorangefarbenen, in polaren Lösungsmitteln mäßig löslichen Feststoff, der bei 195–196 °C unter Zersetzung schmilzt.



In Acetonitril suspendiert, entsteht aus **3a** Cl^{\oplus} mit Na_3N ein 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** gab ESR-spektroskopische Untersuchungen und eine Röntgenstrukturanalyse^[7]. 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 Fehlerrgrenzen C_{2v} -Symmetric, die Moleküle sind also planar (max. Abweichung eines Atoms von der mittleren Ebene 0.003 Å; Abb. 1). Dieses

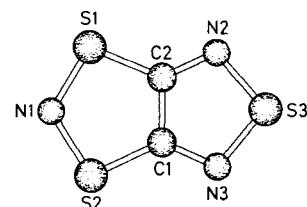


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Abstände [Å] und Winkel [°]: C2-C1 1.426(4), N3-C1 1.312(4), S2-C1 1.730(3), N2-C2 1.316(4), S1-C2 1.725(3), S1-N1 1.653(3), S2-N1 1.648(3), S3-N2 1.642(3), S3-N3 1.642(3); N3-C1-C2 114.4(3), S2-C1-C2 113.3(2), S2-C1-N3 132.3(2), N2-C2-C1 114.0(3), S1-C2-C1 114.0(2),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

Ergebnis deckt sich mit den Befunden beim resonanzstabilisierten Benzobisdithiazol-Radikalkation (BBDTA^{•+})^[8]. Bei Benzodithiazol (BDTA)^[1b] hingegen ist der Dithiazolring

[*] 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.