

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<sup>a</sup>; P. Rittmeyer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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<sup>1,2</sup>

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

H. BOCK und P. RITTMAYER

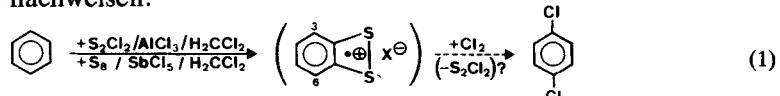
*Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000  
Frankfurt (M) 50, FRG*

(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.

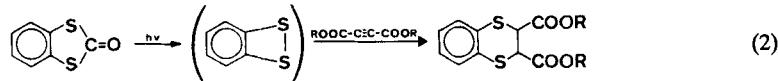
Die thermische Fragmentierung verschiedenartiger 1,2-Dithiobenzol-Derivate  $R_4C_6S_2(X)$  mit  $R = H, CH_3, F$ , die unter Abspaltung günstiger Abgangsmoleküle  $X = Cl_2, CO$  oder  $H_2C=CH_2$  die entsprechenden Benzo-1,2-dithiet-Produkte ( $R_4C_6S_2$ ) liefern könnte, wird in einem Gasdurchfluß-Reaktor 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 Radikalkalizionenzustands-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  $\pi$ -Elektronendichte besitzen, ESR-spektroskopisch nachweisen:<sup>2-4</sup>

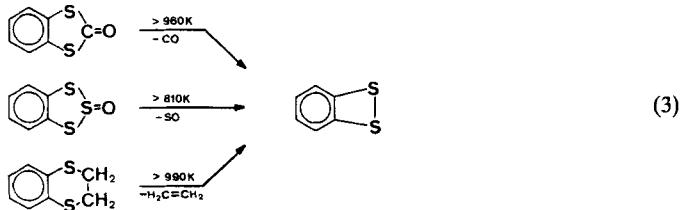


Eine Isolierung stabiler 1,2-Benzodithiet-Derivate und die Untersuchung ihrer Weiterreaktion unter Chlorierungsbedingungen könnte zur Klärung des Katalyse-Ablaufes wesentlich beitragen.

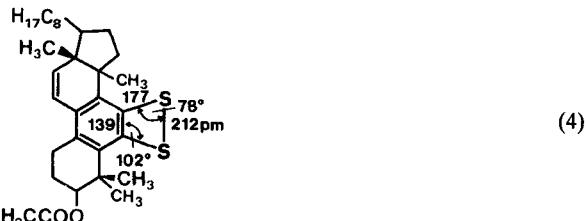
Über erste Versuche zur Darstellung von Benzodithiet durch Jod-Oxidation von 1,2-Dimercaptobenzol wird bereits 1925 berichtet;<sup>5</sup> aus dem komplexen Reaktionsgemisch lässt sich jedoch lediglich Bis(o-phenylen)-tetrasulfid isolieren.<sup>6</sup> Demgegenüber entsteht bei Bestrahlung von 1,3-Benzodithio-2-on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



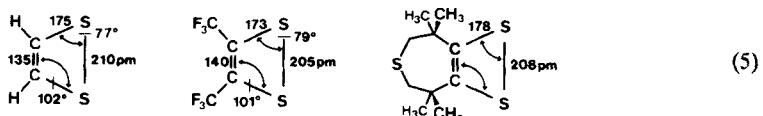
Das längstwellige UV-Maximum  $\tilde{\nu}_m = 27000 \text{ cm}^{-1}$  schließt die valenztautomere ortho-Dithiochinon-Struktur aus.<sup>7</sup> In der Gasphase lässt sich 1,2-Benzodithiet bei den Pyrolysen von 1,3-Benzodithio-2-on,<sup>8,9</sup> von 1,2,3-Benzotriithio-2-oxid<sup>8</sup> sowie von Benzo-1,4-dithian<sup>8</sup> mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik<sup>10</sup> nachweisen:



Die cyclische 1,2-Benzodithiet-Struktur ist mit quantenmechanischen Berechnungen<sup>8,9</sup> sowie mit dem IR-Spektrum in 10 K-Argonmatrix im Einklang;<sup>8,9</sup> beim Auftauen der Matrix zersetzt sich das Molekül oberhalb 180 K.<sup>8,9</sup> Das bislang einzige stabile Benzodithiet-Derivat mit röntgenographisch gesicherter Struktur ist *3β*-Acetoxy-6,7-epidithio-19-norlanosto-5,7,9,11-tetraen, das bei photochemischer Eliminierung von Ethylen aus dem entsprechenden 1,4-Dithian entsteht:<sup>11</sup>

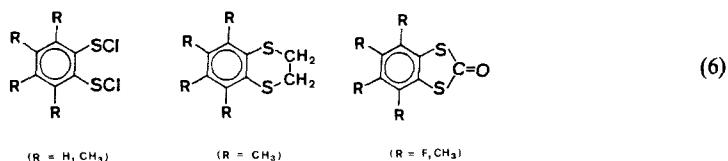


Unter den 1,2-Dithiet-Derivaten zerfällt die durch thermische Decarbonylierung von 1,3-Dithio-2-on analog (3) erzeugbare<sup>8</sup> und unterdessen durch mikrowellen-spektroskopische Strukturbestimmung charakterisierte<sup>12</sup> Grundverbindung innerhalb weniger Sekunden:<sup>12</sup>



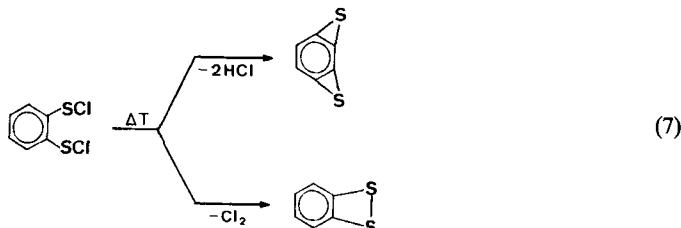
Demgegenüber lassen sich Akzeptor-substituierte<sup>13</sup> oder sterisch umhüllte<sup>14,15</sup> 1,2-Dithiet-Derivate u.a. durch Umsetzung der entsprechenden Acetylene mit elementarem Schwefel herstellen<sup>13,14</sup> und bei Raumtemperatur in Substanz isolieren.<sup>13-15</sup> Die Alkylverbindungen weisen niedrige 1. vertikale Ionisierungsenergien von nur 7.95 eV auf,<sup>16</sup> und können daher mit  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}$ -Lösung<sup>17</sup> zu ihren Radikalkationen oxidiert werden.<sup>18</sup>

Ziel der hier beschriebenen Thermolysen 1,2-dithio-substituierter Benzol-Derivate (6) in der Gasphase unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik<sup>10</sup> 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.<sup>7,8</sup>

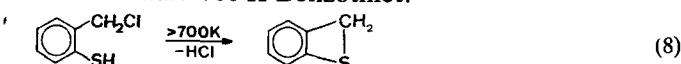


### Die Thermolyse von 1,2-Bis(chlormercapto)benzol

Bei der Pyrolyse der durch Chlorierung von 1,2-Benzodithiol bei 260 K zugänglichen Ausgangsverbindung<sup>19</sup> (vgl. Exp. Teil) sind mehrere Fragmentierungswege z.B. unter Abspaltung von Cl<sub>2</sub> oder von HCl denkbar:

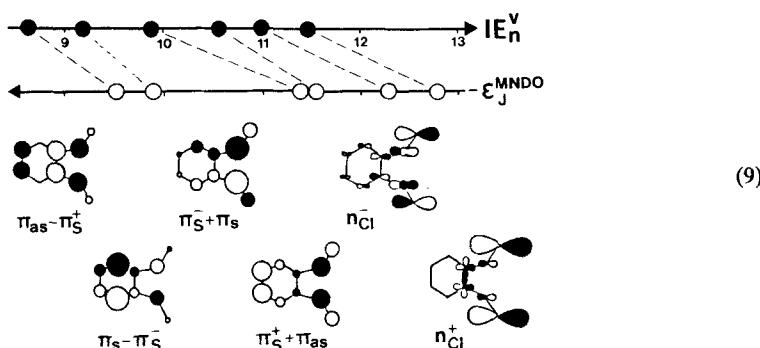


So entsteht beim Erhitzen von gasförmigem ortho-Mercaptobenzylchlorid unter dem Meßdruck von 0.1 Pascal oberhalb 700 K Benzothiet:<sup>9,20</sup>



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)benzol<sup>21</sup> (Tabelle 1) Hinweise.

Im Bereich zwischen 8 eV und 12 eV werden Ionisierungen in Radikalkationzustände mit dominanten n<sub>S</sub><sup>-</sup>, π<sub>CC</sub><sup>-</sup> und n<sub>Cl</sub><sup>-</sup>-Anteilen erwartet. Erstere lassen sich durch den Vergleich mit dem iso(valenz)elektronischen H<sub>3</sub>CS-Derivat (Tabelle 1) den Banden *n* = 1 bis 4, letztere anhand der n<sub>Cl</sub><sup>-</sup>-Ionisierungen des Methylsulfenchlorids H<sub>3</sub>CSCl bei 11.37 eV<sup>22</sup>) den Banden *n* = 5 und 6 zuweisen. Eine MNDO-Berechnung unter Annahme von C<sub>2v</sub>-Struktur liefert über Koopmans'-Korrelation, IE<sub>n</sub><sup>v</sup> = ε<sub>f</sub><sup>MNDO</sup>, folgende übereinstimmende Sequenz der Radikalkation-Zustände:



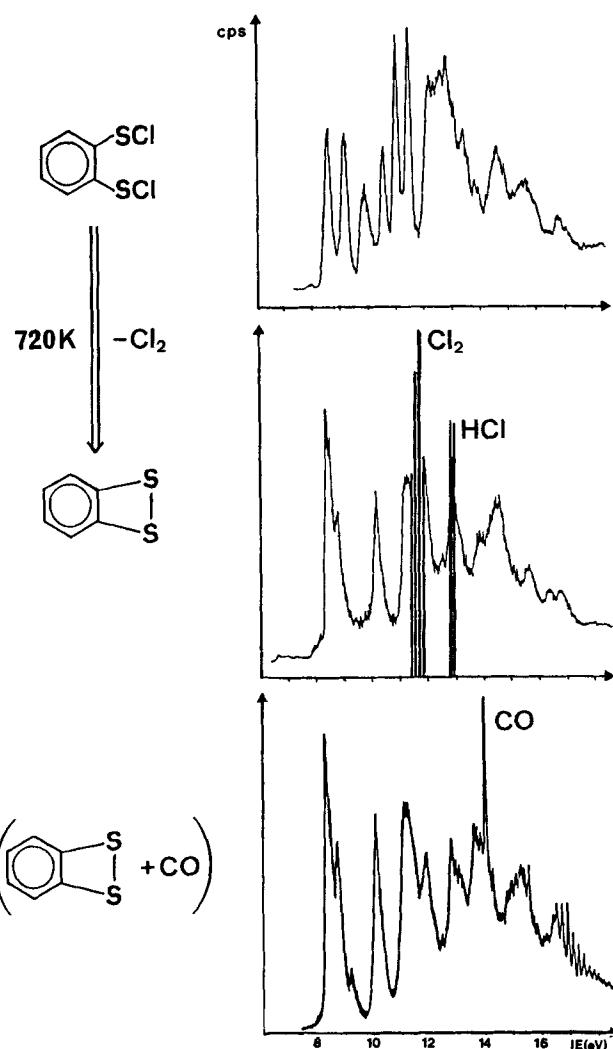


ABBILDUNG 1 He(I)-Spektren von Bis(1,2-chlormercapto)benzol und seinen Thermo lyseprodukten bei 760 K (schwarz: charakteristische Ionisationsmuster von Chlor und HCl<sup>22</sup>). Zur Identifizierung ist das PE-Spektrum des Gemisches von 1,2-Benzodithiet und CO (schwarz) aus der thermischen Decarbonylierung von 1,2-Benzodithio-2-on<sup>9</sup> zusätzlich abgebildet.

TABELLE I

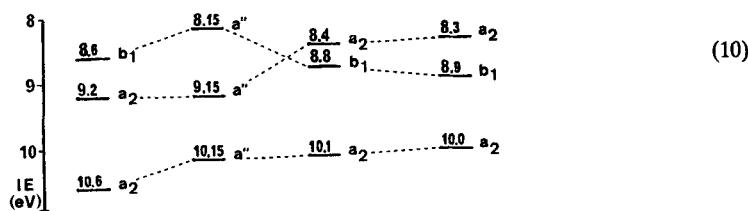
Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^v(\text{eV})$  zwischen 8 eV und 12 eV von 1,2-Bis(chlormercapto)-, 1,2-Bis(chlormercapto)tetramethyl-, und 1,2-Bis(methylthio)benzol

$IE_n^v(\text{eV})$	$n = 1$	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  $\pi$ -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).

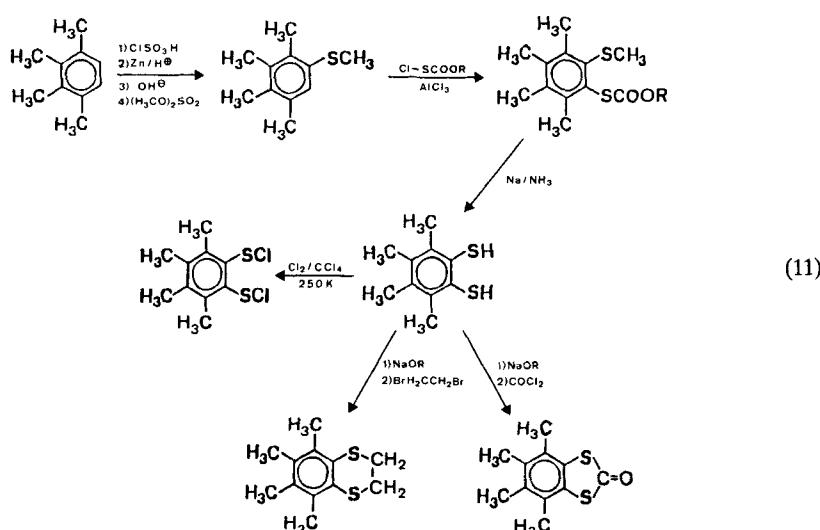
Bei der Kurzwegpyrolyse<sup>23</sup> von 1,2-Bis(chlormercapto)benzol setzt die  $Cl_2$ -Abspaltung—wie an der auftauchenden feinstrukturierten Chlor-Bande bei 11.6 eV<sup>22</sup> zu erkennen ist—bereits bei 720 K ein. Zusätzlich entstehen geringere Mengen Chlorwasserstoff. Bei 760 K ist die Ausgangsstoff vollständig zersetzt (Abbildung 1); das Pyrolyseprodukt kann durch PE-Spektrenvergleich<sup>9</sup> 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 Belege<sup>9</sup> 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:<sup>9</sup>



Wie ersichtlich ist die 1. vertikale Ionisierungsenergie von Benzothiet niedriger als die des 1,2-Benzodithiols, ein Befund, der sich durch das Zusammenwirken von Monoschwefel-Substitution als Störung 1. Ordnung, der Symmetrienerniedrigung 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.<sup>8,9</sup> Abspaltungen von CO, SO oder  $H_2C=CH_2$  erforderlichen Temperaturen (vgl. (3)).

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

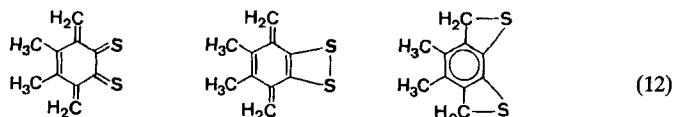
Die Tetramethyl-1,2-dithiobenzol-Derivate werden über folgende mehrstufige Synthesen<sup>2</sup> gewonnen (vgl. Exp. Teil):



Die erste Mercapto-Gruppe kann in 1,2,3,4-Tetramethylbenzol durch Umsetzung mit Chlorsulfinsäure und anschließende  $Zn/H^+$ -Reduktion<sup>24</sup> in 63%iger Ausbeute eingeführt werden. Schlüsselstelle der Synthese ist jedoch die Sulfenylierung mit Methoxycarbonylsulfenylchlorid 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 Kurzwegpyrolyse<sup>23</sup> von Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)benzol (Abbildung 2) verläuft anders als die des unsubstituierten  $H_4C_6(SCl)_2$  (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 niederenergetischen Bereich zwei isolierte Banden: Die Doppelbande mit Maxima bei 7.95 eV und 8.25 eV kann durch Vergleich mit Benzodithiet (10) zwei “ $\pi_s$ ”-Ionisierungen zugeordnet werden. Die bei 9.25 eV folgende Einzelbande ließe sich ebenfalls nach (10) einem Benzol-“ $\pi_{as}$ ”-Radikalkationenzustand zuweisen.

Die tentative Zuordnung der ersten 3 Ionisierungen des  $(H_3C)_4C_6(SCl)_2$ -Thermolyseproduktes zu einem Dimethylbenzo-bis(thiet) ist mit umfangreichen MNDO-Berechnungen möglicher Isomere  $C_{10}H_{10}S_2$  in Einklang. So resultiert für seine Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ —vermutlich, weil die  $\pi$ -Delokalisation im Sechsring erhalten bleibt—der niedrigste Wert unter allen berücksichtigten Produkten zweifacher  $HCl$ -Eliminierung:



$\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{kJ/mol})$     427

368

222

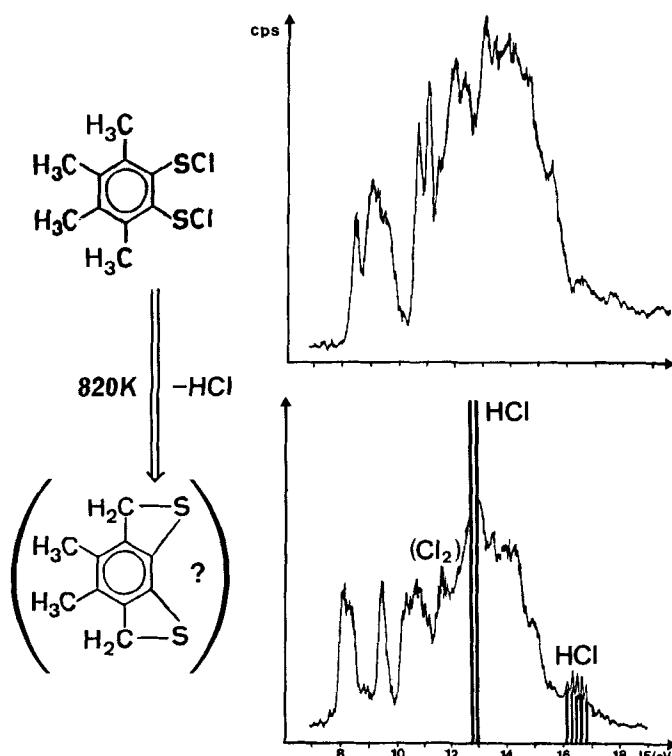


ABBILDUNG 2 He(I)-PE-Spektrum von Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)benzol und seiner Pyrolyseprodukte bei 820 K (schwarz: Ionisationsmuster von HCl<sup>22</sup>).

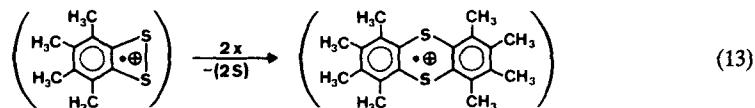
Ausgehend von der Stabilität des vierfach alkyl-substituierten 1,2-Benzodithiet-Derivatives (4) bei Raumtemperatur wurden zusätzlich Thermolysen in präparativem Maßstab bei Atmosphärendruck durchgeführt; hierbei jedoch weitergehende Zersetzung teilweise unter Eliminierung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  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:<sup>2</sup>

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 eV<sup>2</sup> 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-Thermolyseofen<sup>23</sup> beginnt erst oberhalb 1100 K und selbst bei 1420 K sind die Edukt-Banden noch erkennbar. Bei derart hohen Temperaturen verlaufen thermische Zersetzung 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),  $\text{CS}_2$  (10.06 eV) und  $\text{H}_2\text{S}$

(10.48 eV, 14.47 eV) anhand ihrer charakteristischen Ionisationsmuster<sup>22</sup> nachgewiesen werden.

Die "Kurzweg"-Thermolyse<sup>23</sup> von Tetramethyl-1,3-benzo-1,4-dithian beginnt ebenfalls erst oberhalb 1100 K; erneut werden nur thermisch besonders stabile Bruchstücke wie H<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub> 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 Darstellung<sup>11</sup> von (4) liefert ein Bestrahlungsprodukt, in dessen <sup>1</sup>H-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.<sup>2</sup> Diese auch beim zugehörigen Dithiet-Radikalkation in AlCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>-Lösung ESR-spektroskopisch beobachtete Dimersierung unter Schwefel-Eliminierung:<sup>2-4,18</sup>



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

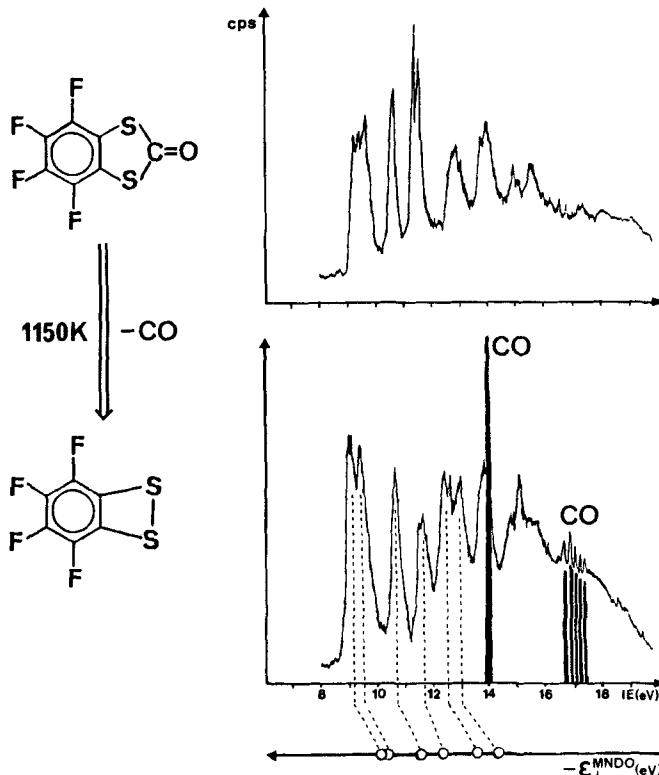
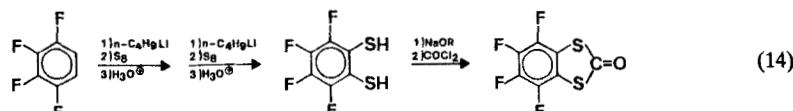


ABBILDUNG 3 He(I) PE-Spektren von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on und seines 1150 K-Decarbonylierungsproduktes Tetrafluor-1,3-benzodithiet mit Koopmans'-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_f^{\text{MNDO}}$  (Schwarz: Ionisationsmuster von CO<sup>23</sup>).

halb 180 K<sup>8</sup> zersetzende Grundverbindung H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>S<sub>2</sub> bei Raumtemperatur unbeständig ist und sofort zu Folgeprodukten abreagiert.<sup>7,25</sup>

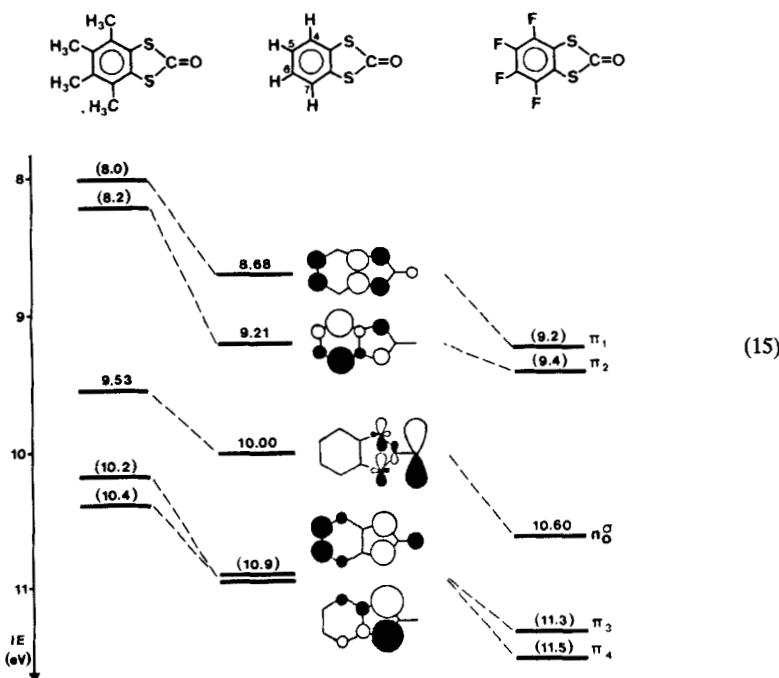
#### *PE-spektroskopischer Nachweis von Tetrafluor-1,2-benzodithiet*

Das Thermolyse-Ausgangsprodukt, Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on, wird vorteilhaft analog (11) durch Umsetzung des entsprechenden Tetrafluor-1,2-benzodithiols<sup>26</sup> 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:<sup>27</sup>



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

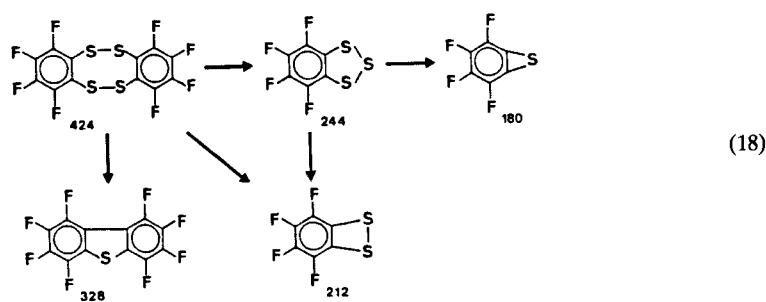
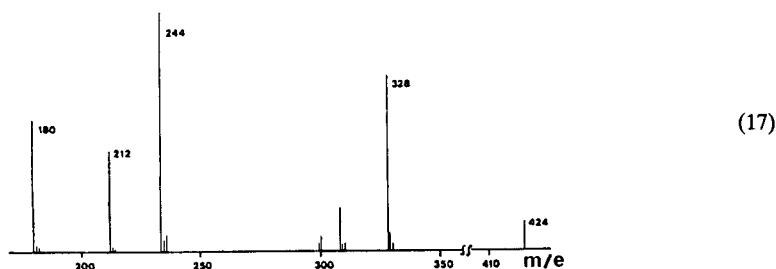
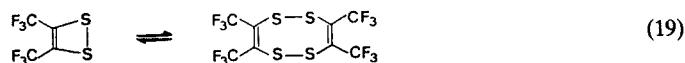
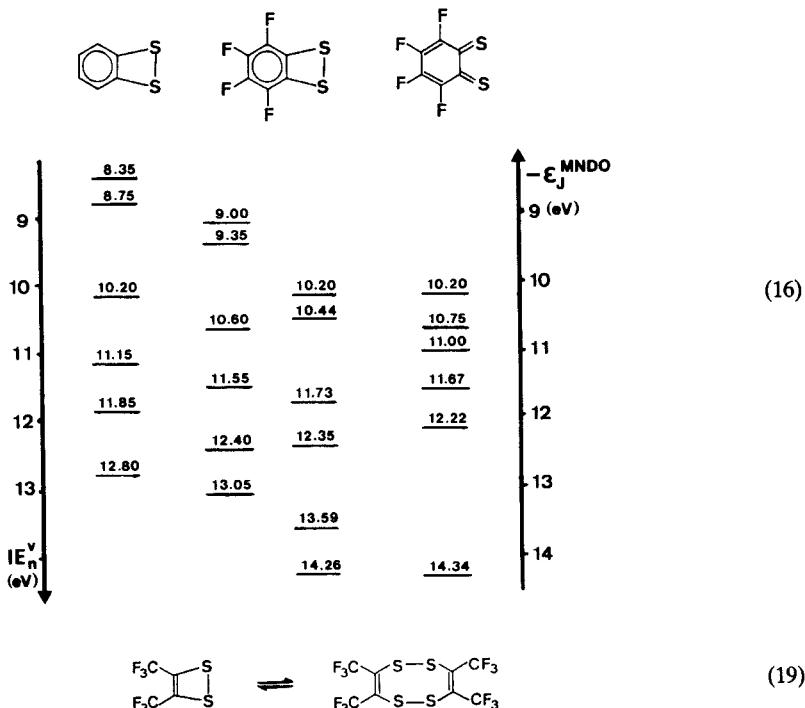
Das PE-Spektrum von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on, welches bei 310 K einen zur Messung ausreichenden Dampfdruck besitzt, enthält im niedrigerenergetischen Bereich bis 12 eV fünf Ionisierungen, von denen sich vier zu zwei Doppelbanden überlagern (Abbildung 3). Ihre Zuordnung erfolgt—gestützt auf MNDO-Rechnungen für die Stammverbindung—durch Radikalkationzustandsvergleich der 3 Derivate X<sub>4</sub>C<sub>6</sub>S<sub>2</sub>(CO) mit X = CH<sub>3</sub>, H und F.<sup>2,8,9</sup>



Wie ersichtlich werden nach den MNDO-Orbitaldiagrammen vier  $\pi$ -Radikalkationenzustände sowie einer mit überwiegendem Carbonylsauerstoff-Anteil  $n_0$  in der angegebenen Sequenz erwartet. Die Methyl- und Fluor-Substituenteneffekte auf  $\pi_1$  bis  $\pi_3$ , 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 " $\pi_4$ " mit überwiegenden Anteilen am  $\sigma$ -Sauerstoffelektronenpaar oder den  $\pi_s$ -Zentren, die näherungsweise durch  $\sigma$ -Polarisation infolge niedrigerer (C) oder höherer (F) effektiver Kernladung um 0.5 eV angehoben oder um 0.6 eV abgesenkt werden (15). Zusätzliche  $\pi$ -Störungen werden insbesondere an  $\pi_2$  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 literaturbekannten<sup>28</sup> "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  $\pi_1$  und  $\pi_3$ .

Der thermische Zerfall von Tetrafluor-1,3-benzodithio-2-on unter Kurzwegthermolyse-Bedingungen<sup>23</sup> beginnt—erkennbar am Auftauchen der nadelförmigen Bande des Abgangsmoleküls CO bei 14.01 eV<sup>33</sup> (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<sup>8,9</sup> seinem Tetrafluor-Derivat zugeordnet<sup>2</sup> (vgl. hierzu (16)). Wie ersichtlich ist die Radikalkationzustands-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  $\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  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*-phenylen)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) literaturbekannt<sup>29</sup> 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  $m/e =$

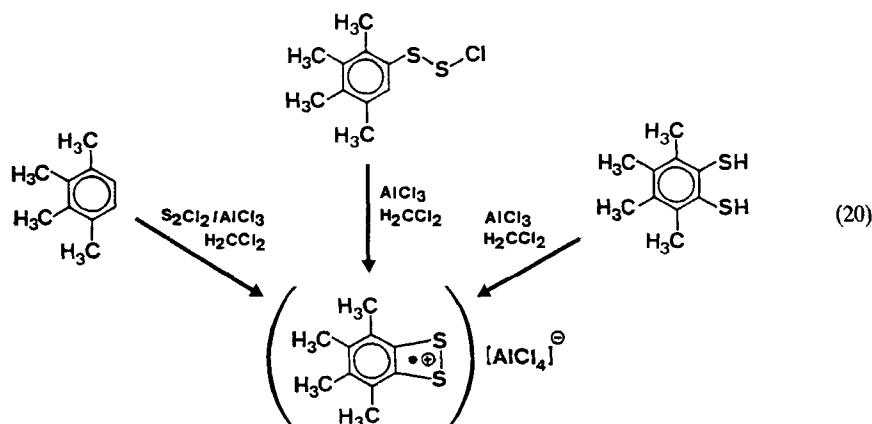


424, 392, 360, 338, 244, 212 und 180 (vgl. (17)): Auch hier werden somit das Achtring-Tetrasulfid sowie seine Schwefelabspaltungs-Bruchstücke beobachtet.

### Schlußbemerkungen

Durch Gasphasen-Thermolysen unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik gelingt es,<sup>2</sup> den bekannten Methoden zur Erzeugung von 1,2-Benzodithiet<sup>7-9</sup> 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)<sup>11</sup> lässt sich durch Permethylierung keine kinetische Stabilisierung unter den Thermolysebedingungen erreichen, und im Gegensatz zum monomer isolierbaren<sup>13</sup> 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.<sup>25,30</sup> Diese Befunde legen als Annahme nahe, daß in den (nahezu) planaren  $C_2S_2$ -Vierringen die Abstoßung zwischen den elektronenreichen Schwefel-Zentren<sup>31</sup> durch Akzeptor-Substituenten verringert und dadurch zugleich ihre kinetische Stabilität erhöht wird. Die Argumentation lässt sich durch ESR-Untersuchungen an 1,2-Benzodithiet-Radikalkationen<sup>2-4,32</sup> stützen, in denen die Elektronendichte der Disulfid-Brücke durch Übernahme eines beträchtlichen Anteils der positiven Ladung verringert ist:<sup>18</sup> Während z.B. neutrales Tetramethyl-1,2-benzodithiet selbst in der Gasphase unter verminderter Druck nicht sicher nachzuweisen ist, zeigen Methylenchlorid-Lösungen seines durch verschiedenartige Redox-Reaktionen erzeugbaren Radikalkations<sup>2</sup> tagelang unverändert dessen blauviolette Farbe:<sup>2</sup>



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.**<sup>19</sup> 2 g 1,2-Dimercaptobenzol werden in 100 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  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  $\text{HCl}$  im Ölumpenvak. abgezogen. Der verbleibende Feststoff kann zur weiteren Reinigung i. Vak. bei  $80^\circ\text{C}/10\text{ Pa}$  sublimiert werden; Schmp.  $35\text{--}36^\circ\text{C}$  (Lit.:<sup>19</sup>  $35\text{--}36^\circ\text{C}$ ). Die Reinheit wird PE-spektroskopisch (Abbildung 1) sowie massenspektroskopisch sichergestellt (MS (70 eV:  $m/e = 210$  (60%,  $\text{M}^+$ ), 175 (44%,  $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), 140 (100%,  $\text{M}^+-\text{Cl}_2$ )).

**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  $\text{AlCl}_3$  werden in 40 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt und unter Eiskühlung langsam 2,6 g Methoxycarbonylsulfenychlorid zugetropft, wobei sich die die Lösung zwischenzeitlich tiefblau färbt. Nach 4 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert, zweimal mit  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  extrahiert, die organische Phase zuerst mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung dann mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das verbleibende leicht gelbliche Öl kristallisiert nach Auflösen in wenig *n*-Hexan bei  $-25^\circ\text{C}$  über Nacht. Die weitere Reinigung erfolgt durch nochmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan. Ausbeute: 1,6 g (31% d. Th.) mit Schmp.  $90\text{--}91^\circ\text{C}$  (*n*-Hexan).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,3$  (m, 9H,  $-\text{CH}_3$ ); 2,45 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 2,6 (s, 3H,  $-\text{SCH}_3$ ); 3,8 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ).  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$  (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  $-50^\circ\text{C}$  50 ml  $\text{NH}_3$  kondensiert und der Lösung 0,5 g Na in kleinen Stückchen zugefügt. Nach 45 Minuten Röhren bei  $-45^\circ\text{C}$  wird überschüssiges Na mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zersetzt und der Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wird mit verd.  $\text{HCl}$  aufgenommen und zweimal mit  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels liefert Sublimation bei  $120\text{--}140^\circ\text{C}/5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$  blaßgelbe Kristalle; Ausbeute 0,44 g (45% d. Th.) mit Schmp.  $193\text{--}195^\circ\text{C}$ . IR(KBr):  $2520\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{SH}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,2$  (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 2,45 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 4,05 (s, 2H,  $-\text{SH}$ ).  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2$  (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  $\text{CCl}_4$  wir bei  $-20^\circ\text{C}$  langsam vorgetrocknetes Chlor eingeleitet. Dabei färbt sich die Reaktionslösung orangerot. Nach 10 Min. werden das  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCl}$  und überschüssiges Chlor im Ölumpenvak. abgezogen. Das Produkt kann zur Reinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Orangerote Kristalle mit Schmp.  $123\text{--}124^\circ\text{C}$  (*n*-Hexan).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,3$  (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ); 2,75 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_2$  (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  $0^\circ\text{C}$  mit Phosgen gesättigt und eine Lösung von 0,15 g (6,5 mmol) Na und 0,5 g (2,52 mmol) Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol<sup>2</sup> in 30 ml abs. Ethanol zugetropft. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung und es fällt  $\text{NaCl}$  aus. Nach 1 Stde. Röhren 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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%,  $M^\oplus$ ); 196 (100%,  $M^\oplus - CO$ )  $C_{11}H_{12}OS_2$  (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-dimercaptobenzol<sup>2</sup> werden in 50 ml trockenem Ethanol gelöst. Beim Zutropfen von 0,47 g (2,5 mmol) 1,2-Dibromethan fällt NaBr aus. Nach 2 Std. Kochen am Rückfluß wird mit Wasser versetzt und zweimal mit je 50 ml Methylchlorid 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. <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2,2$  (s, 6H, —CH<sub>3</sub>); 2,35 (s, 6H, —CH<sub>3</sub>); 3,15 (s, 4H, —CH<sub>2</sub>). MS (70 eV):  $m/e = 224$  (100%,  $M^\oplus$ ); 196 (50%,  $M^\oplus - C_2H_4$ ).  $C_{12}H_{16}S_2$  (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-Tetrafluorothiophenol*<sup>27</sup>. 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 zugetropft 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-Tetrafluorothiophenol mit Sdp. = 150–154°C (Lit. = 150–152°C). <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3,7$  (d, 1H, —SH); 6,65–7,15 (m, 1H, —Aryl).

*Tetrafluorbenzol-1,2-dimercaptobenzol.* Ausgehend von 2,3,4,5-Tetrafluorothiophenol werden in der vorstehenden Arbeitsvorschrift 2 Äquivalente Butyl-Lithium eingesetzt. Nach zweimaliger Destillation bei 90°C/15 mbar wird Tetrafluor-1,2-dimercaptobenzol in der Vorlage fest und kann durch Sublimation weiter gereinigt (40°C/0,1 mbar) werden; Ausbeute: 40% d. Th. mit Schmp.: 30–31°C; <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3,9$  (s, —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. Röhren bei Raumtemp. wird überschüssiges Ethanol mit der Ölspülung 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 (40–50°C/10 Pa) oder durch Umkrist. aus Ethanol gereinigt werden; Ausb. 1,6 g (62% d. Th.) mit Schmp. 72–73°C. IR ( $CCl_4$ ): 1710  $cm^{-1}$  (C=O). MS (70 eV):  $m/e = 240$  (61%,  $M^\oplus$ ); 212 (100%,  $M^\oplus - CO$ ); 193 (11%,  $M^\oplus - COF$ ); 168 (91%  $M^\oplus - C_2OS$ ).  $C_7F_4OS_2$  (240,2). Ber. C 35,0; F 31,6; O 6,7; Gef. C 34,6; F 31,5; O 7,0.

<sup>1</sup>H-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.

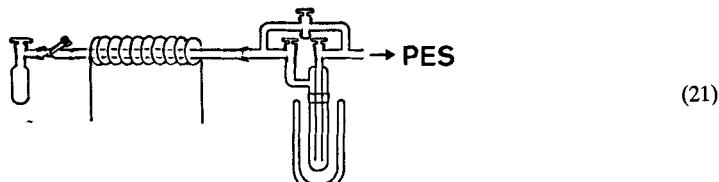
Elementaranalysen sind im Analytischen Labor der Hoechst AG oder an der Universität Frankfurt im Arbeitskreis von Prof. Ried durchgeführt worden.

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

#### Durchführung der Thermolysen

Kurzweg-Thermolysen werden am PE-Spektrometer UPG 200 mit eingebautem Kurzweg-Ofen<sup>23</sup> 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-Widerstandsdrähtwendel umgeben ist:



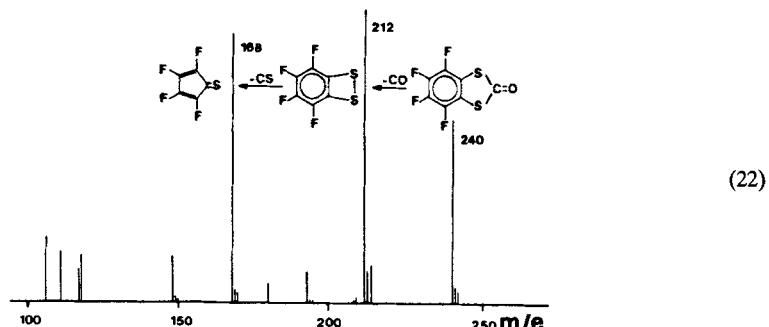
Die vor dem PE-Spektrometer eingebaute Kühlafalle mit Beipass erlaubt, zunächst die Pyrolysebedingungen unter PE-spektroskopischer Kontrolle zu optimieren und anschließend die Pyrolyseprodukte in der Kühlafalle auszukondensieren.

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

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

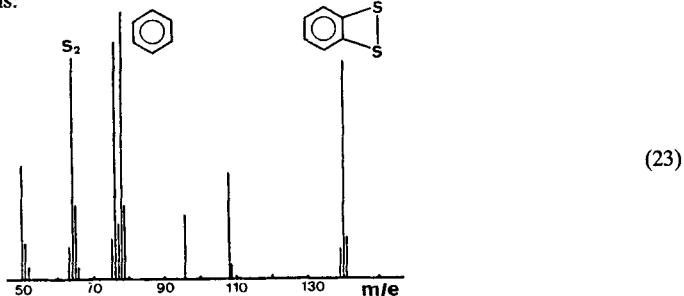
#### Massenspektren von 1,2-Benzodithiet-Derivaten

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:



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<sub>2</sub>, CO oder H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> bereits bei der massenspektroskopischen Fragmentierung auf.

Die Thermolyse von 1,3-Benzodithio-2-on<sup>8,9</sup> 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:



Benzodithiet ( $m/e = 140$ ) als im Thermolyse-Gasstrom vorhandenes Molekül nachzuweisen, welches als Radikalkation—wie auch als Neutralmolekül<sup>8,9</sup>—weiter in Benzol und S<sub>2</sub> fragmentiert.

MNDO-Rechnungen<sup>33)</sup> 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.* **16**, 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. Höpflner, 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 AlCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>-Oxidationen verschiedenartiger Hauptgruppenelement-Verbindungen zu ihren Radikalkationen erstrecken sich von Organosilizium-Derivaten (H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15**, 9 (1982)) über Tetraakis(tert.-butyl)tetrahedran (H. Bock, B. Roth und G. Maier, *Chem. Ber.* **117**, 172 (1984)) oder Tetraakis(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. <sup>2-4,18</sup> 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 H<sub>3</sub>CSi 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 Cerectari 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. hierzu<sup>2</sup>.

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).