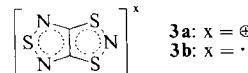
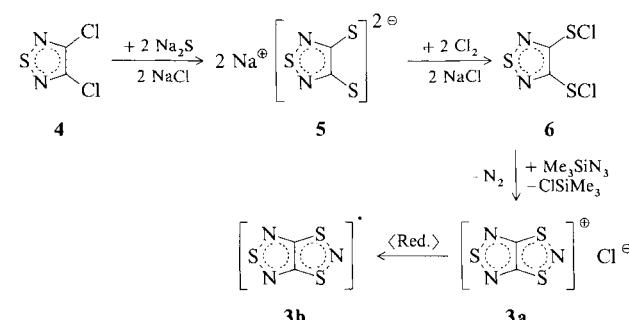


- [6] Berechnungen an substituierten Phosphanoxiden  $\text{XYHP}=\text{O}$  mit  $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OR}, \text{F}$  [M. S. Gordon, J. A. Boatz, M. W. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2998; *ibid.* 91 (1987) 1743] ergeben, daß die Oxo-Formen meist stabiler sind als die Hydroxy-Isomere  $\text{XYPOH}$  und daß die Aktivierungsbarriere  $\text{H}_2\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{POH}$  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  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{P}-\text{OH}$  [J. E. Griffith, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3442] oder bei Komplex-Stabilisierung z. B. in  $[\text{OC}]_4\text{AlMn..PR}_2\text{OH}$  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 ( $\text{n}_{\text{o}}$ ,  $\text{n}_{\text{p}=0}$ ), 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-diphosphoran:  $m/z$  120 ( $M^{\oplus}$ ), 105 ( $M^{\oplus}-\text{CH}_3$ ), 92, 77, 75, 57, 45;  $I\mathcal{E}^{\circ} = 8.0$  ( $4\text{b}_g$ ), 9.3 ( $6\text{a}_g$ ), 11.3 ( $3\text{b}_g$ ,  $3\text{a}_u$ ,  $5\text{b}_u$ ), 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  $\text{HXYPO}$  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 Energiedifferenzfläche (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: ○), 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-Kühlzelle.

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 Dithiazoliumchloriden<sup>[21]</sup>. Auch bei **6** gelingt diese Reaktion in hoher Ausbeute; man erhält **3a**  $\text{Cl}^{\oplus}$  als hellorangefarbenen, in polaren Lösungsmitteln mäßig löslichen Feststoff, der bei 195–196 °C unter Zersetzung schmilzt.



In Acetonitril suspendiert, entsteht aus **3a**  $\text{Cl}^{\oplus}$  mit  $\text{Na}^+$   $\text{Na}^+ \text{Dithiazolium-Ionen}$  **1**<sup>[11, 21]</sup> oder  $\text{TCNQ}(\text{Tetracyanoquinodimethan})\text{-Lithium}$  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** gab 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 Fehlerrgrenzen  $C_{2v}$ -Symmetric, die Moleküle sind also planar (max. Abweichung eines Atoms von der mittleren Ebene 0.003 Å; Abb. 1). Dieses

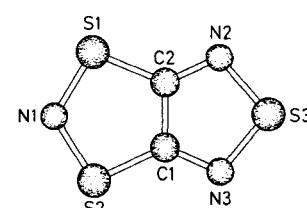
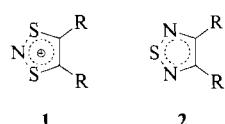


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Abstände [Å] und Winkel [°]: C2-C1 1.426(4), N3-C1 1.312(4), S2-C1 1.730(3), N2-C2 1.316(4), S1-C2 1.725(3), S1-N1 1.653(3), S2-N1 1.648(3), S3-N2 1.642(3), S3-N3 1.642(3); N3-C1-C2 114.4(3), S2-C1-C2 113.3(2), S2-C1-N3 132.3(2), N2-C2-C1 114.0(3), S1-C2-C1 114.0(2),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

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

Von Gotthelf Wolmershäuser\* und Rudolf Johann

1,3,2-Dithiazolium-Ionen **1**<sup>[11, 21]</sup> können als aromatische  $6\pi$ -Heterocyclen betrachtet werden. Das gleiche gilt für die neutralen 1,2,5-Thiadiazole **2**<sup>[3]</sup>. Bei der Einelektronen-Reduktion entstehen die jeweiligen radikalischen Spezies<sup>[1, 2, 4]</sup>. Benzoanellierte Derivate von **1** sind aufgrund ihres günstigen Redoxpotentials, ihrer Planarität und der Stabilität ihrer reduzierten radikalischen Stufe geeignete Bausteine für leitfähige CT-Komplexe<sup>[2, 5]</sup>.



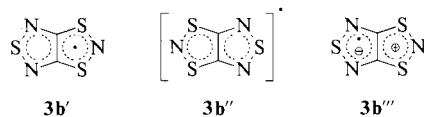
Uns interessierte nun, ob das neuartige Pentalenanalogen **3**, in dem die beiden Ringsysteme **1** und **2** gekuppelt vorlie-

[\*] 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 (BBDTA<sup>•+</sup>)<sup>[18]</sup>. Bei Benzodithiazol (BDTA)<sup>[19b]</sup> hingegen ist der Dithiazolring

leicht abgeknickt. Die S-N-Abstände sind in **3b** in beiden Molekülteilen mit 1.65 bzw. 1.64 Å etwa gleich groß und sprechen für Einfachbindungen mit partiell Doppelbindungscharakter (BDTA<sup>[1b]</sup>: 1.65 Å, BBDTA<sup>⊕[8]</sup>: 1.62 Å).  $d(S-N) = 1.62$  Å wurde auch im **3b**-Analogon 1,4-Dithia-2,3,5,6-tetraazapentalen<sup>[9]</sup> gefunden. Auch die C-C-Bindung (1.426(4) Å) sowie die C-N- und die C-S-Bindungen (1.32 Å bzw. 1.73 Å) werden am besten als Einfachbindungen mit partiell Doppelbindungscharakter beschrieben. Der Vergleich der Bindungslängen in **3b** mit denen in Dithiazoliumsalzen, Dithiazolylen und Thiadiazolen weist darauf hin, daß der Grenzformel **3b'** mehr Gewicht gegeben werden sollte als **3b''**. Eine adäquate Beschreibung gibt **3b'''**, berücksichtigt man, daß das Molekül planar ist.



Während bei anderen Dithiazol-Radikalen relativ kurze intermolekulare S···S-Kontakte (z.B. bei BDTA<sup>[1b]</sup> 3.17 Å) gefunden werden, beträgt bei **3b** der kürzeste intermolekulare S···S-Abstand 3.38 Å; der Abstand zwischen den Molekülebenen entspricht mit 3.7 Å sogar dem van-der-Waals-Abstand. Offenbar macht die Spindelokalisation über das ganze Molekül engere intermolekulare Kontakte unnötig.

Das ESR-Spektrum von **3b** steht in Einklang mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse. Man erhält in Dichlormethan (20 °C) ein Triplett [ $\alpha(N) = 11.21$  G für N1] von Quintett [ $\alpha(N) = 0.85$  G für die äquivalenten Atome N2 und N3]. Der g-Wert beträgt 2.0061. Die Stickstoff-Kopplungskonstanten der bislang bekannten 1,3,2-Dithiazol-2-yle liegen im Bereich von 10.4–11.4 G<sup>[10]</sup>. Dagegen haben einfache 1,2,5-Thiadiazol-Radikalionen mit zwei äquivalenten N-Atomen  $\alpha(N)$ -Werte von ca. 5.3 G<sup>[11]</sup>.

Das bei niedriger Ionisierungsenergie erhaltene Massenspektrum von **3b** hat erwartungsgemäß einen intensiven Molekülpeak. Die IR-Spektren von **3a** und **3b** sind sehr einfach und ähneln einander im Bandenmuster. Im UV-VIS-Spektrum von **3b** in Dichlormethan findet man neben einer breiten Bande bei 595.5 nm (blaue Farbe) Banden bei 373.2, 346.3 und 267.7 nm; die langwelligste Bande zeigt in unpolaren Lösungsmitteln Schwingungsfeinstruktur.

#### Arbeitsvorschriften

**5:** Zu einer Lösung von 906 mg (11.61 mmol) Na<sub>2</sub>S in 50 mL 70 proz. Ethanol werden 900 mg (5.81 mmol) **4**, gelöst in 5 mL Ethanol, gegeben. Nach 45 min wird die nun hellorange Lösung bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit je 15 mL Ethanol extrahiert und der Ethanolextrakt bis zur Trockene eingedampft. Der dunkelorange, glasartige Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 575 mg (51%). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1415$ (w), 1375(w), 1290(s), 1220(m), 1190(m), 1015(s) 795(m), 605(w) cm<sup>-1</sup>.

**3a:** 700 mg (3.61 mmol) fein gepulvertes **5** werden in 40 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und auf –20 °C gekühlt. In die Suspension wird 10 min Chlor eingeleitet. Nach weiteren 10 min läßt man das Reaktionsgemisch auf –5 °C erwärmen, zieht überschüssiges Chlor ab und zentrifugiert. Die gelbe Lösung wird eingeengt, der ölige Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und bei 20 °C mit 0.42 g (3.65 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung (ca. 1 h) wird der hellorange Feststoff abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 270 mg (38% bezogen auf eingesetztes **5**). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1163$ (vw), 1005(vw), 895(vw), 827(s), 773(w), 733(s), 549(w), 521(m), 509(s), 421(m), 401(vw) cm<sup>-1</sup>. Fp = 195–196 °C (Zers.).

**3b:** Zu einer stark gerührten Suspension von 1.5 g (8.6 mmol) fein pulverisiertem Natriumdithionit in 15 mL Acetonitril werden 100 mg (0.51 mmol) **3a** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 mL Petrolether überschichtet. Nach wenigen Minuten wird die nun blaue Petroletherphase durch frischen Petrolether ersetzt; das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis die Petroletherphase farblos bleibt. Die vereinigten Petroletherphasen werden bis zur Trockene eingeengt; Reinigung durch Sublimation im Vakuum ist möglich. Ausbeute:

55.9 mg (68%) schwarze Nadeln. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1347$ (vw), 1214(m), 833(vw), 779(m), 775(s), 680(s), 671(w), 505(m), 485(m) cm<sup>-1</sup>. Zersetzung ab ca. 100 °C.

Eingegangen am 30. März 1989 [Z 3265]

- [1] a) G. K. MacLean, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 807–808; G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. S. Rao, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1405–1416; b) E. G. Awere, N. Burford, C. Mailer, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, A. J. Banister, H. Oberhammer, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 66–69.
- [2] G. Wohmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 573–574; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 323–326.
- [3] L. M. Weinstock, I. Shinkai in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6/4 B, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 513–543.
- [4] N. M. Atherton, J. N. Ockwell, R. Dietz, *J. Chem. Soc. A* 1967, 771–777; H. Bock, P. Hänel, R. Neidlein, *Phosphorus Sulfur* 39 (1988) 235–252.
- [5] G. Wohmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, L. H. Sutcliffe, *Synth. Met.* 14 (1986) 239–244; E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2594–2599.
- [6] J. L. Morris, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1987, 217–223.
- [7] **3b:** monoklin,  $P_{2_1}/c$ ,  $a = 9.4071$ (8),  $b = 3.6967$ (4),  $c = 15.0071$ (11) Å,  $\beta = 104.56$ (1)°,  $Z = 4$ ; 896 unabhängige Reflexe ( $M_{\text{w}}$ ),  $1.5^\circ \leq \Theta \leq 26^\circ$ , davon 782 beobachtet mit  $F^2 \geq 2.0\sigma$  ( $F^2_0$ ), 74 Parameter,  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.035$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53887, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G. Wohmershäuser, G. Wortmann, M. Schnauber, *J. Chem. Res. (S)* 1988, 358–359.
- [9] J. Kane, R. Schaeffer, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 1403–1404.
- [10] K. F. Preston, J. P. B. Sandall, L. H. Sutcliffe, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 755–759.
- [11] C. L. Kwan, M. Carmack, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1786–1792.

## Erste PE-spektroskopische Untersuchungen von Lithium-, Natrium- und Kalium-*tert*-butoxid \*\*

Von *Manfred Braun\**, *Delia Waldmüller* und *Bernhard Mayer*

Die von mehreren Chemikergenerationen vielseitig genutzten Reagenzien Lithium-, Natrium- und Kalium-*tert*-butoxid liegen weder im Kristall noch in unpolaren Solventien monomer vor, was die üblichen Formelschreibweisen  $\text{LiOC(CH}_3)_3$  **1**,  $\text{NaOC(CH}_3)_3$  **2** und  $\text{KOC(CH}_3)_3$  **3** suggerieren. So weisen Röntgenstrukturanalysen Kalium-*tert*-butoxid als Tetramer aus<sup>[11]</sup>, während beim entsprechenden Natriumalkoholat sowohl Hexamere als auch Nonamere nebeneinander vorliegen<sup>[2, 3]</sup>. Eine unvollständige röntgenographische Untersuchung läßt auch bei Lithium-*tert*-butoxid auf das Vorliegen hexamerer Assoziate schließen<sup>[4]</sup>. In THF bilden die Alkoxide **1**–**3** ausnahmslos Tetramere, wohingegen das Lithiumalkoholat **1** in Benzol, Toluol und Cyclohexan zu Hexameren<sup>[5–7]</sup> aggregiert<sup>[8]</sup>. Selbst in der Gasphase (bis ca. 200 °C) dissoziieren die leicht sublimierbaren Alkoxide nicht zu Monomeren. So soll massenspektrometrischen Untersuchungen zufolge gasförmiges Lithium-*tert*-butoxid ausschließlich hexamer vorliegen<sup>[9]</sup>. Neben Hexameren lassen sich bei Natrium-*tert*-butoxid auch Heptamere in der Gasphase nachweisen<sup>[12]</sup>, während gasförmiges Kalium-*tert*-butoxid laut Massenspektren tetramer ist<sup>[11]</sup>.

[\*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. D. Waldmüller, Dr. B. Mayer  
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.