

1,2,3-DITHIAZOLYLE, EINE NEUE KLASSE PERSISTENTER RADIKALE

Roland MAYER^a, Günter DOMSCHKE^a, Siegfried BLEISCH^a, Jürgen FABIAN^a
Anton BARTL^b und Andrej STAŠKO

^a Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, DDR

^b Zentralinstut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung,

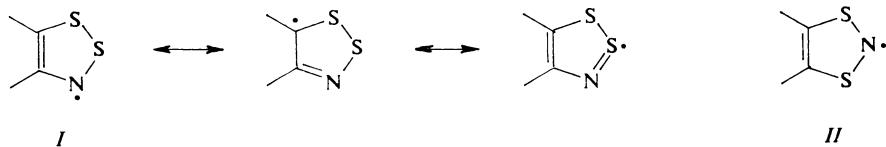
Akademie der Wissenschaften der DDR, 8027 Dresden, DDR und

^c Institut für Physikalische Chemie,
Slovakische Technische Hochschule, 812 37 Bratislava, ČSSR

Eingegangen an 23. Dezember 1982

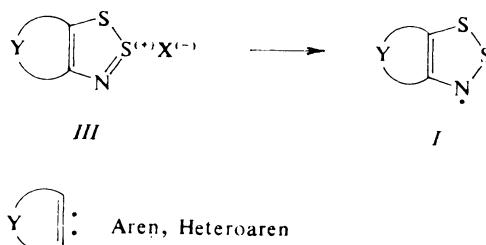
Die persistenten 1,2,3-Dithiazolyde bilden sich aus den verschiedenartigsten Ausgangsverbindungen, zum Teil in sehr einfacher Weise. Es wurde eine größere Anzahl unterschiedlich substituierter 1,2,3-Dithiazolyde hergestellt und ESR- bzw. UV-spektroskopisch charakterisiert. Die Struktur der Radikale konnte durch Rückoxidation in die u. a. als Ausgangsstoffe dienenden 1,2,3-Dithiazoliumsalze, durch ³³S-ESR-Spektren und durch Vergleich der Hyperfeinaufspaltungskonstanten q_N bzw. der Spindichten mit quantenchemisch berechneten Werten gesichert werden.

1,2,3-Dithiazolyde des Typs *I* sind eine neue Klasse persistenter Radikale¹ und mit den kürzlich beschriebenen 1,2,3-Dithiazolylen *II* (ref.²) isomer, Scheme 1. Die Radikale *I* sind nach unterschiedlichsten und zum Teil sehr einfachen Synthesewegen darstellbar und in Lösung oder in einer festen Matrix über Monate haltbar. Sie konnten bisher nicht in Substanz isoliert werden.



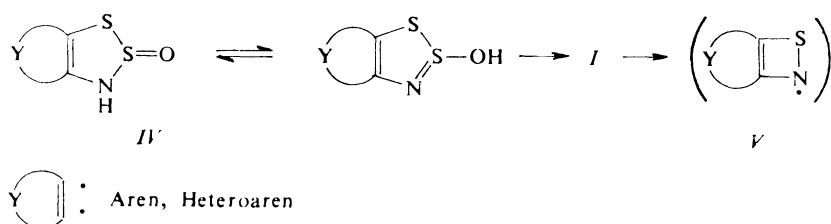
SCHEME 1

Behandelt man areno- oder heteroarenokondensierte Dithiazoliumsalze *III* in geeigneten Suspensions- oder Lösungsmitteln, wie Benzene, Toluol, Methylendichlorid, Acetonitril u. a. mit Metallpulvern, z. B. Zinkstaub oder Natrium, entstehen die 1,2,3-Dithiazolyde *I* in hoher Ausbeute^{3,4}, Scheme 2. Auch die elektrochemische Reduktion der *III* an einer Platinkatode liefert die Radikale *I*, wobei mit fortschreitender Elektrolyse ein kontinuierlicher Zuwachs an Radikalkonzentration beobachtet



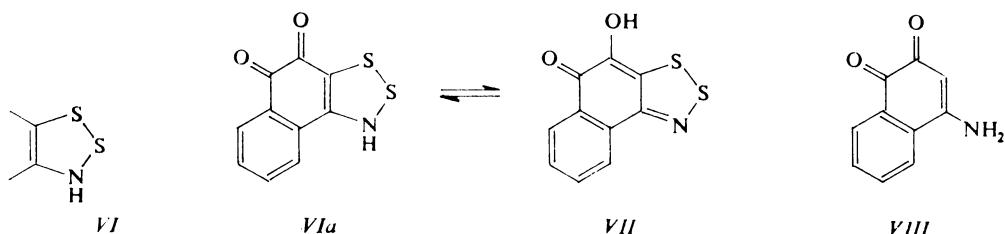
SCHEME 2

werden kann. Diese Methode ist besonders vorteilhaft, wenn sich die Salze *III* leicht herstellen lassen, wie dies etwa in der Reihe der arenokondensierten Dithiazoliumsalze *III* der Fall ist. Heteroarenokondensierte *III* sind bisher nur aus der Thiophen⁵- und der Isothiazolreihe³ bekannt. Die Hydrolyseprodukte der *III*, die 1,2,3-Dithiazol-2-S-oxide *IV* (ref.⁶), geben schon beim milden Erwärmen ihrer verdünnten Lösungen 1,2,3-Dithiazolyle *I* (ref.⁷⁻⁹). Massenspektroskopisch lassen sich in den Hydrolyseprodukten *IV* die Radikale *I* als Basispeak nachweisen, so daß man eine vorrangige Abspaltung von OH annehmen muß. Daneben dominiert der einem 1,2-Thiazetylfragment *V* entsprechende Peak, Scheme 3. Die Radikale *I* sind auch

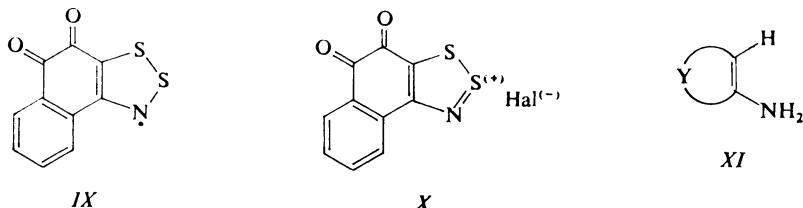


SCHEME 3

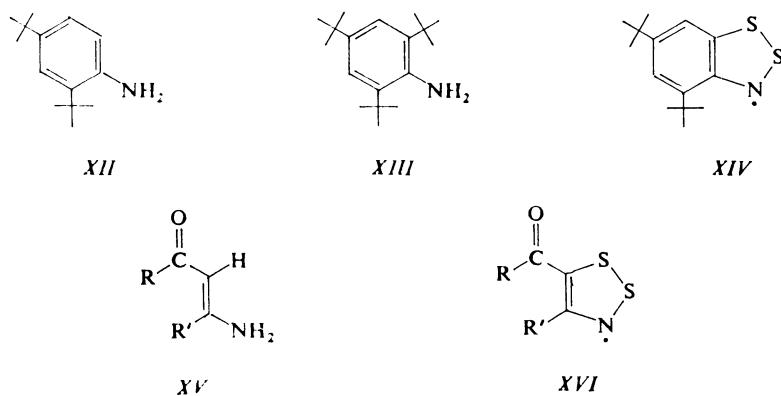
aus 3*H*-1,2,3-Dithiazolen des Typs *VI* durch Oxidation zugänglich. So läßt sich das aus dem Amin *VIII* erhältliche stabile Tautomer 5,6-Dihydro-5,6-dioxo-naphtho-3*H*-1,2,3-dithiazol¹⁰ (*VIa* bzw. *VII*) mit geeigneten Oxidationsmitteln (z. B. PbO₂) in das 1,2,3-Dithiazolyl (*IX*) überführen. Man kann *VIa* auch zunächst (z. B. mit Halogenen) zum Dithiazoliumsalz *X* oxidieren und dieses anschließend wie oben beschrieben mit Metallpulvern zu *IX* reduzieren¹¹. Das Radikal *IX* ist auch direkt aus dem Amin *VIII* und S₂Cl₂ erhältlich. Bei der ESR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von aromatischen und heteroaromatischen Aminen des Typs *XI* mit S₂Cl₂ unter Bildung von 1,2,3-Dithiazoliumsalzen *III* (Herzreaktion⁹) konnten wir die 1,2,3-Dithiazolye *I* bereits bei Raumtemperatur beobachten^{12,13}. S₂Cl₂ bzw. S₂Br₂ lassen sich unmittelbar vor der Synthese der *I* im Lösungsmittel aus den



Elementen erzeugen. Auf diese Weise wurde eine leistungsfähige Mikrosynthese mit ^{33}S -markiertem Schwefel möglich¹². 1,2,3-Dithiazolyle mit Nitrogruppen am aromatischen Ring waren jedoch bisher weder nach dieser noch nach einer anderen Methode zugänglich. Sowohl 2,3-Di-tert-butyl-anilin (*XII*) als auch 2,4,6-Tri-tert-



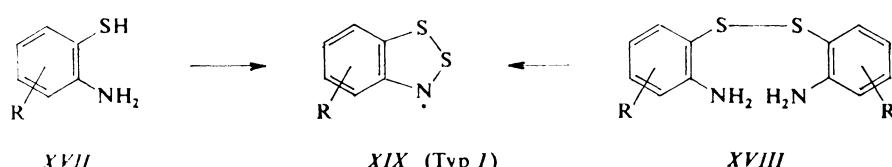
-butyl-anilin (*XIII*) liefern bei der Umsetzung mit S_2Cl_2 das 4,6-Di-tert-butyl-benzo-1,2,3-dithiazolyl (*XIV*). Bei der Bildung des Radikals *XIV* aus *XIII* wird eine der tert-Butylgruppen abgespalten. Mit primären heteroaromatischen Aminen verläuft die Reaktion mit Dischweifeldichlorid meist nicht so eindeutig. Ist die primäre Amino-gruppe an einen π -Mangelheterocylus gebunden, so ist *I* nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich. Bei π -Überschuhheterocyclen hängt die Bildungsmöglichkeit des Radikals *I* weitgehend von der Stabilität des heterocyclischen Amins ab. Sind die



freien Amine zugänglich, so kann man die Radikale *I* mit Dischwelefeldichlorid in Lösung erzeugen (z. B. aus 2-Aminobenzothiophen), in anderen Fällen ist ein Umweg über das Dithiazoliumsalz (Typ *III*) und anschließende Reduktion günstiger³.

Die sich von α -Dicarbonylverbindungen ableitenden Enamine mit primärer Aminogruppe und einem Wasserstoffatom in β -Stellung (Typ *XV*) geben ähnlich wie die aromatischen und heteroaromatischen Amine bei der Umsetzung mit S_2Cl_2 in Lösung 4,5-disubstituierte 1,2,3-Dithiazolyle *XVI* (Ref.¹³). Auch diese Synthese konnte mit intermediär gebildeten Schwefelhalogeniden durchgeführt werden. Auf Grund ihrer speziellen, zu den areno- und heteroarenokondensierten *I* unterschiedlichen Substituenten in 4- und 5-Stellung sind zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeiten für das ungepaarte Elektron der Radikale *XVI* gegeben.

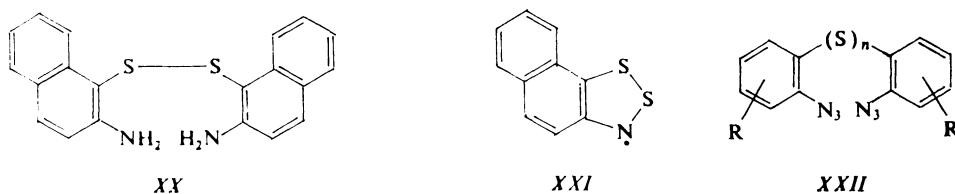
In *ortho*-Stellung durch Schwefel substituierte primäre aromatische Amine sind mit Monoschwelefeldichlorid zu den Radikalen *I* umsetzbar. So erhält man aus *o*-Aminothiophenolen des Typs *XVII* und aus *o,o'*-Diamino-diphenyldisulfiden *XVIII* mit SCl_2 in guten Ausbeuten die persistenten Radikale *XIX*, Scheme 4. Diese 1,2,3-Dithiazolyl-Bildungsreaktion ist auch auf entsprechende *ortho*-S-substituierte primäre Amine der Naphthalenreihe anwendbar, z. B. auf *XX*→*XXI*.



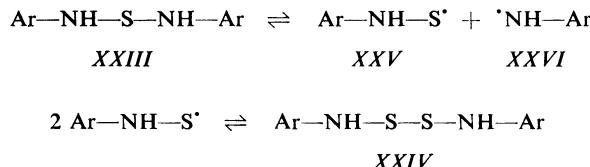
SCHEME 4

o,o'-Diazido-diphenylpolysulfide *XXII* (Ref.¹⁴) zersetzen sich bei der Photo- bzw. Thermolyse unter Bildung der *I*. Im Falle der Disulfide *XXII*, $n = 2$ ist hierbei eine C-S-Spaltung notwendig. Im Massenspektrum des *o,o'*-Diazido-diphenyldisulfides (*XXII*, $n = 2$, $R = H$) ist die Massenzahl des Benzo-1,2,3-dithiazolyls *XIX* der Basispeak. Der nächstintensive Peak entspricht dem 1,2-Thiazetylfragment (*V*, Y: $CH=CH-CH=CH$).

Überraschenderweise geben auch Thiobisaniline *XXIII*, bei denen im Molekül für intramolekulare Reaktionen nur ein Schwefelatom zur Verfügung steht, bereits

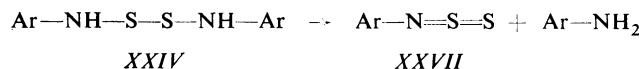


beim milden Erwärmen in Substanz oder in Lösung die persistenten Radikale *XIX*. Die deshalb zunächst vermutete Thiazetylstruktur *V* konnte später ausgeschlossen werden. Aus mehrere Monate im Kühlschrank aufbewahrten *XXIII* erhält man meist höhere Radikalausbeuten als mit frisch bereiteten Produkten. Die *XXIII* neigen zur Disproportionierung in Hydrazobenzene und N,N'-Diamino-diphenyldisulfide *XXIV*, Scheme 5.

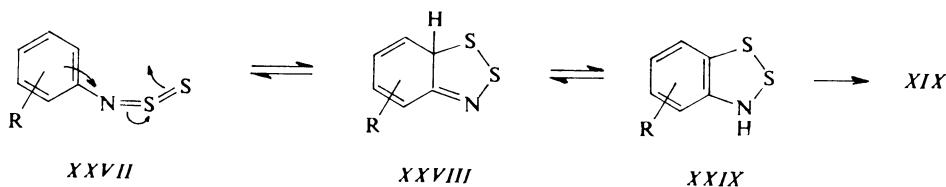


SCHEME 5

Die Reaktion wird durch eine homolytische Spaltung der SN-Bindung in *XXIII* eingeleitet; das entstehende Aminothiyl *XXV* (vgl.¹⁷⁻¹⁹) dimerisiert zum Disulfid *XXIV*, wodurch die zur Bildung der Dithiazolyle notwendigen zwei Schwefelatome zur Verfügung stehen. In gealterten *XXIII* konnten massenspektroskopisch die *XXIV* nachgewiesen werden. Aus den *XXIV* entstehenden die *XIX* über die intermediären N-Thiosulfinylaniline *XXVII*. Cyclisierungen von N-Thiosulfinylanilinen *XXVII* zu Verbindungen *XXVIII* konnten am 2,4,6-Tri-tert-N-thiosulfinylanilin nachgewiesen werden¹⁵. Dieses liefert bei der Thermolyse unter Abspaltung eines tert-Butylradikals das 4,6-Di-tert-butyl-1,2,3-dithiazolyl *XIV*, wie unabhängig von uns auch andere Autoren beobachten konnten¹⁶.

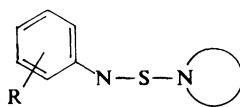
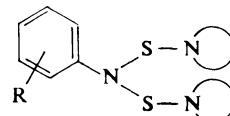


Die H-Abstraktion aus *XXVIII* bzw. *XXIX*, die möglicherweise durch gleichzeitige Bildung der Aminylradikale *XXVI* (z. B. bei der Thermolyse der *XXIII*) erfolgen kann, liefert die 1,2,3-Dithiazolyle *XIX*, Scheme 6.



SCHEME 6

Piperidino- oder Morpholino-N-thioaniline *XXX* bilden in Analogie zu den Thiobisanilinen *XXIII* in Lösung beim mäßigen Erwärmen ebenfalls die Radikale *XIX*. Bei der Thermolyse der *XXX* wurde schon früher ein radikalischer Abbau angenommen²⁰. Auch die aus bissilylierten primären aromatischen Aminen mit N-Sulfensäurechloriden sec-Amine synthetisierten Bisaminothioaniline *XXXI* (Ref.⁷⁻⁹)

*XXX**XXXI*

liefern bei der Thermolyse unter milden Bedingungen die Radikale *XIX*. Die Mechanismen der Dithiazolylbildung aus *XXX* und aus *XXXI* dürften in wesentlichen Schritten dem soeben besprochenen analog sein.

Interpretation der ESR-Spektren der 1,2,3-Dithiazolyle I

Alle Arene und Heteroareno-1,2,3-dithiazolyle geben in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln hochaufgelöste ESR-Spektren.

Die durch Simulation der experimentellen Spektren ermittelten ^{14}N -Augspaltungs-
konstanten a_{N} der areno- und heteroarenokondensierten 1,2,3-Dithiazolyle *I* liegen im Bereich von 0,65–0,87 mT, die *g*-Faktoren bei 2,0075–2,0084 (Tab. I u. II) und sind praktisch unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur; ein Substituenteneinfluß ist vorhanden. Für ähnliche Radikaltypen wurden folgende Werte gefunden: Bis(arylthio)aminyle: $a_{\text{N}} = 1,12 - 1,15$ mT, $g = 2,0075 - 2,0083$; 1,2,3-Dithiazolyle bzw. 1,3,2-Dithiazolidinyle: $a_{\text{N}} = 1,23 - 1,31$ mT, $g = 2,0062$ bis 2,0076 (Ref. ²¹⁻²⁶). Die relativ niedrigen Werte für $a_{\text{H}} = 0,07 - 0,362$ mT (Tab. I) schließen die Möglichkeit einer NH-Gruppierung aus. Das bestätigen auch Versuche mit am Stickstoff deuterierten Ausgangsverbindungen, die zu keiner Änderung der Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren führten. Die a_{H} -Auspaltungskonstanten lassen sich in Übereinstimmung mit der Spindichtevertteilung in ähnlichen aromatischen Systemen zuordnen. Demnach entsprechen in der Grundstruktur des Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyls *XIX* (*R* = H), die größte Aufspaltungskonstante ($a_{\text{H}} = 0,362$ mT) dem Wasserstoff in *para*-Stellung zum Stickstoff, die nächst niedrigere ($a_{\text{H}} = 0,286$ mT) dem *ortho*-ständigen und die zwei kleinsten ($a_{\text{H}} = 0,095$ bzw. 0,085 mT) den beiden *meta*-Wasserstoffen. Die kleinere *meta*-Wasserstoffaufspaltungskonstante wird dem zum Schwefel näher liegenden Wasserstoff in Übereinstimmung mit²⁷ zugeschrieben. Die angeführte Zuordnung wurde durch die erwartete Änderung der Hyperfeinstruktur in den ESR-Spektren an systematisch abgewandelten Substitutionsprodukten von *XIX* bestätigt (Tab. I). Die eindeutige Zuordnung der Wasserstoffaufspaltungskonstanten des Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XXI*) war erschwert, da die ent-

sprechenden substituierten Amine als Ausgangsstoffe für die Radikalbildung nicht zur Verfügung standen. Die Werte für $a_H = 0,175, 0,155, 0,135$ und $3 \times 0,07$ mT deuten auf eine alternierende Spindichtheverteilung im aromatischem System hin.

Die relativ niedrigen a_N -Werte für I (Tab. I bzw. II) sprechen für eine weitgehende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das ganze Radikal. Im Gegensatz dazu liegen die a_N -Werte der Di(arylthio)aminyle Ar—S—N—S—Ar mit 1,12 bis 1,15 mT und der 1,3,2-Dithiazolyle bzw. 1,3,2-Dithiazolidinylen mit 1,23–1,31 mT wesentlich höher. Dies ist wahrscheinlich durch die nicht cyclische bzw. nicht ebene Strukturanordnung dieser Radikale verursacht. Dadurch wird die Konjugation und damit die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons vom Stickstoff erschwert. Die von uns gefundenen verhältnismäßig großen g -Faktoren der I (Tab. I, II) setzen

TABELLE I
Hyperfeinaufspaltungskonstanten und g -Faktoren von Benzo-1,2,3-dithiazolylen XIX

R	Aufspaltungskonstanten, MT					g -Faktor
	a_N	a_{H^4}	a_{H^5}	a_{H^6}	a_{H^7}	
H	0,813	0,286	0,095	0,362	0,085	2,001
H ^a		0,283	0,095	0,386	0,085	2,0077
6-CH ₃ O ^b	0,869	0,29	0,09	—	0,09	2,0083
6-CH ₃ ^c	0,84	0,29	0,08	—	0,08	2,0078
6-Br	0,788	0,294	0,094	—	0,078	2,0078
6-Cl	0,772	0,293	0,090	—	0,090	
6-CF ₃ ^d	0,745	0,293	0,090	—	0,070	2,0084
6-C ₂ H ₅ R	0,85	0,40	0,11	—	0,11	2,0072
6-C ₂ H ₅ OOC	0,725	0,277	0,108	—	0,078	2,0079
6-C ₂ H ₅	0,813					2,0082
6-C ₆ H ₅ CO	0,739	0,285	0,084	—	0,084	2,0083
6-C ₆ H ₅ N=N ^e	0,64	0,25		—		2,0073
5-CH ₃ ^f	0,81	0,28	—	0,37	0,09	2,0082
5-Cl	0,79	0,30	—	0,38	0,10	2,0067
5-CH ₃ CO	0,70	0,28	—	0,38	0,09	2,0082
4-CH ₃ O	0,832	—	0,095	0,369	0,095	2,0076
4-C ₂ H ₅ O	0,813	—	0,106	0,359	0,106	2,0077
4-C ₂ H ₅ OOC	0,739	—	0,073	0,348	0,063	2,0081
4,6-Di-t-C ₄ H ₉	0,820	—	0,100	—	0,070	2,0076
5,6-Di-t-C ₄ H ₉	0,81	0,28	—	0,38	—	2,0081
4,7-Di-t-C ₄ H ₉	0,80	—	0,09	0,41	—	2,0077

^a $a(^{15}\text{N})$ 1,135; ^b $a(\text{CH}_3\text{O})$ 0,05 (3 H); ^c $a(\text{CH}_3)$ 0,39 (3 H); ^d $a(\text{CF}_3)$ 0,550 (3 F); ^e $a(^{\text{aza}}\text{N})$ 0,13 (2 N), $a(\text{o}-\text{H})$ 0,26; ^f $a(\text{CH}_3)$ 0,09 (3 H).

eine relativ hohe Spin-Bahn-Kopplung voraus²². Durch Lokalisierung eines beträchtlichen Teils der Spindichte des ungepaarten Elektrons an einem oder mehreren Schwefelatomen, die relativ große Spin-Bahn-Kopplungsparameter haben²⁸, ist diese Voraussetzung erfüllt. Die *g*-Faktoren der Di(arylthio)aminyle bei denen zwei Schwefelatome unmittelbar am Stickstoff gebunden sind, liegen mit 2,0075–2,0083 im gleichen Bereich wie die von *I*. Dagegen sind die *g*-Faktoren der N-Aryl-N-arylthio-aminyle, mit nur einem Schwefelatom in Nachbarstellung zum Stickstoff, mit 2,0060 wesentlich kleiner. Der Ersatz von ¹⁴N durch in Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyl *XIX* (*R* = H) führt zu der erwarteten Änderung der Aufspaltungskonstanten ($a_{14N} = 0,813$ mT $\rightarrow a_{15N} = 0,15$ mT). Der theoretisch errechnete Wert für $a_{15N} = 1,14$ mT stimmt mit dem experimentellen Wert gut überein. Erwartungsgemäß bleiben die Wasserstoffaufspaltungskonstanten der ¹⁵N-markierten 1,2,3-Dithiazolyle *I* unverändert.

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Stickstoffaufspaltungskonstanten a_N von den Hammettkonstanten σ_p bei Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolylen *XIX* mit unterschiedlichen Substituenten in *para*-Stellung zum Stickstoff dargestellt. Man erhält eine durchgehende Proportionalität, d. h. Donorsubstituenten erhöhen und Akzeptorsubsti-

TABELLE II

Hyperfeinaufspaltungskonstanten und *g*-Faktoren von 1,2,3-Dithiazolylen des Typs *I*

1,2,3-Dithiazolyl	Aufspaltungskonstanten, mT			<i>g</i> -Faktor
	a_N	a_{andere}		
Naphtho[2,1- <i>d</i>]-	0,745	a_H 0,155(1 <i>H</i>) a_H 0,135(1 <i>H</i>)	a_H 0,175(1 <i>H</i>) a_H 0,07(3 <i>H</i>)	2,0079
Naphtho[1,2- <i>d</i>]-	0,73	a_H 0,43(1 <i>H</i>) a_H 0,08(3 <i>H</i>)	a_H 0,04(2 <i>H</i>)	2,0079
4-Chlornaphtho[2,1- <i>d</i>]-	0,80			2,0078
Anthrachinono[2,1- <i>d</i>]-	0,63	a_H 0,36(1 <i>H</i>)	a_H 0,12(1 <i>H</i>)	2,0089
Anthrachinono[1,2- <i>d</i>]-	0,866	a_H 0,222(1 <i>H</i>)	a_H 0,127(1 <i>H</i>)	2,0089
Pyrido[4,3- <i>d</i>]-	0,70	a_{H^4} 0,08(1 <i>H</i>)	a_{H^6} 0,19(1 <i>N</i>)	2,0085
Thionaphtoeno[1,2- <i>d</i>]-	0,68	a_{H^5} 0,07(1 <i>H</i>) a_{H^7} 0,07(1 <i>H</i>)	a_{H^6} 0,24(1 <i>H</i>) a_{H^8} 0,21(1 <i>H</i>)	2,0076
3a,4,5,6,7a-Hexahydrothio-naphtheno[1,2- <i>d</i>]-	0,65	a_{H^5} 0,064(2 <i>H</i>)	a_{H^8} 0,064(2 <i>H</i>)	2,0081
Phenylthieno[1,2- <i>d</i>]-	0,68	a_{H^6} 0,28(1 <i>H</i>) a_H 0,12(3 <i>H</i>)	a_H 0,04(2 <i>H</i>)	2,0075
3-Aminocarbonyl-thiazolo-[5,4- <i>d</i>]-	0,878	—	—	—

tuenten erniedrigen die Spindichte am Stickstoff. Entsprechend den Walter-Kriterien²⁹ gehören die 1,2,3-Dithiazolyle *I* demnach zu einem opposite-Typ (*o*-Typ), da beim same-Typ (*s*-Typ) eine Erniedrigung der Spindichte sowohl durch Donor- als auch Akzeptorsubstituenten zu erwarten wäre. Durch RHF-open shell-Berechnungen der Spindichte untersuchten wir³⁰, invieweit der gefundene Substituenten-

TABELLE III
Hyperfeinaufspaltungskonstanten und *g*-Faktoren von 1,2,3-Dithiazolylen (*XVI*)

R	R'	Aufspaltungskonstanten, mT			<i>g</i> -Faktor
		<i>a</i> _N	<i>a</i> _R	<i>a</i> _R ^l	
C ₂ H ₅ O	CH ₃	0,485	<i>a</i> _C λ ₂ 0,038(2H)	<i>a</i> _C λ ₃ 0,204(3H)	2,0093
CH ₃ O	C ₆ H ₅ CH ₂	0,654	<i>a</i> _C λ ₃ 0,048(3H)	<i>a</i> _C λ ₂ 0,162(2H)	2,0097
CH ₃ O	CH ₃ CO ₂	0,500	<i>a</i> _C λ ₃ 0,042(3H)	—	2,0092
t-C ₄ H ₉ O	t-C ₄ H ₉ O ₂ W	0,518	—	—	2,0093
CH ₃	CH ₃	0,370	—	<i>a</i> _C λ ₃ 0,164(3H)	2,0098
C ₆ H ₅	CH ₃	0,442	—	<i>a</i> _{CH₃} 0,187(3H)	2,0095
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,457	—	—	2,0095
CH ₃ O	CH ₃	0,471	<i>a</i> _{CH₃} 0,035(3H)	<i>a</i> _C λ ₃ 0,187(3H)	2,0090
C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	0,676	—	—	2,0096
-o-C ₆ H ₄ -CO-		0,49		<i>a</i> _H 0,035(2H)	2,0095
-CO-C ₆ H ₄ -o-		0,32		<i>a</i> _H 0,034(4H)	2,0095
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		0,427	<i>a</i> 0,169(2H)	<i>a</i> _H 0,169(sH)	2,0095
-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		0,435	<i>a</i> _H 0,285(2H) (a)	<i>a</i> _H 0,144(2H) (e)	2,0095

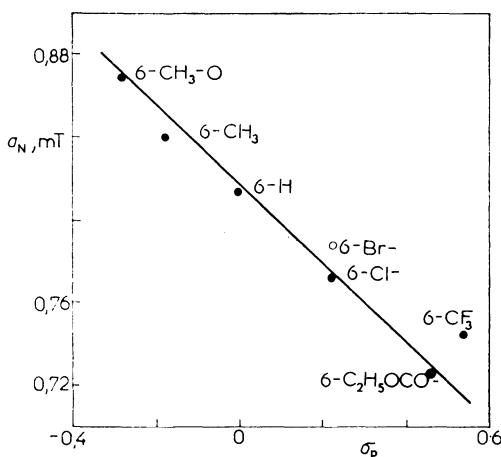


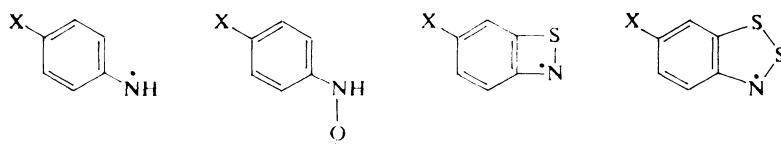
ABB. 1
Abhängigkeit der Stickstoffaufspaltungskonstanten *a*_N von den Hammettschen σ_p -Werten in 6-substituierten Benzo-1,2,3-dithiazolylen *XIX*, R = 6-OCH₃, 6-CH₃, 6-H, 6-Cl, 6-Br, 6-COOC₂H₅, 6-CF₃

effekt auf die a_N -Werte mit der 1,2,3-Dithiazolyl (I) bzw. der ursprünglich diskutierten 1,2-Thiazetylstruktur^{7,8} V vereinbar ist. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde an Phenylaminyl- und Phenylnitroxylradikalen geprüft, deren Konstanten a_N einen gegensätzlichen Substituenteneffekt zeigen³¹. Nach den Berechnungen verringert sich bei den Phenylaminylen die Spindichte ϱ_N am Stickstoff näherungsweise proportional mit a_N ³², sowohl durch Donor- wie Akzeptorsubstituenten. Dagegen wird bei den Phenylnitroxylradikalen ϱ_N durch Donorsubstituenten erhöht, durch Akzeptorsubstituenten erniedrigt (Tab. IV).

Die beschriebenen Berechnungen zeigen weiter, daß beim vorliegen einer 1,2-Thiazetylstruktur *V* sowohl Donor- als auch Akzeptorsubstituenten die Spindichte erniedrigen würden, während bei 1,2,3-Dithiazolylen *XIX* Donorsubstituenten die Spindichte am Stickstoff erhöhen, Akzeptorsubstituenten diese erniedrigen müßten. Die von uns experimentell gefundene durchgehende Proportionalität zwischen σ_N und σ_p spricht somit für die 1,2,3-Dithiazolyl-Struktur *I*. Weitere Berechnungen

TABELLE IV

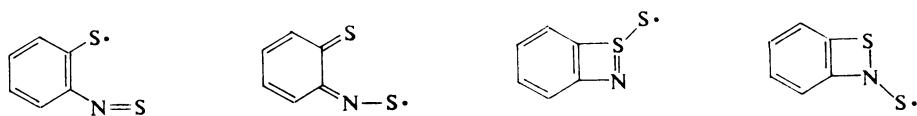
Vergleich berechneter Spindichten ρ_N mit experimentell gefundenen Hyperfeinaufspaltungs- konstanten α_N von aromatischen Stickstoffradikalen mit Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten X in *p*-Stellung zum Stickstoff



X	berechnete Spindichte ρ_N (Toothaan-open-shell-Verfahren, π -Näherung, Standardparametrisierung)			
H	0	0	0	0
—OH	—8,1	+11,9	—1,6	+12,8
—CHO	—0,3	—13,9	—9,2	—34,5
X	experimentelle Stisckoffaufspaltungskonstanten a_N , mT			
—H	0,970 ³³	0,913 ³⁴	—	0,813
—OCH ₃	0,940 ³³	0,928 ³⁴	—	0,869
—COOC ₂ H ₅	0,919 ³³	0,822 ^{34,a}	—	0,725

^a COOCH₃.

zeigen, daß valenzisomere Strukturen der 1,2,3-Dithiazolyle *I*, wie z. B. die in folgender Formelreihe (Scheme 7) aufgeführten, auf Grund der starken Diskrepanz zwischen theoretischer und experimenteller Spindichteverteilung³⁰ auszuschließen sind. In Abb.



SCHEME 7

2 sind die Spindichten am N- und den beiden S-Atomen in PPP-SCF-Näherung für unsubstituierte, OH- und CHO-substituierte 1,2,3-Dithiazolyle und Valenzisomere angegeben. Ein eindeutiger Nachweis der Anzahl der im Radikal vorhandenen Schwefelatome aus den Satellitenlinien des mit 0,76% natürlich vorkommenden ³³S-Isotops war nicht möglich, erst ein gezielter Einbau von angereichertem ³³Schwe- fel (³²S 2,37%, ³³S 92,25%, ³⁴S 5,38%, ³⁶S 0,04%) nach der in 1,2. beschriebenen Mikrosynthese aus den zugehörigen Aminen brachte die erforderlichen Aussagen¹². ³³S-markierte Radikale erhielten wir von Anilin, 2,4- bzw. 3,5-Di-tert-butyl-anilin,

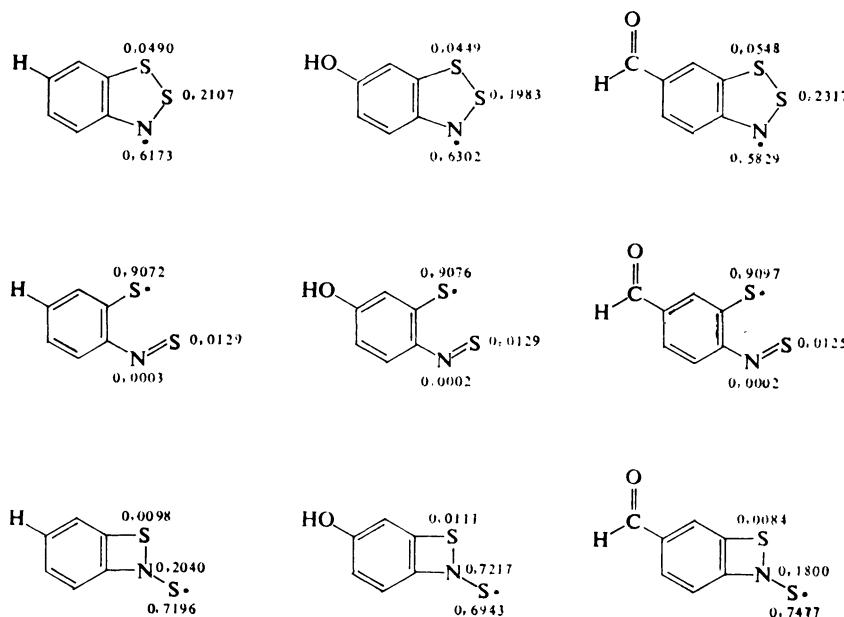


ABB. 2
Spindichten in PPP-SCF-Näherung

β -Naphthylamin sowie Aminofumarsäure-di-tert-butylester (vgl. 2.2.). Die Anwendung der tert-butyl-substituierten Derivate der I ist vorteilhaft zur Vereinfachung der Hyperfeinstruktur der ESR Spektren.

In Abb. 3 sind die experimentellen und simulierten ESR-Spektren des nicht- und des ^{33}S -markierten 4,6-Di-tert-butylbenzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XIV*) dargestellt. Aus den durch Simulation gewonnenen Parametern geht eindeutig hervor, daß die untersuchten Radikale zwei magnetisch nicht äquivalente Schwefelatome mit den Auspaltungskonstanten $a_{\text{S}1} = 0,373 \text{ mT}$ und $a_{\text{S}2} = 0,451 \text{ mT}$ besitzen. Die Markierung der Radikale mit auf 92,25% angereichertem ^{33}S -Schwefel führt dazu, daß 85,10% aller Radikalmoleküle zwei ^{33}S -Atome enthalten. In 14,30% der Radikale ist nurein ^{33}S -Atom vorhanden, das zu gleichen Teilen in den beiden möglichen Positionen anzutreffen ist. Nur 0,6% aller Radikalmoleküle enthalten keinen Schwefel mit einem Kernspin. Das Spektrum der ^{33}S -angereicherten Radikale stellt damit die Summe von vier überlagerten Einzelspektren dar. Die experimentellen Befunde bestätigen auch die nach unterschiedlichen Verfahren quantenchemisch berechneten Spindichten bzw. Hyperfeinaufspaltungskonstanten. In Tabelle V werden die aus den experimentellen Hyperfeinaufspaltungen erhaltenen Spindichten mit den berechneten

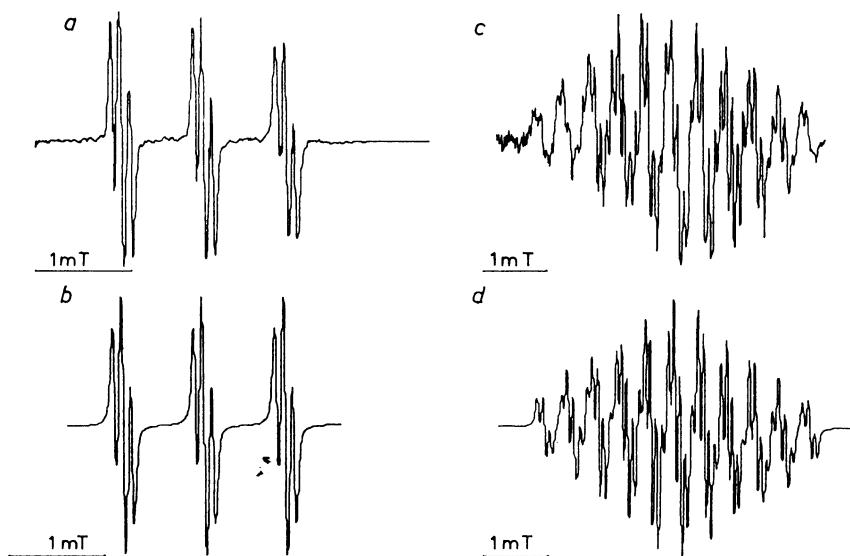


ABB. 3

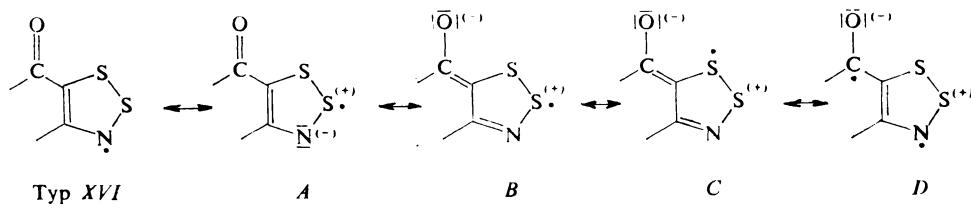
Experimentelle (a,c) und simulierte (b,d) ESR-Spektren von 4,6-Di-tert-butylbenzo-1,2,3-dithiazolyl (*XIV*), (a,b) Radikal aus 2,4,6-Tri-butylanilin und S_2Cl_2 ; ^{33}S in natürlicher Anreicherung; (c,d) Radikal wie bei a,b erzeugt; ^{33}S in 92,25% Anreicherung)

Werten verglichen. Die Spindichten erhält man aus den experimentellen a_{N} -, a_{H} - und a_{S} -Werten unter Verwendung der McConnell-Beziehung $a = Q\varrho$, mit $a_{\text{N}} = 2,5\varrho_{\text{N}}$, $a_{\text{H}} = 2,7\varrho_{\text{C}}$ und $a_{\text{S}} = 3,3\varrho_{\text{S}}$. Daraus ergibt sich, daß etwa 66% der Spindichte über die drei Heteroatome ($\text{N} \approx 37\%$, $\text{S}^2 \approx 16\%$, $\text{S}^1 \approx 13\%$) im Benzo-1,2,3-dithiazolyl verteilt sind. INDO/UHF-Berechnungen der Hyperfeinaufspaltungskonstanten in PBD-Näherung³³⁻³⁵ lieferten Werte, die zwar im Absolutbetrag stark mit Fehlern behaftet sind, die Relationen zueinander aber gut wiedergeben. ESR-Messungen an den 1,2,3-Dithiazolylen *I* bzw. an deren Ausgangsverbindungen unter strengem Ausschluß und in Gegenwart von Sauerstoff, sowie die Bestimmung des Anisotropieanteils des Hyperfeinstrukturtensors im Glaszustand^{3,6} schließen eine Radikalstruktur vom Nitroxyltyp aus⁷.

Die ESR-Spektren der bisher von uns untersuchten 4,5-disubstituierten 1,2,3-Dithiazolye *XVI* sind charakterisiert durch die im Bereich von 0,3 bis 0,6 mT liegenden Stickstoffaufspaltungskonstanten a_{N} und einem g -Faktor von etwa 2,0095 (Tab. III). Damit sind im Vergleich zu den arenokondensierten 1,2,3-Dithiazolylen *I* die Stickstoffaufspaltungskonstanten deutlich niedriger, d. h. die Spindichte ist am Stickstoff geringer, die g -Faktoren aber sind erhöht. Dies ist auf den Einfluß der in unseren Beispielen immer in 5-Stellung vorhandenen Carbonylgruppe zurückzuführen. Der Elektronenzug der Carbonylgruppe erniedrigt die Spindichte am Stickstoff, führt aber gleichzeitig zu einem Anwachsen der Spindichte an den Schwefelatomen, d. h. der Beitrag der mesomeren Formen *A*, *B*, *C* und anderen bei der Beschreibung des Grundzustands von *XVI* wird größer, Scheme 8. Durch Unsetzung des Amino-

TABELLE V
Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Spindichten im Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyl (*XIX*, R = H)

Position	exp. HfS in mT	Spindichte	Errechnete Spindichten			
			Hückel	Longuet- Higgins/ Popple	Roothaan	Roothaan- CI
1	0,373	0,1130	0,13	0,12	0,05	0,08
2	0,451	0,1367	0,25	0,24	0,21	0,19
3	0,813	0,3252	0,34	0,34	0,62	0,55
4	0,286	0,1059	0,10	0,10	0,05	0,14
5	0,095	0,0352	0,01	0,00	0,00	-0,05
6	0,362	0,1341	0,08	0,09	0,03	0,11
7	0,085	0,0315	0,03	0,01	0,00	-0,05



SCHEME 8

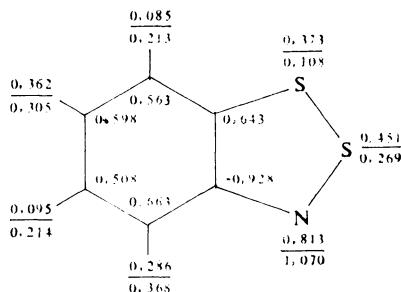
fumarsäuredi-tert-butylesters mit $^{33}\text{Schwefel}$ hochangereichertem Dischwefeldichlorid (92,25%) erhält man ein Radikal, aus dessen ESR-Spektrum zusätzlich die Hyperfeinaufspaltungskonstanten zweier Schwefelatome ablesbar sind ($a_{\text{S}1}$: 0,478 mT, $a_{\text{S}2}$: 0,593 mT; vgl. Abb. 4, 5). Beide Schwefelaufspaltungskonstanten liegen etwas um 0,15 mT höher als die der Benzo-1,2,3-dithiazolyde *XIX*. Tragen die Substituenten in 4- bzw. 5-Stellung noch Wasserstoffatome, können zusätzliche Protonenhyperfeinaufspaltungen auftreten, deren Größe von der chemischen Umgebung der Wasserstoffe abhängt (vgl. Tab. III). Die Zuordnung der Hyperfeinaufspaltungskonstanten zu den Wasserstoffen bereitet in der Regel keine Schwierigkeiten.

UV/VIS-Spektren der 1,2,3-Dithiazolyl-Radikale

Um ein UV/VIS-Spektrum von 1,2,3-Dithiazolylen aufnehmen zu können, muß das Radikal in genügend hoher Konzentration in Lösung vorliegen. Hat man die geeigneten Herzprodukte zur Verfügung, lassen sich die Radikale reduktiv einfach erzeugen. Auf diese Weise erhaltene Lösungen des Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XIX*) (*R* = H) und des Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazolyls *XXI* sind rot bzw. grün. In nichtpolaren Lösungsmitteln sind die Radikale genügend stabil für die Aufzeichnung der UV/VIS-Spektren. Wenn Cyclohexan oder Benzene als Lösungsmittel

ABB. 4

Durch INDO/UHF Berechnungen mit PBD Näherung erhaltene Hyperfeinwechselwirkungskonstanten; unterstrichen die experimentellen Werte



verwendet werden, ist auch eine Verunreinigung durch die ionischen Ausgangsverbindungen ausgeschlossen, da diese in den genannten Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Absorptionskurven des Benzo[*d*]- (*XIX*, R = H) und des Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XXI*) sind in den Abb. 6 und 7 qualitativ dargestellt.

Beide Radikale zeigen drei Absorptionsbanden (im folgendem als Banden A – C bezeichnet³⁷). Die Banden nehmen an Intensität von langen zu kurzen Wellenlängen zu. Die Banden A und B zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Feinstruktur. In Cyclohexan ist die Bande A speziell des Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XIX*, R = H) gut aufgelöst. Es sind vier Absorptionsmaxima zu erkennen. Sie liegen im Abstand von etwa 400 cm^{-1} . Die Spektren der Radikale unterscheiden sich von denen der Ausgangskationen, sowohl in der Feinstruktur, als auch in der Lage der Absorptionsmaxima. Die Absorptionsmaxima der Radikale sind nach längeren Wellenlängen hin verschoben. Sowohl die kationischen als auch die radikalischen Spezies wurden nach dem closed bzw. open shell PPP-Verfahren, gleiche molekulare Geometrie und Parametrisierung vorausgesetzt, berechnet. Trotz der groben Näherung werden die Radikalspektren gut wiedergegeben. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen UV/VIS-Spektren der 1,2,3-Dithiazole und den errechneten Wellen-

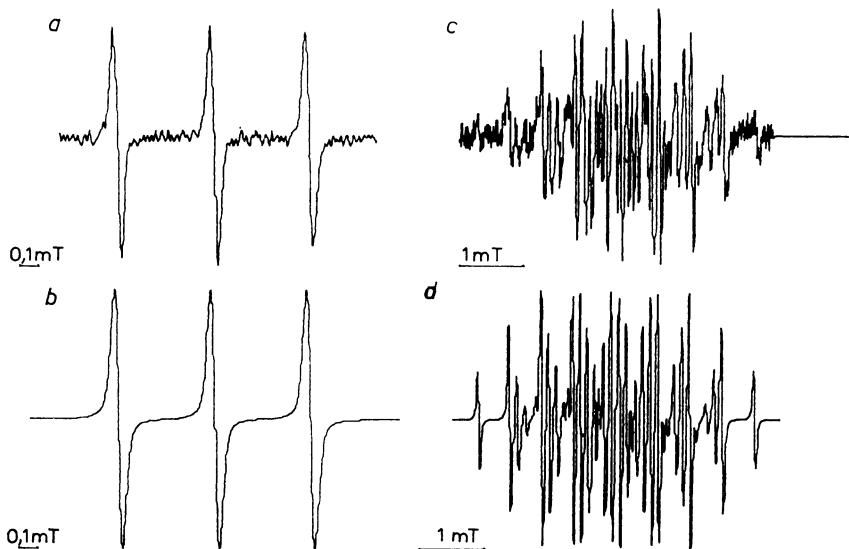


ABB. 5

Experimentelle (*a,c*) und simulierte (*b,d*) ESR-Spektren von 4,5-Di-tert-butoxycarbonyl-1,2,3-dithiazolyl, *a,b* Radikal aus Aminofumarsäuredi-tert-butylester und S_2Cl_2 ; ^{33}S in natürlicher Anreicherung; *c,d* Radikal wie bei *a,b* erzeugt; ^{33}S in 92,25% Anreicherung)

zahlen und Intensitäten kann als eine weitere Bestätigung der 1,2,3-Dithiazolylstruktur angesehen werden und rechtfertigt auch die Annahme, daß die Radikale eine planare Struktur aufweisen.

Folgereaktionen und Redox-Beziehungen in der 1,2,3-Dithiazolyl-Reihe

1,2,3-Dithiazolye *I* sind mit freiem Halogen zu den 1,2,3-Dithiazoliumsalzen *III* oxidierbar. Diese Umsetzung stellt die Umkehrung der Bildungsreaktion der *I* aus den Dithiazoliumsalzen *III* dar. Über die Rückoxidation ist eine indirekte Radikalausbeutebestimmung möglich, da z. B. *XXXII* wieder in Substanz gefaßt werden kann. Die Radikalausbeute liegt bei der Annahme einer quantitativen Rückoxidation bei 10–25%. Dabei ist die Radikalausbeute stark von Art und Qualität des eingesetzten Metallpulvers und anderer Bedingungen, wie beispielsweise Reaktionszeit und Lösungsmittel, abhängig. Ebenso führt die elektrochemische Reduktion der 1,2,3-Dithiazoliumsalze *III* zu den Radikalen *I*, die ihrerseits auch wieder elektrochemisch zum Ausgangskation oxidiert werden können. Daß dieser Prozeß reversibel ist, zeigt die cyclische Voltammetrie des Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazoliumkations (*XXXII*), wie in Abb. 9 dargestellt ist.

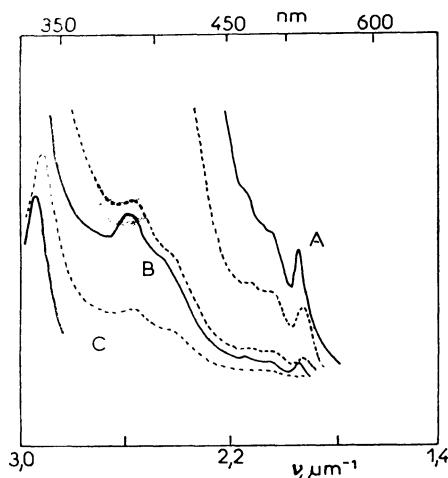


ABB. 6

Absorptionsspektrum des Benzo[*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XIX*, R = H) in Cyclohexan (durchgezogene Kurve) und Benzene (gestrichelte Kurve)

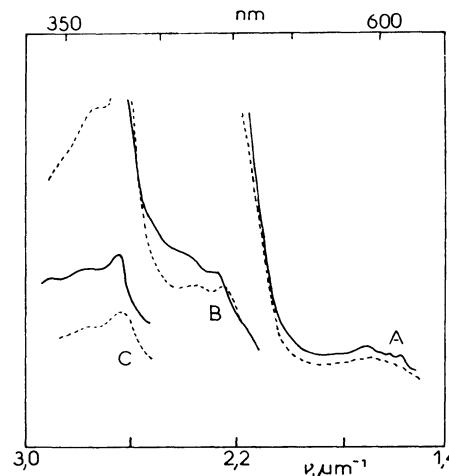
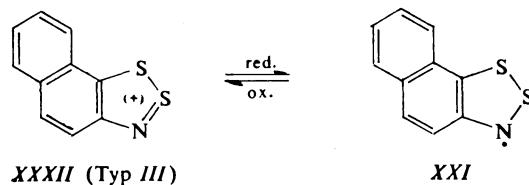


ABB. 7

Absorptionsspektrum des Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazolyls (*XXI*) in Cyclohexan (durchgezogene Kurve) und Benzene (gestrichelte Kurve)



SCHEME 9

Diese Ergebnisse wurden in einer soeben³⁸ publizierten Arbeit, die sich mit der polarographischen Reduktion von Benzo-1,2,3-dithiazoliumchlorid (Typ III) befaßte, bestätigt. Danach führt die elektrochemische Reduktion des Benzo-1,2,3-dithiazoliumchlorids über das Benzo-1,2,3-dithiazolyl (XIX, R = H) zum *o*-Amino-thiophenol (XXXIII) als Endprodukt, Scheme 9. Das für das intermediär auftretende

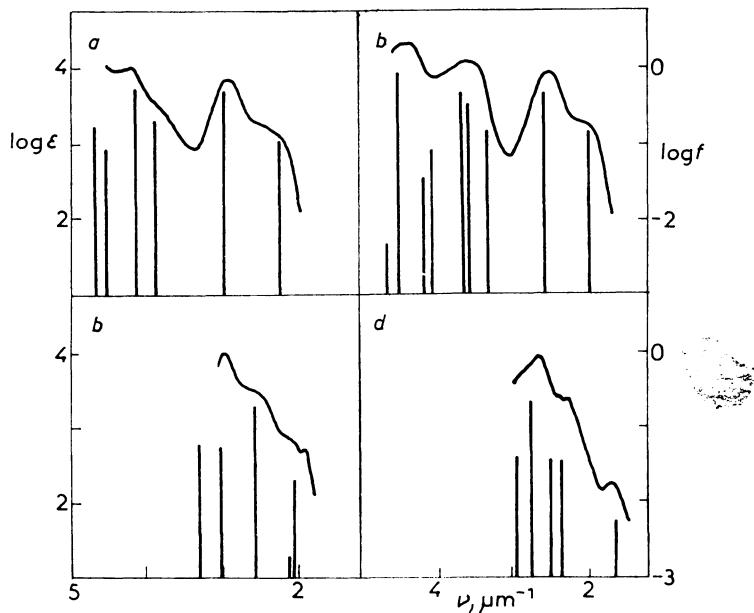
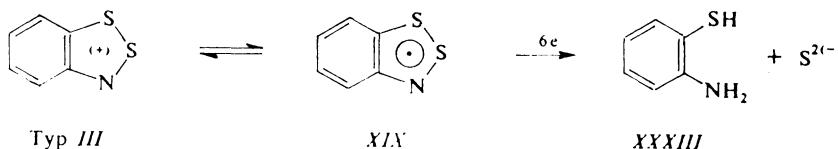


ABB. 8

Absorptionsspektren der Benzo[*d*]- und Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazoliumkationen (*a* bzw. *c*) und Benzo[*d*]- und Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazolyl (*b* bzw. *d*) sowie die Ergebnisse von closed und open shell PPP-Berechnungen. Die Spektren der Salze wurden quantitativ in Acetonitril und die Spektren der Radikale qualitativ in Benzene aufgenommen. Die senkrechten Linien geben die errechneten Wellenzahlen der $\pi - \pi^*$ Übergänge an. Die Höhe der Linien charakterisiert die Intensität des Übergangs (*f* Oszillatorenstärke)

Benzo-1,2,3-dithiazolyl (*XIX*) (Scheme 10) angegebene ESR-Spektrum stimmt mit den von uns aufgenommenen Spektren überein.

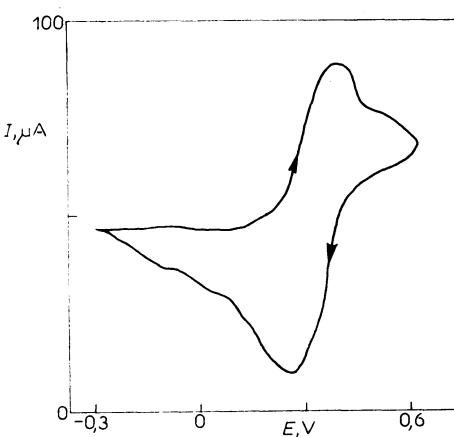


SCHEME 10

1,2,3-Dithiazolyle *I* gehören zur Klasse der Thioaminyle. Das erste freie Thioaminyl konnte kürzlich³⁹ präparativ isoliert werden. Es handelt sich um ein sterisch stabilisiertes System, das 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-(*p*-nitrophenylthio)-aminyl. Thioaminyle dimerisieren zu Hydrazinderivaten^{40,41}. Bei den 1,2,3-Dithiazolylen *I* scheint eine analoge Dimerisierung zu einem Hydrazintyp-Dimeren nicht begünstigt zu sein, da ein antiaromatisches 8π -Fünfringsystem entstehen würde. Damit in Übereinstimmung ist auch die Beobachtung, daß sich die Radikalkonzentration der 1,2,3-Dithiazolyle beim starken Abkühlen kaum ändert. Während z. B. das Naphtho[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazolyl (*XXI*) in inerten, HCl-freien Lösungsmitteln über Stunden bis Tage stabil ist, verschwindet die grüne Farbe des Radikals bereits in Chloroform innerhalb weniger Minuten unter Abscheidung salzartiger Verbindungen. Wie die massenspektroskopische Untersuchung der Folge- und deren Hydrolyseprodukte zeigte, disproportioniert *I* in Gegenwart von HCl zum isolierten Dithiazoliumchlorid *III* und zum 3*H*-1,2,3-Dithiazol *VI*. *VI* stabilisiert sich in der Reaktionsmischung unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes zum *o*-Amino-thiophenol *XVII* bzw. dessen

ABB. 9

Cyclisches Voltammogramm, Hg/H_2Cl_2 , 4M- $\text{L}\cdot\text{Cl}$ (H_2O)/0,1M-Tetrabutylammoniumtafluorborat (Dimethylformamid)/0,1M-Tetrabutylammoniumperchlorat, 0,015M an Naphtho[2,3-*d*]-1,2,3-dithiazoliumchlorid ($\text{CH}_2\cdot\text{Cl}_2$)/Pt, Arbeitselektrode: Platinnetz, Bezugselektrode: Kalomel. Das Redoxpotential für den angegebenen Prozess liegt bei etwa 40,3 V, gemessen gegen die Kalomelektrode. Aufnahmegeschwindigkeit 1 V/30 s.



Oxydationsprodukte *XVIII*. Im hochaufgelöstem Massenspektrum des Naphtho-[2,1-*d*]-1,2,3-dithiazoliumchlorids (*XXXII*) wird der Molpeak bei 203,9973 (berechnet 203,9942, *m/e*) gefunden, was einer molekularen Zusammensetzung von $C_{10}H_6NS_2$ entspricht. Fragmentierungsprodukte liegen bei 172,0203 (berechnet 172,0221, *m/e*) für $C_{10}H_6NS$ ($M^+ - S$) und bei 140,0509, *m/e* (berechnet 140,0500, *m/e*) für $C_{10}H_6N$ ($M^+ - 2S$). Im hochaufgelösten Massenspektrum des Radikalstabilisierungsproduktes in Chloroform treten zusätzliche Peaks bei 175,0444, *m/e* (berechnet 175,0456, *m/e*) für $C_{10}H_9NS$ (Aminothionaphthol) und 174,0479, *m/e* (berechnet 174,0478, *m/e*) für $C_{10}H_8NS$ (deprotoniertes Aminothionaphthol) auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ESR-Messungen wurden an den Varian-EPR-Spektrometern V-4502-11 und E 3 durchgeführt, die Spektrensimulation erfolgte mittels eines selbst erarbeiteten Programms⁴¹ ESER-System ES 1010 bzw. am Varian Spectra System 100.

1,2,3-Dithiazolyde *I*

- 10 mMol des 1,2,3-Dithiazoliumsalzes *III* werden in Acetonitril, Chloroform, Methylen-dichlorid oder einem geeigneten aromatischen Kohlenwasserstoff suspendiert und mit einem Metallpulver wie Zink- oder Natriumstaub geschüttelt. Die erhaltenen, meist tieffarbigen Lösungen können anschließend direkt bzw. nach Verdünnen UVS- oder ESR-spektroskopisch untersucht werden.
- 1 bis 10 mMol des Amins *XI* bzw. Enamins *XV* werden in einer ausreichenden Menge von Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan oder Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur mit etwa zwei Äquivalenten einer verünnten Lösung von S_2Cl_2 in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die 1,2,3-Dithiazolyde *I* sind entweder direkt oder nach kurzem Erwärmen durch die Aufnahme hochaufgelöster ESR-Spektren nachweisbar.

LITERATUR

- Griller D., Ingold K. U.: Accounts Chem. Res. 9, 13 (1976).
- Rolfe S., Griller D., Ingold K. U., Sutcliffe L. H.: J. Org. Chem. 44, 3515 (1979).
- Mayer R., Bleisch S., Domschke G., Bartl A., Staško A.: Z. Chem. 21, 146 (1981).
- Bleisch S., Domschke G., Mayer R., Bartl A.: Ger. (GDR) 156 366, 18.8.82.
- Abramenko P. I., Ponomaryova T. K., Priklonskikh G. I.: Khim. Geterotsikl. Soedin. 1979, 477.
- Geyer S., Mayer R.: Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden 30, 69 (1981).
- Mayer R., Bleisch S., Domschke G., Tkáč A., Staško A., Bartl A.: Org. Magn. Resonance 12, 532 (1979).
- Mayer R., Domschke G., Bleisch S., Bartl A.: Tetrahedron Lett. 1978, 4003.
- Bleisch S., Domschke G., Mayer R.: Ger. (GDR) 138 062, 10.10.79.
- Gompper R., Lichner H., Kast H.: Justus Liebigs Ann. Chem. 675, 151 (1964).
- Mayer R., Domschke G., Bleisch S., Bartl A., Staško A.: Z. Chem. 21, 264 (1981).
- Domschke G., Bleisch S., Mayer R., Bartl A.: Ger. (GDR) 156 183, 04.08.82.
- Domschke G., Bleisch S., Mayer R., Bartl A.: Ger. (GDR) 156 367, 18.08.82.

15. Inagaki Y., Kkazaki R., Inamoto N.: *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4575.
16. Inagaki Y., Okazaki R., Inamoto N.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **52**, 2002 (1979);
Inagaki Y., Okazaki R.: *Sulfur Reports*, Vol. 2, 137 (1982).
17. Baban J. A., Roberts B. P.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 678.
18. Bennett J. E., Sieper H., Tavs P.: *Tetrahedron* **23**, 1697 (1967).
19. Maillard B., Ingold K. U.: *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 520 (1976).
20. Davis A. F., Skibo E. B.: *J. Org. Chem.* **41**, 1333 (1976).
21. Miura Y., Makita N., Kinoshita M.: *Tetrahedron Lett.* **1975**, 127.
22. Miura Y., Makita N., Kinoshita M.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **50**, 482 (1977).
23. Barton D. H. R., Blair I. A., Magnus P. D., Norris R. K.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 1031.
24. Church D. F., Pryor W. A.: *J. Org. Chem.* **45**, 2866 (1980).
25. Miura Y., Kinoshita M.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **53**, 2395 (1980).
26. Rolfe S., Griller D., Ingold K. U., Sutcliffe L. H.: *J. Org. Chem.* **44**, 3515 (1979).
27. Tkáč A., Omelka L., Jiráčková L., Pospíšil J.: *Org. Magn. Resonance* **14**, 171 (1980).
28. McClure D. S.: *J. Chem. Phys.* **20**, 682 (1952).
29. Walter R. I.: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1923 (1966).
30. Gey E., Fabian J., Bleisch S., Domschke G., Mayer R.: *Z. Chem.* **21**, 265 (1981).
31. Danen W. C. Neugebauer F. A.: *Angew. Chem.* **87**, 823 (1975b).
32. McConell H. M.: *J. Chem. Phys.* **24**, 632 (1956).
33. Nelsen S. F., Landis R. T., Kiehle L. H., Leung T. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1610 (1972).
34. Wajer A. J. W., Macker A., de Boer Th. J., van Voorst J. D. W.: *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1941.
35. Pople J. A., Beveridge D. L., Dobish P. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4201 (1968).
36. Bučačenko A. L., Wasserman A. M.: *Stabile Radikale*. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
37. Fabian J., Mayer R., Bleisch S., Zahradník R.: *Phoshorus Sulfur* **13**, 107 (1982).
38. Cveniashvili B. Sh.: *This Journal* **47**, 203 (1982).
39. Miura Y., Yamamoto A., Katsura Y., Kinoshita M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 37.
40. Miura Y., Yamamoto A., Katsura Y., Kinoshita M.: *J. Org. Chem.* **45**, 3875 (1980).
41. Bartl A., Sommer K.-H., Bleisch S., Domschke G., Mayer R.: *J. Prakt. Chem: Unveröffentlichte Ergebnisse*.