

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ZUR DARSTELLUNG VON BENZODITHIET-DERIVATEN DURCH THERMOLYSE 1,2-DITHIO-SUBSTITUIERTER BENZOLE

H. Bock^a; P. Rittmeyer^a

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Frankfurt, M, FRG

To cite this Article Bock, H. and Rittmeyer, P.(1988) 'ZUR DARSTELLUNG VON BENZODITHIET-DERIVATEN DURCH THERMOLYSE 1,2-DITHIO-SUBSTITUIERTER BENZOLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 35: 3, 291 — 307

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808074333

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074333>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

GASPHASEN-REAKTIONEN 67^{1,2}

ZUR DARSTELLUNG VON BENZODITHIET- DERIVATEN DURCH THERMOLYSE 1,2-DITHIO- SUBSTITUIERTER BENZOLE

H. BOCK und P. RITTMAYER

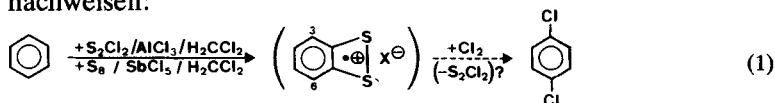
*Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler, Hang, D-6000
Frankfurt (M) 50, FRG*

(Received August 12, 1987)

The thermal fragmentation of various 1,2-dithio-benzene derivatives $R_4C_6S_2(X)$ with $R = H, CH_3, F$ in order to split off favorable leaving molecules $X = Cl_2, CO$ or $H_2C=CH_2$ and to generate the corresponding benzene-1,2-dithiete products ($R_4C_6S_2$), is investigated in a gas-flow reactor using real-time PE spectroscopic analysis. Results observed are: 1,2-bis(chloromercapto) benzene $H_4C_6(SCl)_2$ yields 1,2-benzodithiete $H_4C_6S_2$; none of the tetramethylated precursors fragments to the elusive tetramethyl derivative $(H_3C)_4C_6S_2$, but decarbonylation of tetrafluoro 1,2-benzodithio-2-on $F_4C_6S_2(CO)$ leads to rather reactive tetrafluoro 1,2-benzodithiete $F_4C_6S_2$. Characteristic ionisation patterns are assigned by radical cation state comparison and by Koopmans' correlations based on MNDO eigenvalues.

Die thermische Fragmentierung verschiedenartiger 1,2-Dithiobenzol-Derivative $R_4C_6S_2(X)$ mit $R = H, CH_3, F$, die unter Abspaltung günstiger Abgangsmoleküle $X = Cl_2, CO$ oder $H_2C=CH_2$ die entsprechenden Benzo-1,2-dithiet-Produkte ($R_4C_6S_2$) liefern könnte, wird in einem Gasdurchfluß-Reaktor mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik untersucht. Beobachtet wird: 1,2-Bis(chloromercapto)benzol $H_4C_6(SCl)_2$ liefert 1,2-Benzodithiet; keine der tetramethylierten Ausgangsverbindungen fragmentiert zum vermutlich instabilen Tetramethyl-Derivat $(H_3C)_4C_6S_2$, aber Decarbonylierung von Tetrafluor-1,2-benzodithio-2-on $F_4C_6S_2(CO)$ führt zum reaktiven Tetrafluor-1,2-benzodithiet. Die charakteristischen Ionisierungsmuster werden durch Radikalkationenzustands-Vergleiche sowie durch Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten zugeordnet.

In Modellversuchen zur selektiven schwefel-katalysierten Friedel/Crafts-Dichlorierung von Benzol lassen sich 1,2-Benzodithiet-Radikalkationen, deren para-ständige Zentren 3 und 6 die höchste π -Elektronendichte besitzen, ESR-spektroskopisch nachweisen:²⁻⁴

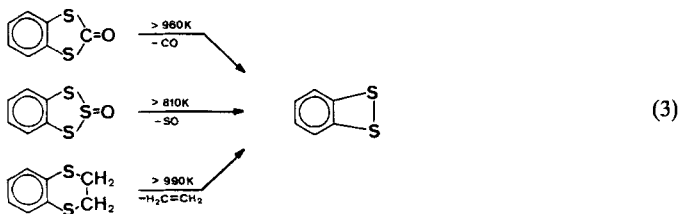


Eine Isolierung stabiler 1,2-Benzodithiet-Derivate und die Untersuchung ihrer Weiterreaktion unter Chlorierungsbedingungen könnte zur Klärung des Katalyse-Ablaufes wesentlich beitragen.

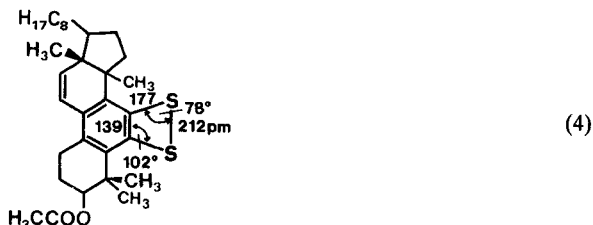
Über erste Versuche zur Darstellung von Benzodithiet durch Jod-Oxidation von 1,2-Dimercaptobenzol wird bereits 1925 berichtet;⁵ aus dem komplexen Reaktionsgemisch läßt sich jedoch lediglich Bis(o-phenylen)-tetrasulfid isolieren.⁶ Demgegenüber entsteht bei Bestrahlung von 1,3-Benzodithio-2-on in einer 77 K-Alkoholmatrix unter CO-Abspaltung 1,2-Benzodithiet als instabiles Reaktionsprodukt und kann mit Acetylendicarbonsäuremethylester abgefangen werden:⁷



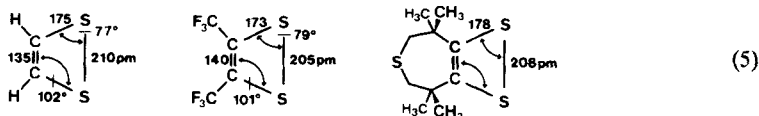
Das längstwellige UV-Maximum $\tilde{\nu}_m = 27000 \text{ cm}^{-1}$ schließt die valenztautomere ortho-Dithiochinon-Struktur aus.⁷ In der Gasphase läßt sich 1,2-Benzodithiet bei den Pyrolysen von 1,3-Benzodithio-2-on,^{8,9} von 1,2,3-Benzotrithio-2-oxid⁸ sowie von Benzo-1,4-dithian⁸ mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik¹⁰ nachweisen:



Die cyclische 1,2-Benzodithiet-Struktur ist mit quantenmechanischen Berechnungen^{8,9} sowie mit dem IR-Spektrum in 10 K-Argonmatrix im Einklang;^{8,9} beim Auftauen der Matrix zersetzt sich das Molekül oberhalb 180 K.^{8,9} Das bislang einzige stabile Benzodithiet-Derivat mit röntgenographisch gesicherter Struktur ist β -Acetoxy-6,7-epidithio-19-norlanosto-5,7,9,11-tetraen, das bei photochemischer Eliminierung von Ethylen aus dem entsprechenden 1,4-Dithian entsteht.¹¹

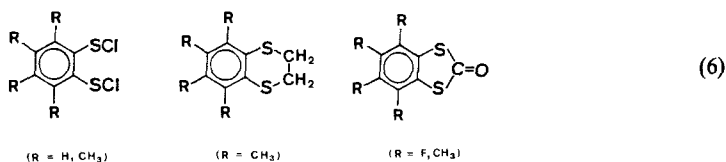


Unter den 1,2-Dithiet-Derivaten zerfällt die durch thermische Decarbonylierung von 1,3-Dithio-2-on analog (3) erzeugbare⁸ und unterdessen durch mikrowellen-spektroskopische Strukturbestimmung charakterisierte¹² Grundverbindung innerhalb weniger Sekunden:¹²



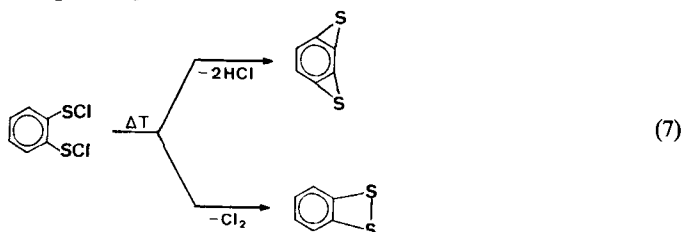
Demgegenüber lassen sich Akzeptor-substituierte¹³ oder sterisch umhüllte^{14,15} 1,2-Dithiet-Derivate u.a. durch Umsetzung der entsprechenden Acetylene mit elementarem Schwefel herstellen^{13,14} und bei Raumtemperatur in Substanz isolieren.¹³⁻¹⁵ Die Alkylverbindungen weisen niedrige 1. vertikale Ionisierungsenergien von nur 7.95 eV auf,¹⁶ und können daher mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}$ -Lösung¹⁷ zu ihren Radikalkationen oxidiert werden.¹⁸

Ziel der hier beschriebenen Thermolysen 1,2-dithio-substituierter Benzol-Derivate (6) in der Gasphase unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik¹⁰ ist es, teils auf neuen Wegen Tetramethyl- und Tetrafluor-1,2-benzodithiet zu erzeugen sowie festzustellen, ob Methyl- und/oder Fluor-Substitution die Lebensdauer der unbeständigen Grundverbindung $\text{H}_4\text{C}_6\text{S}_2$ erhöhen.^{7,8}

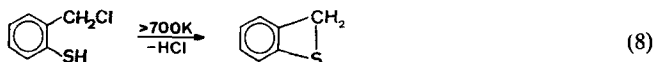


Die Thermolyse von 1,2-Bis(chlormercapto)benzol

Bei der Pyrolyse der durch Chlorierung von 1,2-Benzodithiol bei 260 K zugänglichen Ausgangsverbindung¹⁹ (vgl. Exp. Teil) sind mehrere Fragmentierungswege z.B. unter Abspaltung von Cl₂ oder von HCl denkbar:

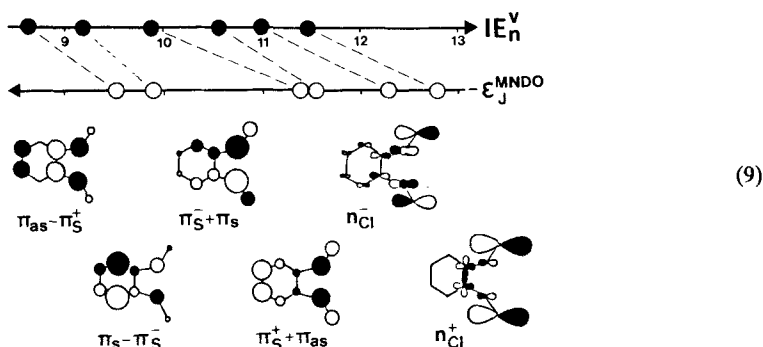


So entsteht beim Erhitzen von gasförmigem ortho-Mercaptobenzylchlorid unter dem Meßdruck von 0.1 Pascal oberhalb 700 K Benzothiet:^{9,20}



Die PE Spektren von 1,2-Bis(chlormercapto)benzol (Abbildung 1) sowie seines Tetramethyl-Derivates (Abbildung 2) weisen zwischen 8 eV und 12 eV sechs Ionisierungsbanden auf, von denen im letzteren die zweite bis vierte überlagern. Für ihre Zuordnung liefert ein Vergleich mit den 4 niedrigsten Radikalkation-Zuständen von 1,2-Bis(methylthio)benzol²¹ (Tabelle 1) Hinweise.

Im Bereich zwischen 8 eV und 12 eV werden Ionisierungen in Radikalkationzustände mit dominanten n_S^- , π_{CC^-} und n_{Cl^-} -Anteilen erwartet. Erstere lassen sich durch den Vergleich mit dem iso(valenz)elektronischen H₃CS-Derivat (Tabelle 1) den Banden $n = 1$ bis 4, letztere anhand der n_{Cl^-} -Ionisierungen des Methylsulfenchlorids H₃CSCl bei 11.37 eV²²⁾ den Banden $n = 5$ und 6 zuweisen. Eine MNDO-Berechnung unter Annahme von C_{2v}-Struktur liefert über Koopmans'-Korrelation, $IE_n^v = \epsilon_J^{MNDO}$, folgende übereinstimmende Sequenz der Radikalkation-Zustände:



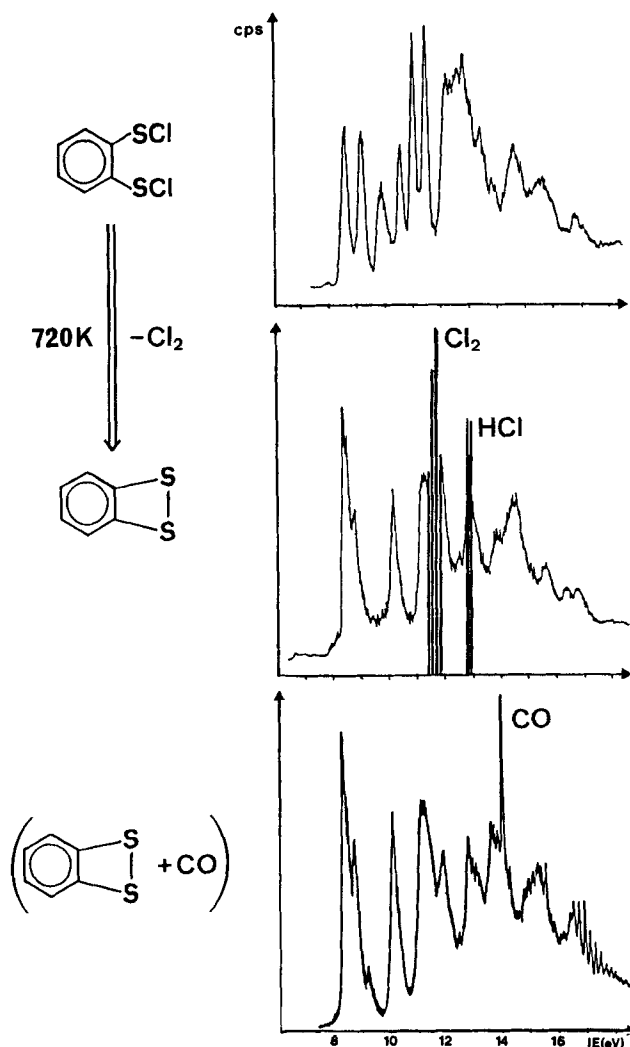


ABBILDUNG 1 He(I)-Spektren von Bis(1,2-chlormercapto)benzol und seinen Thermo-lyseprodukten bei 760 K (schwarz: charakteristische Ionisationsmuster von Chlor und HCl^{22}). Zur Identifizierung ist das PE-Spektrum des Gemisches von 1,2-Benzodithiet und CO (schwarz) aus der thermischen Decarbonylierung von 1,2-Benzodithio-2-on⁹ zusätzlich abgebildet.

TABELLE I

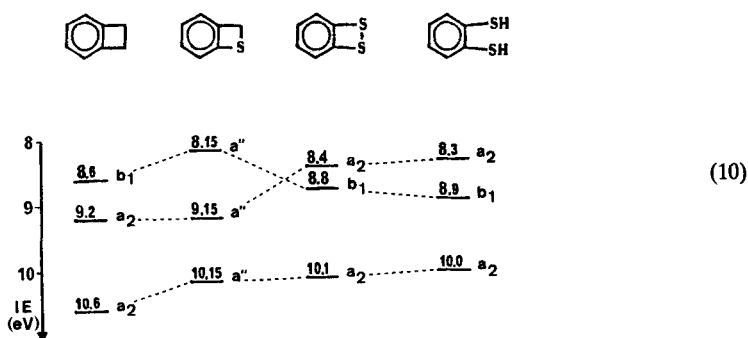
Vertikale Ionisierungsenergien $IE_n^v(\text{eV})$ zwischen 8 eV und 12 eV von 1,2-Bis(chlormercapto)-, 1,2-Bis(chlormercapto)tetramethyl-, und 1,2-Bis(methylthio)benzol

$IE_n^v(\text{eV})$	$n = 1$	2	3	4	5	6
$\text{H}_4\text{C}_6(\text{SCH}_3)_2$	8,0	8,5	(9,40)	10,1		
$\text{H}_4\text{C}_6(\text{SCl})_2$	8,6	9,2	9,9	10,55	11,0	11,45
$(\text{H}_3\text{C})_4\text{C}_6(\text{SCl})_2$	8,25	(8,85)	(9,05)	(9,35)	10,45	11,08

() Überlappende Banden

Die π -Ionisierungsenergien der 1,2-Dithiobenzol-Derivate $H_4C_6(SX)_2$ steigen bei Austausch $X = CH_3 \rightarrow Cl$ infolge erhöhter effektiver Kernladung des S-Substituenten X erwartungsgemäß an (Tabelle 1). Ein Vergleich der 1,2-Bis(chlormercapto)benzol-Derivate $R_4C_6(SCl)_2$ zeigt, daß durch die Donorwirkung der Methylgruppen $R = H \rightarrow CH_3$ alle Ionisierungsenergien erniedrigt werden (Tabelle 1).

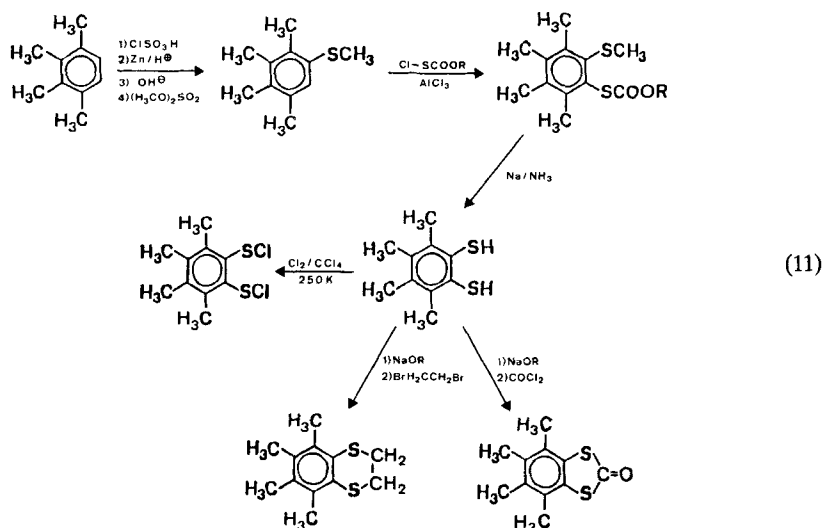
Bei der Kurzwegpyrolyse²³ von 1,2-Bis(chlormercapto)benzol setzt die Cl_2 -Abspaltung—wie an der auftauchenden feinstrukturierten Chlor-Bande bei 11.6 eV²² zu erkennen ist—bereits bei 720 K ein. Zusätzlich entstehen geringere Mengen Chlorwasserstoff. Bei 760 K ist die Ausgangssubstanz vollständig zersetzt (Abbildung 1); das Pyrolyseprodukt kann durch PE-Spektrenvergleich⁹ anhand der Banden bei 8,35 eV, 8,75 eV und 10,1 eV eindeutig als 1,2-Benzodithiet identifiziert werden; weitere u.a. IR- und massenspektroskopische Belege⁹ finden sich im Exp. Teil angegeben. Eine zusätzliche Bestätigung liefert die Korrelation der Radikalkationen-Zustände von Benzocyclobuten, von 1,2-Benzodithiet, dem nach (8) erzeugten Benzothiet sowie von 1,2-Benzodithiol:⁹



Wie ersichtlich ist die 1. vertikale Ionisierungsenergie von Benzothiet niedriger als die des 1,2-Benzodithiets, ein Befund, der sich durch das Zusammenwirken von Monoschwefel-Substitution als Störung 1. Ordnung, der Symmetrieeinminderung auf C_s und die hieraus resultierenden (hyperkonjugativen) Störungen 2. Ordnung erklären läßt. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Chlor-Abspaltung aus $H_4C_6(SCl)_2$ offensichtlich günstiger ist als die HCl-Eliminierung zum Bis(thiiren)benzol (7). Die zur Cl_2 -Abspaltung notwendige Thermolysetemperatur von nur 760 K liegt des weiteren um 50 K bis 230 K niedriger als die für die literaturbekannten.^{8,9} Abspaltungen von CO, SO oder $H_2C=CH_2$ erforderlichen Temperaturen (vgl. (3)).

Versuche zur Gasphasen-Darstellung von Tetramethyl-1,2-benzodithiet

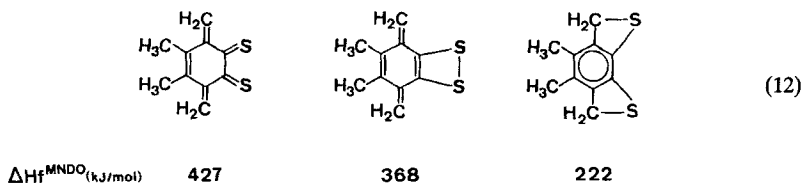
Die Tetramethyl-1,2-dithiobenzol-Derivate werden über folgende mehrstufige Synthesen² gewonnen (vgl. Exp. Teil):



Die erste Mercapto-Gruppe kann in 1,2,3,4-Tetramethylbenzol durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure und anschließende Zn/H^+ -Reduktion²⁴ in 63%iger Ausbeute eingeführt werden. Schlüsselstelle der Synthese ist jedoch die Sulfenylierung mit Methoxycarbonylsulfonylchlorid und AlCl_3 zum Thiokohlensäure-O-methyl-S-arylester, dessen Ausbeute trotz vielfacher Variation der Reaktionsbedingungen nicht über 31% zu steigern war: vermutlich ist der elektrophile Angriff auf die einzige noch freie Ringposition sterisch behindert.

Die Kurzwegpyrolyse²³ von Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)benzol (Abbildung 2) verläuft anders als die des unsubstituierten $\text{H}_4\text{C}_6(\text{SCl})_2$ (Abbildung 1): Ab 750 K wird—wie das Auftauchen der intensiven Doppelbande bei 12.74 eV und 12.82 eV belegt—neben wenig Cl_2 vor allem HCl abgespalten. Bei 820 K ist—wie das Verschwinden der n_{Cl} -Banden bei 10.45 eV und 11.08 eV (Tabelle 1) anzeigt—das Edukt vollständig zersetzt (Abbildung 2). Das PE-Spektrum der Thermolyseprodukte zeigt im niedereenergetischen Bereich zwei isolierte Banden: Die Doppelbande mit Maxima bei 7.95 eV und 8.25 eV kann durch Vergleich mit Benzodithiet (10) zwei " π_s "-Ionisierungen zugeordnet werden. Die bei 9.25 eV folgende Einzelbande ließe sich ebenfalls nach (10) einem Benzol-" π_{as} "-Radikalkationzustand zuweisen.

Die tentative Zuordnung der ersten 3 Ionisierungen des $(\text{H}_3\text{C})_4\text{C}_6(\text{SCl})_2$ -Thermolyseproduktes zu einem Dimethylbenzo-bis(thiet) ist mit umfangreichen MNDO-Berechnungen möglicher Isomere $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2$ in Einklang. So resultiert für seine Bildungsenthalpie ΔH_f^{MNDO} —vermutlich, weil die π -Delokalisation im Sechsering erhalten bleibt—der niedrigste Wert unter allen berücksichtigten Produkten zweifacher HCl -Eliminierung:


 $\Delta H_f^{\text{MNDO}} (\text{kJ/mol})$

427

368

222

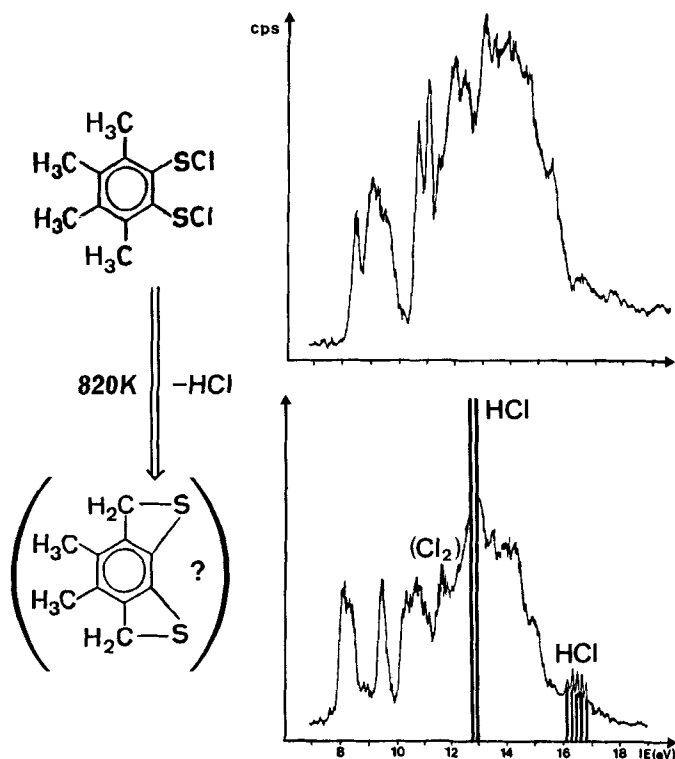


ABBILDUNG 2 He(I)-PE-Spektrum von Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)benzol und seiner Pyrolyseprodukte bei 820 K (schwarz: Ionisationsmuster von HCl^{22}).

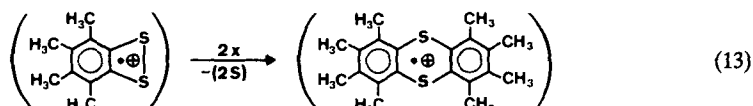
Ausgehend von der Stabilität des vierfach alkyl-substituierten 1,2-Benzodithiet-Derivatives (4) bei Raumtemperatur wurden zusätzlich Thermolysen in präparativem Maßstab bei Atmosphärendruck durchgeführt; hierbei jedoch weitergehende Zersetzungen teilweise unter Eliminierung von S_2Cl_2 beobachtet.

Auch bei den Thermolysen von Tetramethyl-1,3-benzodithio-2-on oder Tetramethyl-1,3-benzo-1,4-dithian unter Abspaltung von CO oder $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ kann das gesuchte Tetramethyl-1,2-benzodithiet weder PE-spektroskopisch sicher nachgewiesen noch isoliert werden:²

Tetramethyl-1,3-benzodithio-2-on läßt sich bei 300 K über eine beheizbare Schubstange ins PE-Spektrometer sublimieren. Sein PE-Spektrum zeigt im niederenergetischen Bereich bis 12 eV zwei Doppelbanden und eine Einzelbande; die erste Ionisierungsenergie bei 8.0 eV² ist infolge der vierfachen Methyl-Substitution gegenüber der Grundverbindung $\text{H}_4\text{C}_6\text{S}_2(\text{CO})$ mit $\text{IE}_1^v = 8.65 \text{ eV}^9$ um 0.7 eV erniedrigt. Seine Fragmentierung im Kurzweg-Thermolyseofen²³ beginnt erst oberhalb 1100 K und selbst bei 1420 K sind die Edukt-Banden noch erkennbar. Bei derart hohen Temperaturen verlaufen thermische Zersetzungen in der Regel nicht mehr einheitlich: Auch im PE-Spektrum der 1420 K-Produkte von Tetramethyl-1,3-benzodithio-2-on können zusätzlich zur 8.6 eV-Bande einer unbekannten neuen Spezies u.a. CO (14.01 eV), CS_2 (10.06 eV) und H_2S

(10.48 eV, 14.47 eV) anhand ihrer charakteristischen Ionisationsmuster²² nachgewiesen werden.

Die "Kurzweg"-Thermolyse²³ von Tetramethyl-1,3-benzo-1,4-dithian beginnt ebenfalls erst oberhalb 1100 K; erneut werden nur thermisch besonders stabile Bruchstücke wie H₂S und CS₂ beobachtet; Ethen läßt sich im Produktgemisch nicht sicher identifizieren. Eine zusätzlich in *n*-Hexan bei 250 K mit einer Hg-Hochdrucklampe durchgeführte Photolyse analog zur Darstellung¹¹ von (4) liefert ein Bestrahlungsprodukt, in dessen ¹H-NMR-Spektrum das Signal der Ethylen-Brücke bei $\delta = 3,15$ ppm verschwunden ist und in dem die Singulets der Methylgruppen nach $\delta = 2,2$ und 2,4 ppm verschoben sind. Sein Massen-Peak $m/e = 328$ bestätigt die NMR-Zuordnung zu Octamethyl-thianthren.² Diese auch beim zugehörigen Dithiet-Radikalkation in AlCl₃/H₂CCl₂-Lösung ESR-spektroskopisch beobachtete Dimersierung unter Schwefel-Eliminierung.^{2-4,18}



legt mit Vorbehalt nahe, daß möglicherweise auch das ungeladene, analog (4)¹¹ photochemisch erzeugte Tetramethyl-1,2-benzodithiet—ebenso wie die sich ober-

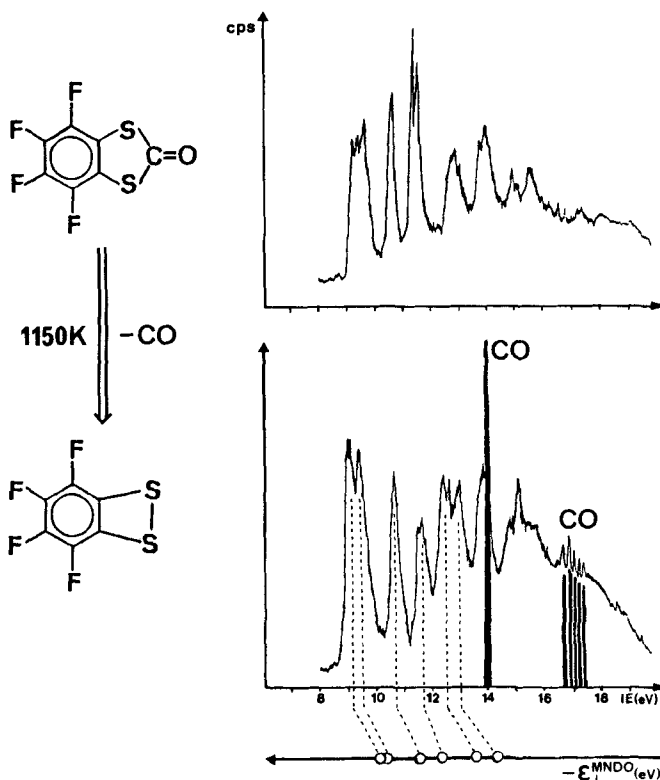
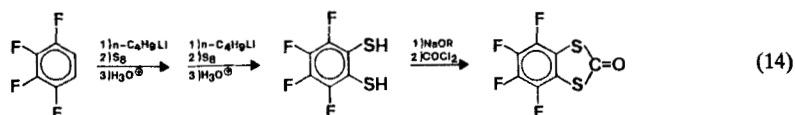


ABBILDUNG 3 He(I) PE-Spektren von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on und seines 1150 K-Decarbonylierungsproduktes Tetrafluor-1,3-benzodithiet mit Koopmans'-Korrelation, $IE_n^v = -\epsilon_f^{\text{MNDO}}$. (Schwarz: Ionisationsmuster von CO²³).

halb 180 K⁸ zersetzende Grundverbindung H₄C₆S₂ bei Raumtemperatur unbeständig ist und sofort zu Folgeprodukten abreagiert.^{7,25}

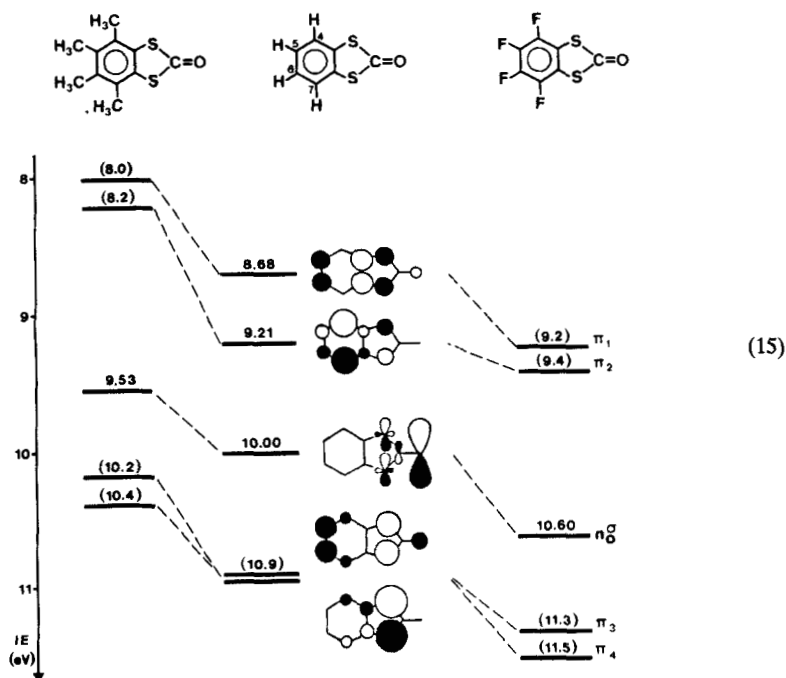
PE-spektroskopischer Nachweis von Tetrafluor-1,2-benzodithiet

Das Thermolyse-Ausgangsprodukt, Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on, wird vorteilhaft analog (11) durch Umsetzung des entsprechenden Tetrafluor-1,2-benzodithiols²⁶ mit Phosgen hergestellt. Startverbindung ist 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol, in welches die beiden Mercapto-Gruppen nacheinander jeweils durch Lithiierung mit *n*-Butyl-lithium bei 210 K und sofort anschließende Umsetzung mit elementarem Schwefel eingeführt werden.²⁷



Die Lithiierungs-Temperatur darf 210 K nicht überschreiten; Versuche, beide SH-Gruppen in einem Reaktionsschritt einzuführen, mißlingen,²⁶ und das Tetrafluor-1,2-dimercaptobenzol kann—entgegen den Literaturangaben²⁶—nach mehrmaliger Vakuumdestillation kristallin erhalten werden.²

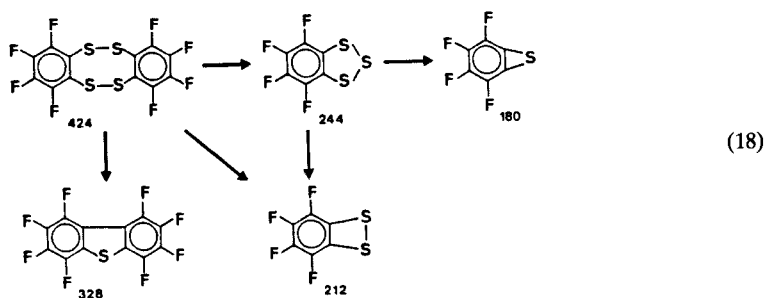
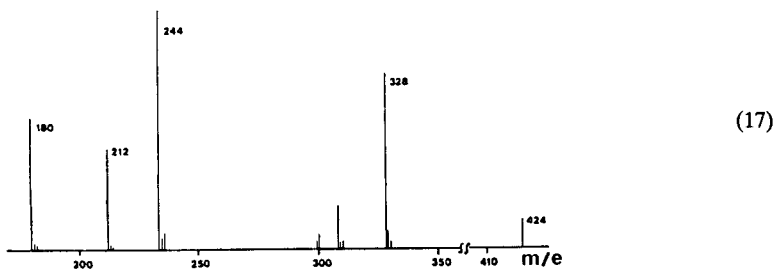
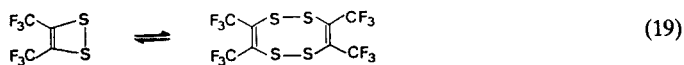
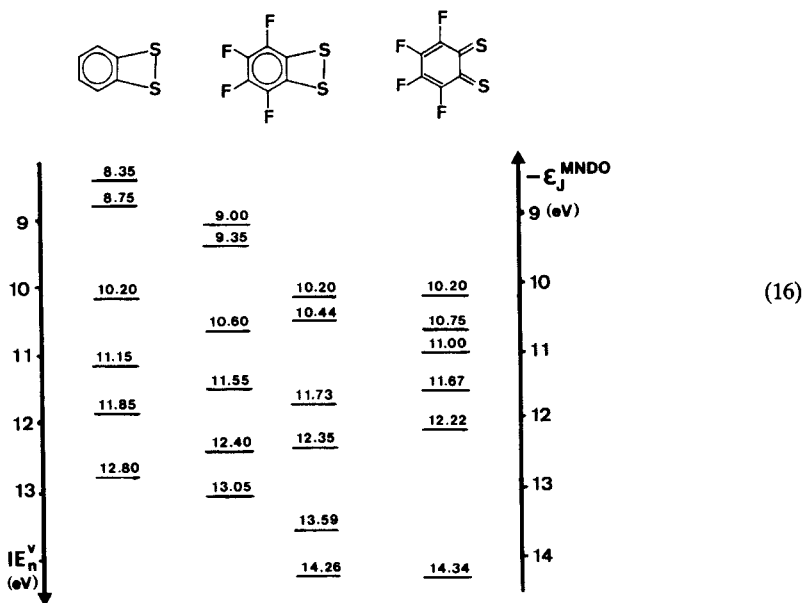
Das PE-Spektrum von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on, welches bei 310 K einen zur Messung ausreichenden Dampfdruck besitzt, enthält im niederenergetischen Bereich bis 12 eV fünf Ionisierungen, von denen sich vier zu zwei Doppelbanden überlagern (Abbildung 3). Ihre Zuordnung erfolgt—gestützt auf MNDO-Rechnungen für die Stammverbindung—durch Radikalkationenzustandsvergleich der 3 Derivate X₄C₆S₂(CO) mit X = CH₃, H und F.^{2,8,9}



Wie ersichtlich werden nach den MNDO-Orbitaldiagrammen vier π -Radikalkationenzustände sowie einer mit überwiegendem Carbonylsauerstoff-Anteil n_0 in der angegebenen Sequenz erwartet. Die Methyl- und Fluor-Substituenteneffekte auf π_1 bis π_3 , die sich als näherungsweise konstante Störungen $\delta\alpha_\mu$ 1. Ordnung, $\delta\varepsilon_j = \sum_\mu c_{j\mu}^2 \delta\alpha_\mu$ diskutieren lassen, bestätigen diese Zuordnung wie folgt: Ausgangspunkte sind die Radikalkationenzustände " n_0 " oder " π_4 " mit überwiegender Anteilen am σ -Sauerstoffelektronenpaar oder den π_5 -Zentren, die näherungsweise durch σ -Polarisation infolge niedrigerer (C) oder höherer (F) effektiver Kernladung um 0.5 eV angehoben oder um 0.6 eV abgesenkt werden (15). Zusätzliche π -Störungen werden insbesondere an π_2 mit großen Koeffizienten $c_{j\mu}$ an den Zentren 4 und 7 deutlich: hier erniedrigt Methyl-Substitution die Ionisierungsenergie um $\Delta\pi_2 \sim 1$ eV(!), während F-Substituenten wegen des literaturbekannten²⁸ "Perfluor-Effektes" d.h. der $n_F \rightarrow \pi$ -Rückbindung nur um $\Delta\pi_2 \sim -0.2$ eV absenken. Gleichsinnige, aber wegen geringerer Größe der Koeffizienten $c_{j\mu}$ weniger stark ausgeprägte Substituenten-Effekte wirken auf π_1 und π_3 .

Der thermische Zerfall von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on unter Kurzwegthermolyse-Bedingungen²³ beginnt—erkennbar am Auftauchen der nadelförmigen Bande des Abgangsmoleküls CO bei 14.01 eV³³ (Abbildung 3)—bei etwa 1000 K und bei 1150 K ist die Ausgangsverbindung vollständig zersetzt. Das bei dieser Temperatur registrierte PE-Spektrum (Abbildung 3) wird in Analogie zu dem des durch Decarbonylierung von 1,3-Benzodithio-2-on erzeugten 1,2-Benzodithiols^{8,9} seinem Tetrafluor-Derivat zugeordnet² (vgl. hierzu (16)). Wie ersichtlich ist die Radikalkationenzustands-Korrelation von $H_4C_6S_2$ und $F_4C_6S_2$ (16: links) signifikant und wird zusätzlich durch Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten (16: mitte) gestützt. Demgegenüber zeigt das ebenfalls angegebene MNDO-Eigenwertmuster für das valenztautomere ortho-Dithiobenzochinon insbesondere zwischen 11 eV und 14 eV erhebliche Abweichungen. Auch die von den vollständig geometrie-optimierten MNDO-Rechnungen vorausgesagten Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} von -93 kJ/Mol für das Dithion- und -127 kJ/Mol für das Dithiet-Isomere sprechen für das bevorzugte Entstehen von Tetrafluor-1,2-benzodithiet.

Versuche, das PE-spektroskopisch identifizierte Thermolyseprodukt Tetrafluor-1,2-benzodithiet im präparativen Maßstab in Substanz darzustellen, schlagen jedoch fehl: Nach Durchleiten von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on durch einen 50 mm langen, auf 1000 K beheizten Ofen (vgl. Exp. Teil) wird bei einem erneuten Verdampfen des in einer 77 K-Kühlfalle ausgefrorenen Thermolyseproduktes ein Massenspektrum (17) registriert, für dessen prominente Massenzahlen m/e die Sequenz (18) vorgeschlagen wird: Danach entsteht überwiegend nicht das gewünschte Tetrafluor-1,2-benzodithiet ($m/e = 212$); vielmehr dominieren Peaks höherer Masse. Von diesen wird das Signal höchster Masse ($m/e = 424$) dem Octafluor-bis (*o*-phenyl)tetrasulfid (Octafluordibenzo-(c, g)-(1,2,5,6)-tetrathiocon) zugewiesen, da für das ebenfalls Akzeptor-substituierte 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet eine reversible Dimerisierung (19) literaturbekannt²⁹ ist. Die Thermolyse-Versuche werden durch eine 313 nm-Photolyse von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on in *n*-Hexan ergänzt. Das Massenspektrum des Bestrahlungsproduktes zeigt erneut intensive Peaks bei $m/e =$

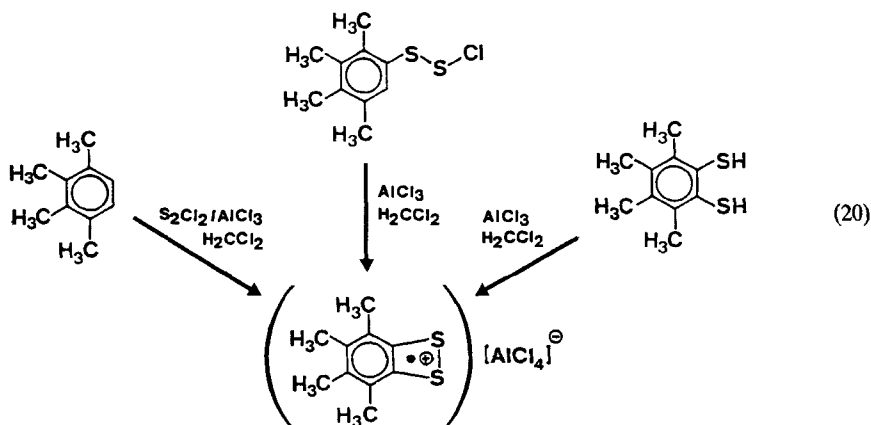


424, 392, 360, 338, 244, 212 und 180 (vgl. (17)): Auch hier werden somit das Achtring-Tetrasulfid sowie seine Schwefelabspaltungs-Bruchstücke beobachtet.

Schlußbemerkungen

Durch Gasphasen-Thermolysen unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik gelingt es,² den bekannten Methoden zur Erzeugung von 1,2-Benzodithiet⁷⁻⁹ die selektive und bei niedriger Temperatur ablaufende Chlor-Abspaltung aus 1,2-Bis(chlormercapto)benzol hinzuzufügen, und das unbekannte Tetrafluor-1,2-benzodithiet erstmals nachzuweisen. Erfolglos blieben Versuche zur Herstellung von Tetramethyl-1,2-benzodithiet sowie zur Isolierung eines bei Raumtemperatur stabilen 1,2-Benzodithiet-Derivatives: Im Gegensatz zum photochemisch dargestellten Steroid mit sterisch umhüllter Benzodithiet-Untereinheit (4)¹¹ läßt sich durch Permethylierung keine kinetische Stabilisierung unter den Thermolysebedingungen erreichen, und im Gegensatz zum monomer isolierbaren¹³ 3,4-Bis(trifluormethyl)1,2-dithiet ($F_3C)_2C_2S_2$ di- oder polymerisiert die schwächer Akzeptor-substituierte perfluorierte Verbindung $F_4C_6S_2$ bei Kondensation irreversibel.

In den strukturell aufgeklärten 1,2-Dithiet-Verbindungen (4) und (5) nimmt die SS-Bindungslänge von 205 pm im zweifach F_3C -substituierten Vierring auf 212 pm im alkylierten Benzodithiet (4) zu. Noch stärkere Donor-Substituenten wie H_3CS- oder R_2N- bewirken Ringöffnung zum entsprechenden Dithiooxalsäure-Derivat.^{25,30} Diese Befunde legen als Annahme nahe, daß in den (nahezu) planaren C_2S_2 -Vierringen die Abstoßung zwischen den elektronenreichen Schwefel-Zentren³¹ durch Akzeptor-Substituenten verringert und dadurch zugleich ihre kinetische Stabilität erhöht wird. Die Argumentation läßt sich durch ESR-Untersuchungen an 1,2-Benzodithiet-Radikalkationen^{2-4,32} stützen, in denen die Elektronendichte der Disulfid-Brücke durch Übernahme eines beträchtlichen Anteils der positiven Ladung verringert ist:¹⁸ Während z.B. neutrales Tetramethyl-1,2-benzodithiet selbst in der Gasphase unter vermindertem Druck nicht sicher nachzuweisen ist, zeigen Methylenchlorid-Lösungen seines durch verschiedenartige Redox-Reaktionen erzeugbaren Radikalkations² tagelang unverändert dessen blauviolette Farbe:²



Die Untersuchungen wurden vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. P. Rittmeyer dankt der Herrmann Schlosser-Stiftung für das gewährte Stipendium. Herr Dr. S. Aygen hat zahlreiche Versuche zum Gasphasen-Nachweis von 1,2-Benzodithiet und gemeinsam mit Dr. K. Lanz (Universität Gießen) zu seiner Matrixisolierung durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Ausgangsverbindungen

1,2-Bis(chlormercapto)benzol.¹⁹ 2 g 1,2-Dimercaptobenzol werden in 100 ml CCl₄ gelöst und bei -10°C langsam vorgetrocknetes Chlor eingeleitet. Höhere Temperaturen sind wegen möglicher Kernchlorierung zu meiden; Feuchtigkeitsausschluß ist wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von Chlormercapto-benzolen erforderlich. Der zunächst ausfallende Feststoff löst sich wieder auf und die Reaktionslösung färbt sich orange. Nach 10 Min. werden das Lösungsmittel, Chlor und HCl im Ölpumpenvak. abgezogen. Der verbleibende Feststoff kann zur weiteren Reinigung i. Vak. bei 80°C/10 Pa sublimiert werden; Schmp. 35–36°C (Lit.:¹⁹ 35–36°C). Die Reinheit wird PE-spektroskopisch (Abbildung 1) sowie massenspektroskopisch sichergestellt (MS (70 eV: $m/e = 210$ (60%, M⁺), 175 (44%, M⁺—Cl), 140 (100%, M⁺—Cl₂)).

Thiokohlensäure-O-methyl-S-(2-methylmercapto-3,4,5,6-tetramethylphenyl)ester. 3,6 g (0,02 mol) 2,3,4,5-Tetramethylthioanisol und 2,7 g AlCl₃ werden in 40 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt und unter Eiskühlung langsam 2,6 g Methoxycarbonylsulphenylchlorid zugetropft, wobei sich die Lösung zwischenzeitlich tiefblau färbt. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit verd. HCl angesäuert, zweimal mit H₂CCl₂ extrahiert, die organische Phase zuerst mit Na₂CO₃-Lösung dann mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert. Das verbleibende leicht gelbliche Öl kristallisiert nach Auflösen in wenig *n*-Hexan bei -25°C über Nacht. Die weitere Reinigung erfolgt durch nochmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan. Ausbeute: 1,6 g (31% d. Th.) mit Schmp. 90–91°C (*n*-Hexan). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,3 (m, 9H, —CH₃); 2,45 (s, 3H, —CH₃); 2,6 (s, 3H, —SCH₃); 3,8 (s, 3H, —OCH₃). C₁₃H₁₈O₂S₂ (270,4); Ber. C 57,8; H 7,0; S 23,2; Gef. C 57,8; H 6,6; S 23,1.

Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol Auf 1,35 g (0,005 mol) Thiokohlensäure-O-methyl-S-(2-methylmercapto-3,4,5,6-tetramethylphenyl)ester in 10 ml trockenem Ether werden bei etwa -50°C 50 ml NH₃ kondensiert und der Lösung 0,5 g Na in kleinen Stückchen zugefügt. Nach 45 Minuten Rühren bei -45°C wird überschüssiges Na mit NH₄Cl zersetzt und der Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wird mit verd. HCl aufgenommen und zweimal mit H₂CCl₂ extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels liefert Sublimation bei 120–140°C/ 5×10^{-2} Pa blaßgelbe Kristalle; Ausbeute 0,44 g (45% d. Th.) mit Schmp. 193–195°C. IR(KBr): 2520 cm⁻¹, —SH. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,2 (s, 6H, —CH₃); 2,45 (s, 6H, —CH₃); 4,05 (s, 2H, —SH). C₁₀H₁₄S₂ (198,35); Ber. C 60,6; H 7,1; S 32,3; Gef. C 60,5; H 6,9; S 32,4.

1,2-Bis(chlormercapto)tetramethylbenzol. In eine Lösung von Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol in trockenem CCl₄ wird bei -20°C langsam vorgetrocknetes Chlor eingeleitet. Dabei färbt sich die Reaktionslösung orangerot. Nach 10 Min. werden das CCl₄, HCl und überschüssiges Chlor im Ölpumpenvak. abgezogen. Das Produkt kann zur Reinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Orangerote Kristalle mit Schmp. 123–124°C (*n*-Hexan). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,3 (s, 6H, —CH₃); 2,75 (s, 6H, —CH₃). C₁₀H₁₂Cl₂S₂ (267,2); Ber. C 44,9; H 4,5; Gef. C 45,0; H 4,8.

Tetramethyl-1,3-benzodithio-2-on. 100 ml Toluol werden bei 0°C mit Phosgen gesättigt und eine Lösung von 0,15 g (6,5 mmol) Na und 0,5 g (2,52 mmol) Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol² in 30 ml abs. Ethanol zugetropft. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung und es fällt NaCl aus. Nach 1 Stde. Rühren bei Raumtemperatur wird überschüssiges Phosgen i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wird zweimal mit Toluol extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Die Reinigung erfolgt durch Umkrist. aus Ethanol; Ausb.

0,25 g (45% d. Th.) mit Schmp. 130–132°C. MS (70 eV): $m/e = 224$ (93%, M^+); 196 (100%, $M^+ - CO$) $C_{11}H_{12}OS_2$ (224,4). Ber. C 58,9; H 5,4; S 28,6; Gef. C 58,9; H 5,2; S 28,4.

Tetramethylbenzo-1,4-dithian. 0,12 g (5,04 mmol) Natrium und 0,5 g (2,52 mmol) Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol² werden in 50 ml trockenem Ethanol gelöst. Beim Zutropfen von 0,47 g (2,5 mmol) 1,2-Dibromethan fällt NaBr aus. Nach 2 Stdn. Kochen am Rückfluß wird mit Wasser versetzt und zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 130–140°C/5 Pa sublimiert. Ausb. 0,29 g (52% d. Th.) mit Schmp. 130–135°C. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,2$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 2,35 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 3,15 (s, 4H, $-\text{CH}_2$). MS (70 eV): $m/e = 224$ (100%, M^+); 196 (50%, $M^+ - C_2H_4$). $C_{12}H_{16}S_2$ (224,4); Ber. C 64,2; H 7,2; S 28,6; Gef. C 64,4; H 7,2; S 28,2.

2,3,4,5-Tetrafluorthiophenol²⁷. 31,25 ml Butyl-Lithium (15% ige Lösung in *n*-Hexan) in 100 ml abs. THF werden auf -60°C abgekühlt, innerhalb 30 Minuten 7,2 g (48 mmol) 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol zutropft und eine Stunde gerührt. Die Temperatur sollte unter -60°C bleiben, auch bei der anschließenden portionsweisen Zugabe von 1,53 g Schwefel. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 0°C wird diese in eiskalte verdünnte Salzsäure gegossen und nach zweimaligem Extrahieren mit Ether und Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand ergibt nach Rektifikation über eine Drehband-Kolonne 4,2 g (Ausbeute 48% d. Th.) 2,3,4,5-Tetrafluorthiophenol mit Sdp. = 150–154°C (Lit. = 150–152°C). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,7$ (d, 1H, $-\text{SH}$); 6,65–7,15 (m, 1H, $-\text{Aryl}$).

Tetrafluorbenzol-1,2-dimercaptobenzol. Ausgehend von 2,3,4,5-Tetrafluorthiophenol werden in der vorstehenden Arbeitsvorschrift 2 Äquivalente Butyl-Lithium eingesetzt. Nach zweimaliger Destillation bei $90^\circ\text{C}/15$ mbar wird Tetrafluor-1,2-dimercaptobenzol in der Vorlage fest und kann durch Sublimation weiter gereinigt ($40^\circ\text{C}/0,1$ mbar) werden; Ausbeute: 40% d. Th. mit Schmp.: $30\text{--}31^\circ\text{C}$; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,9$ (s, $-\text{SH}$).

Tetrafluor-1,3-benzodithion-2-on. 0,5 g (21,6 mmol) Na werden in 10 ml abs. Ethanol gelöst und 2,3 g (10,7 mmol) Tetrafluor-1,2-dimercaptobenzol zugegeben. Nach 1 Stde. Rühren bei Raumtemp. wird überschüssiges Ethanol mit der Ölpumpe abgezogen und das verbleibende Dithiolat mit 50 ml trockenem Toluol aufgeschlämmt. Durch die kräftig gerührte Reaktionslösung wird ein konstanter Phosgen-Strom geleitet, wobei starke Erwärmung auftritt. Nach 20 Min. wird restliches Phosgen i. Vak. entfernt, mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit Toluol extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase und Abziehen des Toluols am Rotationsverdampfer verbleiben lange farblose Kristalle, die entweder durch Sublimation ($40\text{--}50^\circ\text{C}/10$ Pa) oder durch Umkrist. aus Ethanol gereinigt werden; Ausb. 1,6 g (62% d. Th.) mit Schmp. $72\text{--}73^\circ\text{C}$. IR (CCl₄): 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). MS (70 eV): $m/e = 240$ (61%, M^+); 212 (100%, $M^+ - CO$); 193 (11%, $M^+ - COF$); 168 (91% $M^+ - C_2OS$). $C_7F_4OS_2$ (240,2). Ber. C 35,0; F 31,6; O 6,7; Gef. C 34,6; F 31,5; O 7,0.

¹H-Spektren werden je nach erforderlicher Auflösung durch ein Spektrometer Bruker WH 270 oder Varian T60 aufgenommen.

Massenspektren sind mit einem Varian CH 7 registriert worden.

IR-Spektren werden mit einem Perkin-Elmer Gitter Spektrometer 457 aufgezeichnet.

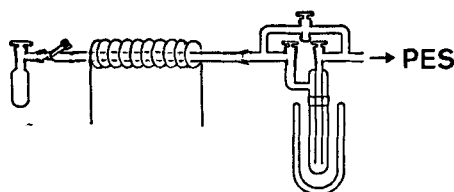
Elementaranalysen sind im Analytischen Labor der Hoechst AG oder an der Universität Frankfurt im Arbeitskreis von Prof. Ried durchgeführt worden.

Schmelzpunkte werden auf einem Kofler-Heiztisch bestimmt und sind unkorrigiert.

Durchführung der Thermolysen

Kurzweg-Thermolysen werden am PE-Spektrometer UPG 200 mit eingebautem Kurzweg-Ofen²³ durchgeführt, der ein Molybdänrohr (Länge: 100 mm, Durchmesser: 5 mm) umgibt. Im Temperaturbereich bis 600 K wird mit Wolframdraht-Spulen widerstands-beheizt und oberhalb 680 K zusätzlich eine Beschleunigungsspannung von 3 kV angelegt, so daß die Wolfram-Wendeln als Glühkathode wirken. Der kurze Abstand von nur 2 cm zwischen Pyrolyserohr und PE-Meßkammer ermöglicht den Nachweis von Pyrolyseprodukten mit Lebensdauern von nur wenigen Millisekunden.

Thermolysen im präparativen Maßstab werden in einem Quarzrohr von 10 mm Durchmesser durchgeführt, das auf einer Länge von etwa 50 mm von einer, in hitzebeständigem Zement eingebetteten Wolfram-Widerstandsdrahtwendel umgeben ist:



(21)

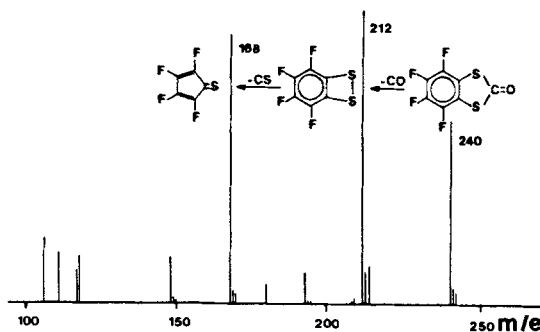
Die vor dem PE-Spektrometer eingebaute Kühlfalle mit Beipass erlaubt, zunächst die Pyrolysebedingungen unter PE-spektroskopischer Kontrolle zu optimieren und anschließend die Pyrolyseprodukte in der Kühlfalle auszukondensieren.

PE-Spektren werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 aufgezeichnet. Für schwerflüchtige Substanzen steht ein beheizbares Einlaßsystem zur Verfügung. Zur Eichung dienen Xenon ($^2P_{3/2} = 12.13$ eV) und Argon ($^2P_{3/2} = 15.76$ eV) sowie bei Pyrolysespektren die nadelartigen Banden von Abgangsmolekülen wie HCl, Cl_2 oder CO.²³

Photoreaktionen werden in einer thermostatisierten Tauchlampen-Apparatur aus Quarzglas mit Flüssigkeitsumwälzung durchgeführt; als Lichtquelle dient ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/ZI der Quarzlampen GmbH Hanau.

Massenspektren von 1,2-Benzodithiet-Derivaten

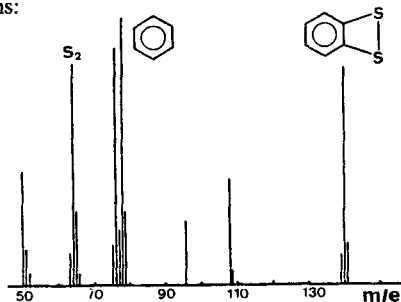
In den Massenspektren aller hier dargestellten 1,2-Benzodithiet-Vorläufer treten die entsprechenden Benzodithiet-Fragmente als Basispeaks auf, z. B. bei Tetrafluor-1,3-benzodithiet-2-on:



(22)

Abspaltung von CO führt zum Tetrafluorbenzodithiet (intensiver Peak mit $m/e = 212$) und weiter unter CS-Eliminierung ($m/e = 44$) zu Tetrafluorcyclopentadienthion. Bei Tetramethylbenzo-1,4-dithian beträgt die Intensität des Tetramethyl-1,2-benzodithiet-Bruchstückes nur 50%. Allgemein treten die in den Thermolysen beobachteten Abgangsmoleküle wie Cl_2 , CO oder $H_2C=CH_2$ bereits bei der massenspektroskopischen Fragmentierung auf.

Die Thermolyse von 1,3-Benzodithio-2-on^{8,9} wird unter den spektroskopisch optimierten Bedingungen an einem Massenspektrometer mit Kurzweg-Ofen (angeflanscht an die Ionisationskammer; Abstand zwischen Ende der Heizzone und Meßpunkt etwa 40 mm) durchgeführt. Es gelingt nach Ausweis des Massenspektrums:



(23)

Benzodithiet ($m/e = 140$) als im Thermolyse-Gasstrom vorhandenes Molekül nachzuweisen, welches als Radikalkation—wie auch als Neutralkmolekül^{8,9}—weiter in Benzol und S₂ fragmentiert.

MNDO-Rechnungen³³ werden auf der VAX 11/750 unseres Arbeitskreises mit dem von Prof. M. J. S. Dewar zur Verfügung gestellten MOPAC-Programmsystem durchgeführt; alle Strukturen sind mithilfe der DFP-Subroutine vollständig geometrie-optimiert worden.

LITERATUR

1. 66. Mitteilung: H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.* **99**, 503 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **86**, 489 (1987).
2. Diss. P. Rittmeyer, Universität Frankfurt am Main 1986.
3. H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, *Angew. Chem.* **94**, 540 (1982), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 533 (1982) sowie Lit. zit.
4. Vgl. auch J. Giordan und H. Bock, *Chem. Ber.* **115**, 2548 (1982) sowie H. Bock und B. Roth, *Phosphorus and Sulfur* **14**, 211 (1983).
5. P. C. Guha und M. N. Chakladar, *Quart. J. Ind. Chem. Soc.* **2**, 318 (1925).
6. L. Field, W. D. Stephens und E. L. Lippert, *J. Org. Chem.* **26**, 4782 (1961).
7. P. de Mayo, A. C. Weedon und G. S. K. Wong, *J. Org. Chem.* **44**, 1977 (1979).
8. M. Breitenstein, R. Schulz und A. Schweig, *J. Org. Chem.* **47**, 1979 (1982); vgl. auch R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4519 (1983) und Lit. zit.
9. Diss. S. Aygen, Universität Frankfurt am Main 1983.
10. Vgl. die Zusammenfassung von H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981) und Lit. zit.
11. R. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGie und D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1977**, 515 sowie R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGie, D. H. R. Barton, M. F. C. Ladd und D. C. Povey, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 756.
12. M. Rodler und A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **114**, 575 (1985).
13. C. G. Krespan, B. C. McKusik und T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1515 (1960) sowie C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3434 (1961). Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung: J. L. Hencher, Q. Shen und D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 899 (1976).
14. A. Krebs, H. Colberg, U. Höpfner, H. Kimling und J. Odenthal, *Heterocycles* **12**, 1153 (1979). Strukturbestimmung: J. Kopf, Universität Hamburg, unveröffentlicht.
15. B. Köpke und J. Voß, *J. Chem. Res. Synop.* **11**, 314 (1982).
16. W. Jian-qi, M. Mohraz, E. Heilbronner, A. Krebs, J. Schütz, J. Voß und B. Köpke, *Helv. Chim. Acta* **66**, 801 (1983).
17. H. Bock und U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **294**, 295 (1985) und Lit. zit. Beispiele für AlCl₃/H₂CCl₂-Oxidationen verschiedenartiger Hauptgruppenelement-Verbindungen zu ihren Radikalkationen erstrecken sich von Organosilizium-Derivaten (H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15**, 9 (1982)) über Tetrakis(tert.)-butyltetrahedran (H. Bock, B. Roth und G. Maier, *Chem. Ber.* **117**, 172 (1984)) oder Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon (H. Bock, P. Hänel, W. Kaim und U. Lechner-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* **26**, 5115 (1985)) bis zu zahlreichen Schwefel-Verbindungen vgl. z.B.^{2-4,18} und Lit.zit.
18. H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss und B. Köpke, *Phosphorus and Sulfur* **19**, 131 (1984) und Lit.zit. Vgl. auch H. Bock, P. Rittmeyer und U. Stein, *Chem. Ber.* **119**, 3766 (1986).
19. F. Fehér, F. Malcharek und G. Glinka, *Z. Naturforsch.* **26b**, 67 (1971).
20. Vgl. auch R. Schulz und A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* **21**, 343 (1980).
21. Diss. G. Brähler, Universität Frankfurt am Main 1978.
22. Vgl. z.B. "Handbook of He(I) Photoelectron Spectra", zusammengestellt von K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, Halsted Press, New York 1981. Für H₃CSCl vgl. E. Nagy-Felsobuki und J. B. Peel, *Phosphorus and Sulfur* **7**, 157 (1979).
23. Die verwendete Apparatur ist angegeben in B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus und G. Uhl, *Chem. Ber.* **115**, 3748 (1982).
24. L. Amasi, A. Hantz und L. Pakucz, *Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Cluj, Studii Cercetari Chim.* **12**, 165 (1961); *CA* **58**, 4456.
25. Vgl. hierzu auch W. Kusters und P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2383 (1973) sowie **96**, 3502 (1974).
26. A. Callaghan, A. J. Layton und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. (A)*, **16**, 2719 (1970), Die Darstellung des Tetrafluor-1,2-benzodithiols wird jedoch nur unzureichend beschrieben; vgl. hierzu².

27. R. H. Mobbs (Imperial Smelting Corporation, Bristol), B.P. 1, 135, 773; CA 70 P 57415p sowie G. M. Brooke, B. S. Furniss, W. K. R. Musgrave und A. Quasem, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2991.
28. C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Knebler und H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1451 sowie 1466 (1972). Vgl. auch die Zusammenfassung von K. Wittel und H. Bock "Photoelectron Spectra of Organic Halogen Compounds" in "The Chemistry of Functional Groups, Supplement D" (Ed. S. Patai und Z. Rappaport), Wiley Sons, Chichester 1983, S. 1499–1603.
29. C. G. Krespan und B. C. McKusik, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3438 (1961).
30. R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4519 (1983) berichten über PES-Untersuchungen an 1,2-Dithiet- und 1,2-Dithion-Derivaten und geben zugleich einen umfassenden Literaturüberblick über experimentelle und theoretische Untersuchungen zu dieser Valenztautomerie.
31. Vgl. hierzu z.B. H. Bock, U. Stein und A. Semkow, *Chem. Ber.* **113**, 3208 (1980) und Lit.zit.
32. Vgl. hierzu auch H. Bock, B. L. Chenard, P. Rittmeyer und U. Stein, *Z. Naturforsch.* im Druck und zit. Lit.
33. Zum MNDO-Rechenverfahren vgl. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4970 (1977). Die Eignung der Fluor-Parameter ist gesondert getestet worden: M. J. S. Dewar und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 58 (1979).