

Radikationen, 71¹⁾

Oxidative Schwefelung von Acetylenen zu 1,2-Dithiet- und 1,4-Dithiin-Radikalkationen²⁾

Hans Bock*, Peter Rittmeyer³⁾ und Udo Stein⁴⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

Eingegangen am 5. Juli 1985

In Reaktionsgemischen von Acetylenen $RC\equiv CR$ (1) mit $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C(CH_3)_3, C_6H_5$ mit $ClSSCl/AlCl_3/H_2CCl_2$ oder mit $S_8/SbCl_5/H_2CCl_2$ lassen sich bei 250 K zunächst 1,2-Dithiet-Radikalkationen $R_2C_2S_2^{\oplus}$ (2a–g) und nach Erwärmen auf 300 K zusätzlich 1,4-Dithiin-Radikalkationen $R_4C_4S_2^{\oplus}$ (3) ESR-spektroskopisch nachweisen. Ihre Erzeugung gelingt auch durch Umsetzung von 1,2-Dichlorethen- oder 1,1,2,2-Tetrabromethan-Derivaten mit $Na_2S_2/AlCl_3/H_2CCl_2$, die sich zur ³³S-Isotopenmarkierung eignet. Nach geometrie-optimierten closed und open shell MNDO-Berechnungen ist sowohl für $H_2C_2S_2$ wie für $H_2C_2S_2^{\oplus}$ die Vierring-Struktur bevorzugt; hohe Spindichte in der Disulfid-Gruppierung erklärt die beobachteten großen *g*-Faktoren und ³³S-Kopplungskonstanten.

Radical Ions, 71¹⁾

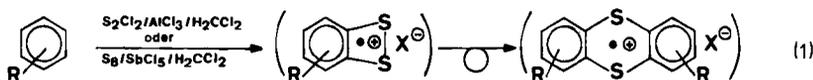
Oxidative Sulfurization of Acetylenes to 1,2-Dithiete and 1,4-Dithiine Radical Cations²⁾

In reaction mixtures of acetylenes $RC\equiv CR$ (1) with $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C(CH_3)_3, C_6H_5$ and $ClSSCl/AlCl_3/H_2CCl_2$ or $S_8/SbCl_5/H_2CCl_2$ at 250 K first 1,2-dithiete radical cations $R_2C_2S_2^{\oplus}$ (2a–g) and after warming to 300 K in addition 1,4-dithiine radical cations $R_4C_4S_2^{\oplus}$ (3) are characterized ESR spectroscopically. Their generation can also be accomplished by the reaction of 1,2-dichloroethene or 1,1,2,2-tetrabromoethane derivatives with $Na_2S_2/AlCl_3/H_2CCl_2$, a method well suited for ³³S isotope marking. According to geometry-optimized closed and open shell MNDO calculations, the preferred structures both for $H_2C_2S_2$ and for $H_2C_2S_2^{\oplus}$ are four-membered rings; high spin density in the disulfide moiety allows to rationalize the observed large *g* values and ³³S coupling constants.

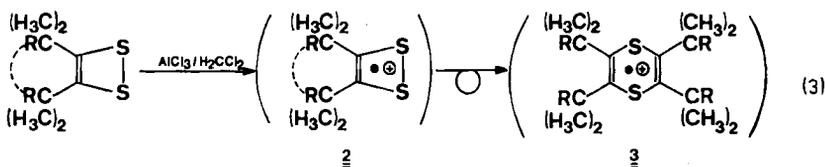
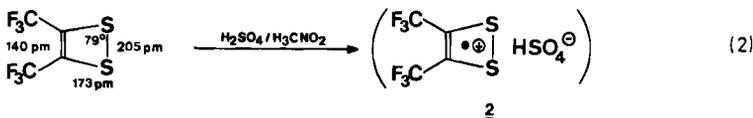
Bei der in technischem Maßstab durchgeführten Friedel/Crafts-Dichlorierung von Benzol kann der Anteil an erwünschtem 1,4-Dichlorbenzol durch Zugabe von elementarem Schwefel oder geeigneten Schwefel-Verbindungen von 47 auf 75% gesteigert werden²⁾. In Modelluntersuchungen zu dieser Redox-Katalyse gelang es, in H_2CCl_2 -Lösungen³⁾ von Benzol-Derivat, Schwefel-Komponente und Lewis-Säure ESR-spektroskopisch Benzo-1,2-dithiet- sowie Thianthren-Radikalkationen nachzuweisen^{2–4)} [Gl. (1)].

Zahlreiche Dithiet-Derivate lassen sich in Substanz isolieren und mit geeigneten Einelektronentransfer-Systemen zu ihren Radikalkationen oxidieren, so das bereits

1960 aus Hexafluor-2-butin und siedendem Schwefel gewonnene⁶⁾ und strukturell charakterisierte⁷⁾ 3,4-Bis(trifluormethyl)dithiet mit H₂SO₄ in Nitromethan⁸⁾ [Gl. (2)].

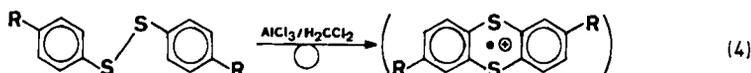


(R = H, Alkyl, CF₃, F; X[⊖] = AlCl₄[⊖], SbCl₅[⊖])

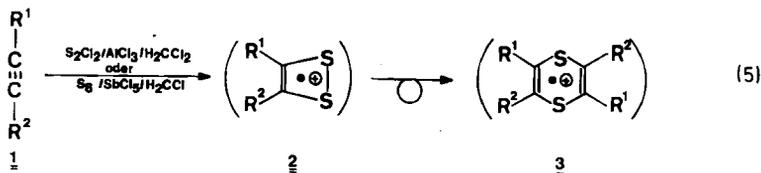


R = CH₃, -[CH₂]₃-

Auch die in mehrstufiger Synthese zugänglichen Dithiet-Derivate mit raumerfüllenden Alkylgruppen in 3,4-Stellung^{9,10)} reagieren mit AlCl₃ in H₂CCl₂^{5,11)} unter Einelektronen-Transfer gemäß (3). Als Folgeprodukte entstehen 1,4-Dithiin-Radikalkationen¹¹⁾. Ähnliche Gerüstumlagerungen werden bei der Oxidation aromatischer Disulfide mit AlCl₃/H₂CCl₂ beobachtet^{12,13)} (4).



Ausgehend von den in den Gleichungen (1) bis (4) zusammengefaßten Befunden haben wir als weitere π-Komponente Acetylene 1 unter gleichen Bedingungen umgesetzt (5).

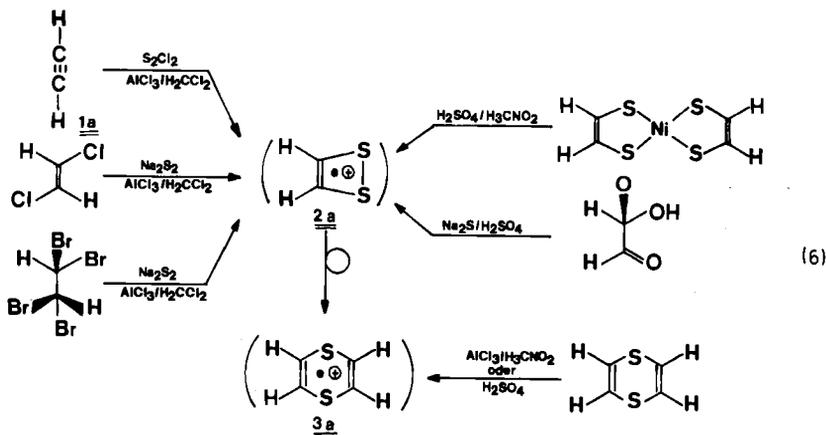


	R ¹	R ²		R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	H	H	e	CH ₃	CH ₃	j	C ₆ H ₅	H
b	H	n-C ₃ H ₇	f	CH ₃	C ₂ H ₅	k	C ₆ H ₅	CH ₃
c	H	n-C ₄ H ₉	g	CH ₃	C(CH ₃) ₃	l	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
d	H	C(CH ₃) ₃	h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
			i	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃			

Im folgenden wird über diese und andere Umsetzungen berichtet, mit denen sich 1,2-Dithiet- sowie als Folgeprodukte 1,4-Dithiin-Radikalkationen erzeugen und ESR-spektroskopisch in Konzentrationen von etwa 10^{-5} mol kennzeichnen lassen. Hiermit soll vor allem zur Kenntnis der Umlagerungen von Organoschwefel-Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen und in Gegenwart der Lewis-säure AlCl_3 beigetragen werden.

A. Erzeugung und ESR-Nachweis des unsubstituierten 1,2-Dithiet-Radikalkations $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ (**2a**)

Das unsubstituierte 1,2-Dithiet-Radikalkation (**2a**) ist bereits mehrfach ESR-spektroskopisch identifiziert worden: so nach Oxidation eines Bis(dithioglyoxyl)-nickel-Komplexes mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{CNO}_2$ ¹⁴) oder nach Umsetzung von Glycolaldehyd mit Na_2S in konzentrierter Schwefelsäure⁸). In den ESR-Spektren der resultierenden Lösungen erscheinen bei höherem Feld zusätzlich die Signale des 1,4-Dithiin-Radikalkations (**3a**) (6), welches auch aus 1,4-Dithiin mit verschiedenartigen Oxidationsmitteln wie H_2SO_4 ¹⁵) oder $\text{AlCl}_3/\text{H}_3\text{CNO}_2$ ¹⁶) erzeugt werden kann [Schema (6)].



Den literaturbekannten Darstellungen^{9,14}) werden drei neue hinzugefügt [Schema (6)]: So gelingt es, Acetylen mit S_2Cl_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 zum 1,2-Dithiet-Radikalkation (**2a**) umzusetzen³); mit zeitlicher Verzögerung erscheint bei höherem Feld das Quintett des 1,4-Dithiin-Radikalkations (**3a**) (Abb. 1, A)³).

Als weitere neue Wege zum 1,2-Dithiet-Radikalkation (**2a**) eignen sich die Umsetzungen von *trans*-1,2-Dichlorethen oder von 1,1,2,2-Tetrabromethan mit Na_2S_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 ⁴) [Schema (6)]. Hierbei entwickelt sich das ESR-Quintett des 1,4-Dithiin-Radikalkations (**3a**) (Abb. 1, A) wesentlich langsamer, so daß bei 100facher Verstärkung auch auf der Hochfeld-Seite des $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ -Spektrums die beiden Linien des ^{33}S -Quartetts noch aufgelöst werden (Abb. 1, A). Ein weiterer Vorteil dieser Radikalkation-Erzeugungsrouten liegt in der leicht möglichen Isotopenmarkierung: stöchiometrisches Eintragen von S_8 mit 48,56% ^{33}S in eine Lö-

sung von Natrium in flüssigem Ammoniak im Mikromaßstab liefert nach NH_3 -Abdampfen quantitativ ein gelbes Produkt, das überwiegend aus ^{33}S -angereicherterem Na_2S_2 besteht. Dessen Umsetzung z. B. mit Tetrabrommethan und AlCl_3 in H_2CCl_2 führt zu einem ESR-Spektrum (Abb. 1, B), in welchem die ^{33}S -Satelliten deutlich hervortreten. Die Computer-Simulation dieses Spektrums (Abb. 1, C) gelingt unter der Annahme, daß in der Lösung je 25% unmarkierte und doppelt markierte Radikalkationen neben 50% einfach markierten $\text{H}_2\text{C}_2(^{32,33}\text{S})_2^\oplus$ vorliegen,

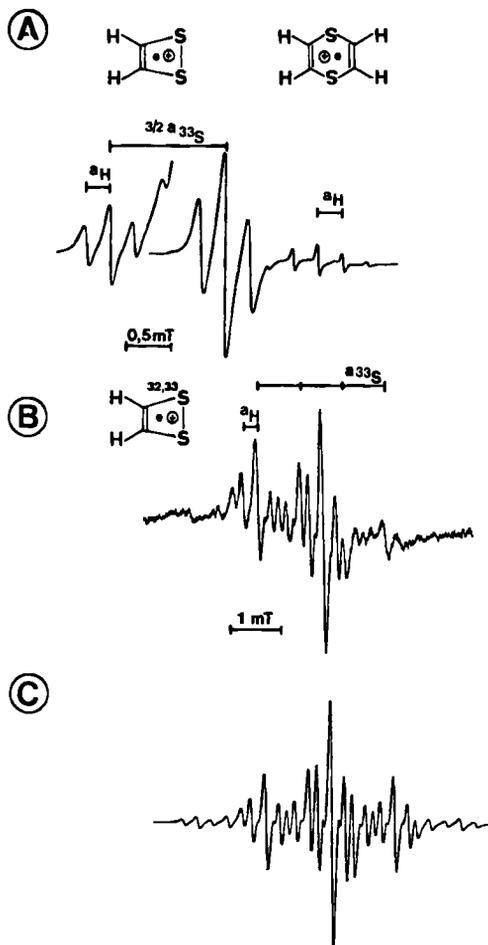
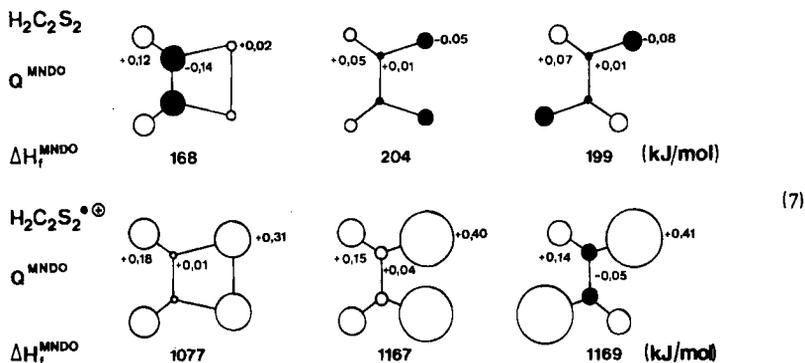


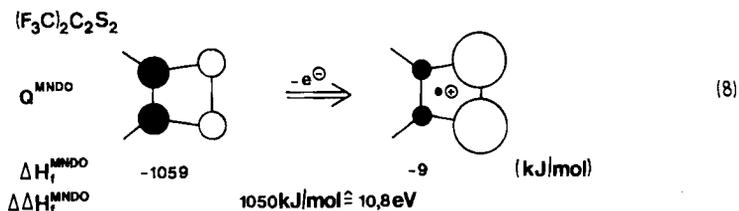
Abb. 1. ESR-Spektren von 1,2-Dithiet-Radikalkation (**2a**), erzeugt durch Umsetzung von Acetylen mit $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 (A), aus *trans*-1,2-Dichlorethen mit $\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 (identisch mit (A)) oder durch Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrabrommethan mit Isotopenmarkiertem (48.56%) $\text{Na}_2^{32,33}\text{S}_2$ und AlCl_3 in H_2CCl_2 (B). (C) zeigt die Computersimulation des ESR-Spektrums für die Mischung der verschiedenartig markierten Radikalkationen im Verhältnis 25% $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$: 50% $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$: 25% $^{33}\text{S}^{33}\text{S}$ und (A) das bei höherem Feld erscheinende ^1H -Quintett des 1,4-Dithiin-Radikalkations (**3a**)

und liefert daher einen zusätzlichen Beleg für ein Radikal mit zwei äquivalenten S-Zentren.

Die weitergehende Strukturdiskussion des erzeugten Radikalkations $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ (2a) erfolgt anhand von MNDO-Berechnungen: Für die Vierring-Struktur sowie die beiden wahrscheinlichsten offenkettigen Isomeren der Neutralverbindung $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2$ und ihres Radikalkations $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ werden die in (7) angegebenen Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} und Ladungsverteilungen Q^{MNDO} erhalten.



Ein Vergleich der MNDO-Bildungsenthalpien (7) zeigt, daß sowohl für 1,2-Dithiet als auch insbesondere für sein Radikalkation jeweils das Vierring-Isomere energetisch begünstigt ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den aufgeklärten Strukturen stabiler Derivate^{7,17,18} ebenso überein wie mit Resultaten zahlreicher weiterer Berechnungen^{11,19–22}, welche nur für Verbindungen mit starken Donor-Substituenten bevorzugte Dithioketon-Isomere voraussagen^{19,23}. Als zusätzlicher Beleg für die Vertrauenswürdigkeit der MNDO-Bildungsenthalpien sei angeführt, daß die Differenz zwischen 1,2-Dithiet und seinem Radikalkation, $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 909 \text{ kJ/mol} = 9.4 \text{ eV}$, seine literaturbekannte erste Ionisierungsenergie vom 9.05 eV^{21} zufriedenstellend annähert. Gleiches gilt auch für das stabile Bis(trifluormethyl)-Derivat (2), dessen PE-spektroskopisch bestimmte 1. Ionisierungsenergie $10.2 \text{ eV}^{3,20}$ beträgt, siehe (8).



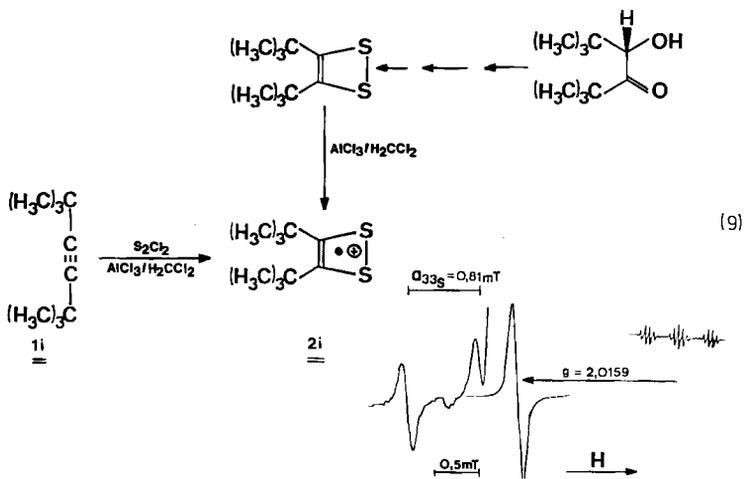
Die vor allem für das 1,2-Dithiet-Radikalkation (2a) energetisch bevorzugte Vierring-Struktur (7) läßt sich anhand der MNDO-Ladungsverteilung näher erläutern: Die entsprechend den effektiven Kernladungen $\text{S} \rightarrow \text{C}$ -polarisierte Neutralverbindung enthält 6π -Elektronen, d. h. 2 mehr als das π -System von Cyclo-

butadien-Derivaten. Bei Oxidation wird Elektronendichte nahezu ausschließlich dem Vierring entnommen; im Radikalkation befinden sich $2/3$ der positiven Ladung im Bereich der elektronenreichen Disulfid-Brücke. Diese günstige Ladungsverteilung ist in den offenkettigen Isomeren nicht möglich (7).

Die durch das ^1H -Triplet und die ^{33}S -Isotopenmarkierung ESR-spektroskopisch für $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ bewiesene Anordnung mit zweizähliger Symmetrie (Abb. 1) kann anhand der MNDO-Resultate weiter spezifiziert werden: Aufgrund seiner günstigen Ladungsverteilung ist das Vierring-Isomere mit C_{2v} -Struktur energetisch bevorzugt. Auch für die nachstehend diskutierten Radikalkationen von Alkyl- und Phenyl-Derivaten wird daher stets von einer 1,2-Dithiet-Struktur ausgegangen.

B. Oxidative Schwefelung von Alkylacetylenen

1,2-Dithiet-Derivate, die durch raumerfüllende Alkylgruppen in 3,4-Stellung „kinetisch stabilisiert“ sind (3), lassen sich über mehrstufige Synthesen^{9,10} in Substanz darstellen. Gegenüber 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet mit $IE_1 = 10.2 \text{ eV}^{20}$ sind ihre ersten Ionisierungsenergien auf 7.95 eV^{20} erniedrigt, und sie können daher mit dem Sauerstoff-freien und selektiven Einelektronentransfer-System $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$, das in $\text{H}_2\text{CCl}_2/0.1 \text{ M R}_4\text{N}^{\oplus}$ -Lösung ein Oxidationspotential von $+1.6 \text{ V}$ aufweist²⁴, in ihre Radikalkationen übergeführt werden¹¹). Wie hier am Beispiel von 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet erläutert sei, zeigen ihre ESR-Spektren wegen Fehlens kopplungsfähiger ^1H -Kerne in α - oder β -Positionen zum C_2S_2 -Vierring nur ein einziges, nicht weiter aufgelöstes Signal [Schema (9)]. Durch Randlinien-Verstärkung können – aufgrund der geringen Signalbreite der Mittellinie – beide ^{33}S -Satelliten der Tieffeld-Seite in der natürlichen Häufigkeit von nur 0.76% sichtbar gemacht werden; die ^{33}S -Kopplungskonstante und der g -Faktor sind den für 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet-Radikalkationen beobachteten vergleichbar ($a_{33\text{S}} = 0.86 \text{ mT}$; $g = 2.0160$ ¹¹) und belegen auch hier die weitgehende Lokalisierung des ungepaarten Elektrons in der Disulfid-Brücke [Schema (9)].



Das 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet-Radikalkation (**2i**) kann auch auf einfacherem Wege durch Umsetzung von Di-*tert*-butylacetylen (**1i**) mit Dichlordisulfan und AlCl_3 in H_2CCl_2 erzeugt werden (9). Diese „oxidative Schwefelung“ läßt sich auf zahlreiche andere Acetylen-Derivate übertragen [Gleichung (5)].

Die Durchführung der Messungen und die Zuordnung der ESR-Spektren soll am Beispiel von *tert*-Butylacetylen erläutert werden (Abb. 2).

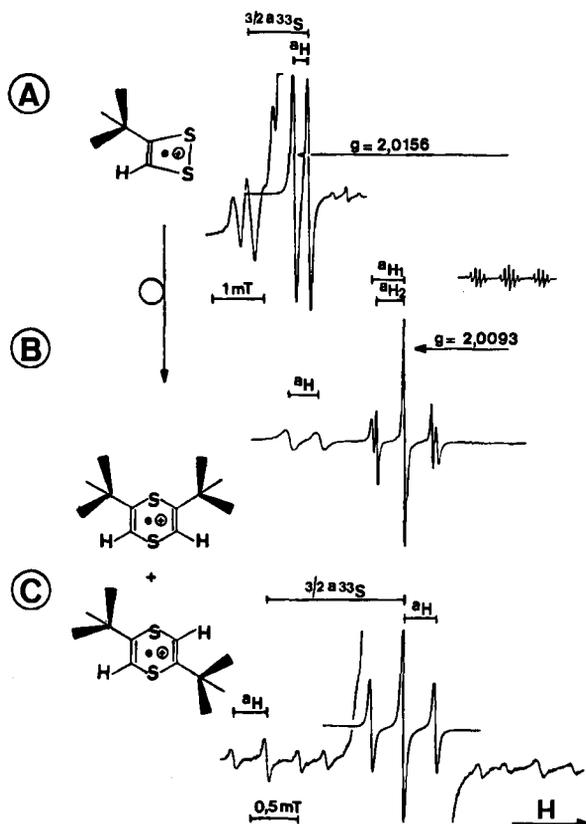
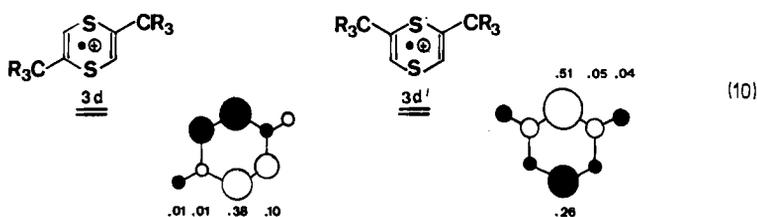


Abb. 2. ESR-Spektren der Umsetzung von *tert*-Butylacetylen (**1d**) mit S_2Cl_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 bei 250 K (A) und nach Erwärmen auf 300 K (B) sowie (C) von 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dithiin-Radikalkation (**2d**) (vgl. Text)

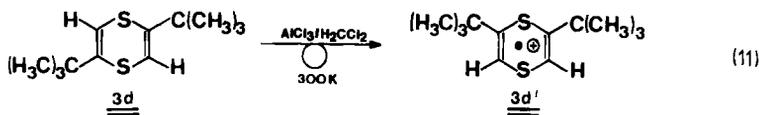
Bei Aufwärmen des bei 190 K abgeschmolzenen ESR-Proberöhrchens mit *tert*-Butylacetylen, S_2Cl_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 tritt bei 250 K zunächst das Protonen-Dublett des *tert*-Butyl-1,2-dithiet-Radikalkations (**2d**) auf (Abb. 2, A). Hundertfache Randlinien-Verstärkung läßt die äußere, ebenfalls zum Dublett aufgesplante Quartett-Linie von ^{33}S in natürlicher Häufigkeit von 0.76% erscheinen; im Intensitätsanstieg der Flanke erkennt man das sich anschließende innere ^{33}S -Tiefeld-Dublett. Längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur führt zum Auftreten eines zusätzlichen ESR-Signals (Abb. 2, B), welches aufgrund seines geringeren g -Faktors von 2.0093 sowie des deutlich erkennbaren Triplets den isomeren 2,5- sowie 2,6-Di-*tert*-butyl-substituierten 1,4-Dithiin-Radikalkationen (**3d, d'**) zu-

geordnet wird. Die zusätzliche Aufspaltung der Tieffeld- und Hochfeld-Außenlinien in etwa gleich intensive Signale und das nur bei ihrer Addition resultierende Gesamtintensitätsverhältnis 1:2:1 (Abb. 2, B) belegen, daß die beiden Isomeren in etwa gleichem Verhältnis auftreten. Die größere Kopplungskonstante a_{1H} gehört zum zentrosymmetrischen 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dithiin-Radikalkation (**3d**), wie die unabhängige mehrstufige Synthese der Neutralverbindung ausgehend von Pinacolin nach Lit.²⁵⁾ (vgl. Exp. Teil) und deren Einelektronen-Oxidation mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ sichert (Abb. 2, C). Aus dem ESR-Spektrum läßt sich bei 100facher Randverstärkung, welche die äußeren Tieffeld- und Hochfeld-Linien des ^{33}S -Quartetts auflöst, zusätzlich die ^{33}S -Kopplungskonstante in natürlicher Häufigkeit bestimmen: Mit $a_{33S} = 0.97$ mT ist sie der des unsubstituierten 1,4-Dithiin-Radikalkations (**2a**), $a_{33S} = 0.984$ mT¹⁶⁾, vergleichbar. Die für die isomeren 2,5- und 2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-dithiin-Radikalkationen getroffene Zuordnung der ESR-Spektren wird durch HMO-Berechnungen ausgehend von Literatur-üblichen Parametern¹⁶⁾ gestützt, welche die in (10) angegebenen π -Spinpopulationen (c_{μ}^{HMO})² an den einzelnen Zentren μ liefern.



Danach sind bei Anordnung der Alkylgruppen in den Positionen 2 und 5 des 1,4-Dithiin-Radikalkations höhere Spinpopulationen zu erwarten.

Im 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dithiin-Radikalkation (**3d**) können die *tert*-Butyl-Gruppen – vermutlich $AlCl_3$ -katalysiert – wandern [Gl. (11)].

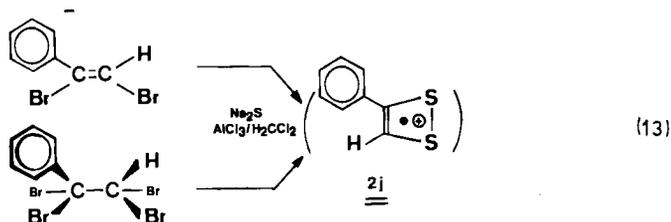
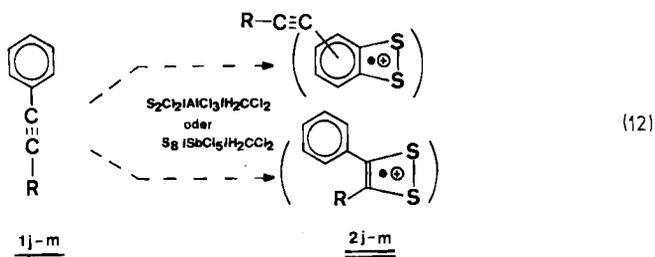


Beim Erwärmen der abgeschmolzenen ESR-Probe auf Raumtemperatur tritt nach wenigen Minuten erneut eine Aufspaltung der äußeren 1H -Triplett-Linien auf (vgl. Abb. 2, B). Umsetzung von 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dithiin mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ in präparativem Maßstab (vgl. Exp. Teil) liefert ein Produktgemisch, dessen NMR- und GC-Daten eine Isomerisierung bestätigen. Versuche, die „oxidative Schwefelung“ mit S_2Cl_2 und $AlCl_3$ in H_2CCl_2 am Beispiel von *tert*-Butylacetylen zu einer Darstellungsmethode für schwer zugängliche 1,4-Dithiin-Derivate auszuarbeiten, blieben erfolglos: Nach wäßriger Aufarbeitung der Reaktionslösung unter Zusatz von Dithionit lassen sich die isomeren 2,5- und 2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-dithiine zwar gaschromatographisch nachweisen, ihr Anteil am resultierenden Produktgemisch ist jedoch gering (vgl. Exp. Teil). Demgegenüber ist die Umsetzung von Alkylacetylenen mit S_2Cl_2 und $AlCl_3$ im Oxidationssystem $AlCl_3/H_2CCl_2$ ²⁴⁾ geeignet, zahlreiche bislang unbekannte 1,2-Dithiet- sowie 1,4-Dithiin-Radikalkationen zu erzeugen und ESR-spektroskopisch zu charakterisieren. Tab. 1 faßt die ESR-Daten, deren Messung am Beispiel *tert*-Butylacetylen detailliert beschrieben wurde (Abb. 2), für die Grundkörper ($R = H$), die

Mono- und Dialkyl-Derivate ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) sowie für die anschließend beschriebenen Phenyl-Verbindungen zusammen.

C. $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwefelung von Phenylacetylenen

Phenylacetylene bieten der „oxidativen Schwefelung“ gemäß (12) zwei Angriffspunkte: den Benzol-Kern zur Bildung Acetylen-substituierter Benzo-1,2-dithiet-[Gl. (1)] oder die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zur Erzeugung phenylierter 1,2-Dithiet-Radikalkationen (5).



Stabile Endprodukte könnten somit analog zu (1) Thianthren oder aber 1,4-Dithiin-Radikalkationen [Gl. (5)] sein. Wie am Beispiel Ethylphenylacetylen (11) gezeigt wird (Abb. 3), tritt Reaktion ausschließlich an der $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Bindung ein.

Die „oxidative Schwefelung“ von 11 (Abb. 3) verläuft ähnlich der von *tert*-Butylacetylen (1d) (Abb. 2): Beim Auftauen des bei 190 K abgeschmolzenen ESR-Röhrchens auf 250 K tritt zunächst das Triplet der Methylen-Protonen der Ethyl-Gruppe auf; bei 100facher Randbereichs-Verstärkung läßt es sich auch im Tieffeld- ^{33}S -Signal auflösen (Abb. 3, 250 K). Nach Erwärmen auf 300 K erscheint – rascher als bei der detailliert beschriebenen Umsetzung von *tert*-Butylacetylen (Abb. 2) – auf der Hochfeld-Seite das Quintett des zugehörigen 1,4-Dithiin-Radikalkations (2i). Aus dem ESR-Spektrum (Abb. 3, B) lassen sich keinerlei Hinweise auf ein Isomeren-Gemisch entnehmen; vermutlich entsteht ausschließlich das 2,5-Diethyl-3,6-diphenyl-1,4-dithiin-Radikalkation (3i).

Der Befund, daß die elektrophile „Schwefelung“ von Phenylacetylenen bevorzugt an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung erfolgt, wird durch zahlreiche weitere Ergebnisse bestätigt: Die bei anderen Derivaten beobachteten Signal-Multipletts (Tab. 1) stützen das bevorzugte Entstehen von 3-Phenyl-1,2-dithiet- (2j) und 2,5-Diphenyl-1,4-dithiin-Radikalkationen (3j) ebenso wie die unabhängige und zu übereinstimmenden

ESR-Spektren führende Erzeugung aus 1,2-Dibrom-1-phenylethen oder 1,1,2,2-Tetrabrom-1-phenylethan mit Na_2S_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 gemäß (13) [vgl. (6)].

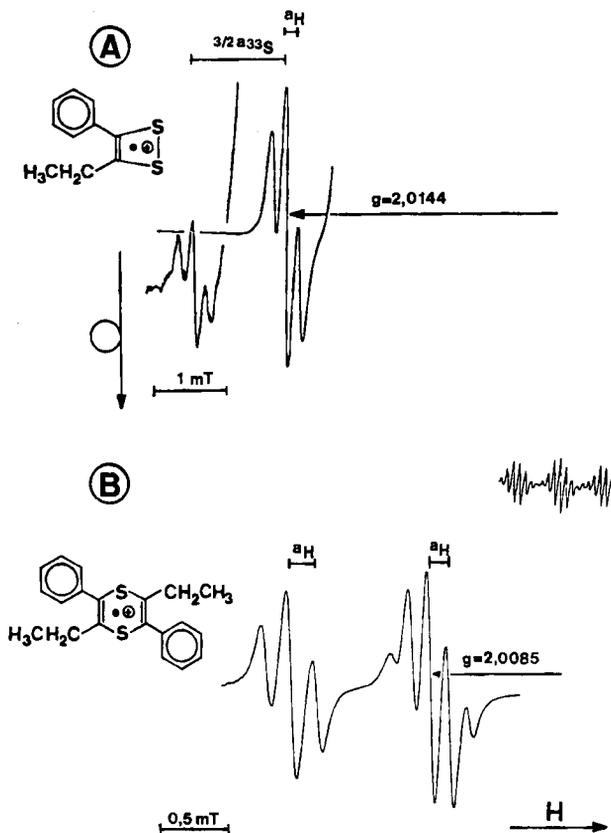


Abb. 3. ESR-Spektren der Umsetzung von Ethylphenylacetylen (11) mit S_2Cl_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 bei 250 K (A) und bei 350 K (B). Zur Zuordnung vgl. Text

Anzumerken ist, daß die Weiterreaktion zu 1,4-Dithiin-Radikalkationen in Reaktionsgemischen (13) wesentlich langsamer erfolgt als bei Umsetzung von Phenylacetylen mit S_2Cl_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 .

D. Diskussion der ESR-Daten und Anmerkung zur oxidativen Schwefelung von Acetylen

Die ESR-Daten der bei Schwefelung verschiedenartig substituierter Acetylene beobachteten 1,2-Dithiet- und 1,4-Dithiin-Radikalkationen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei einem Vergleich der ESR-Daten (Tab. 1) fällt zunächst ins Auge, wie groß die g -Faktoren von 1,2-Dithiet-Radikalkationen (2) relativ zum Wert $g = 2,0023$ für das freie Elektron und auch zu denen der 1,4-Dithiin-Radikalkationen

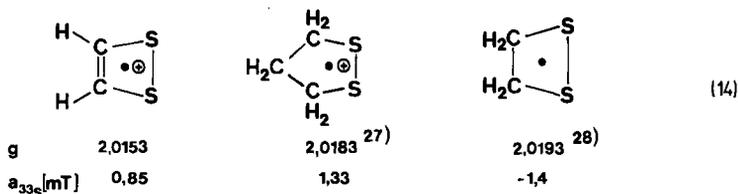
(3) sind. Zurückzuführen ist dieser Befund vor allem auf die – gegenüber H- und C-Zentren – vergrößerte Spin/Bahn-Kopplung von S-Kernen²⁶⁾ sowie auf die beträchtlichen s-Spindichten in den Disulfid-Brücken, welche sich auch in den relativ großen ³³S-Kopplungskonstanten zeigen. Die für die R₂C₂S₂[⊕]-Derivate gemessenen g-Faktoren und ³³S-Kopplungskonstanten gehören zu den größten bis-

Tab. 1. g-Faktoren sowie Kopplungskonstanten a_H und a_{33S} (mT) der durch Umsetzung Alkyl- und Phenyl-substituierter Acetylene (1) mit S₂Cl₂ und AlCl₃ in H₂CCl₂ erzeugten 1,2-Dithiet- (2) und 1,4-Dithiin-Radikalkationen (3)

$R^1-C\equiv C-R^2$							
R^1	R^2	g	a_H	a_{33S}	g	a_H	
<u>a</u>	H	H	2.0153	0.275 (2)	0.85	2.0089	0.28(4)
<u>b</u>	H	C ₃ H ₇	2.0157	0.339 (1) ^{a)} 0.150 (2) ^{b)}		--	--
<u>c</u>	H	C ₄ H ₉	2.0158	0.338 (1) ^{a)} 0.147 (2) ^{b)}		--	--
<u>d</u>	H	C(CH ₃) ₃	2.0156	0.321 (1)	0.88	2.0093	0.345(2) ^{c)} 0.302(2)
<u>e</u>	CH ₃	CH ₃	2.0148	0.215 (6)	0.76	2.0085	0.216(12)
<u>f</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	2.0152	0.220 (5)	0.80	--	--
<u>g</u>	CH ₃	C(CH ₃) ₃	2.0156	0.193 (3)	0.81	--	--
<u>h</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2.0153	0.198 (4)	0.81	2.0098	0.146(8)
<u>i</u>	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	2.0159	--	0.81	2.0080	--
<u>j</u>	C ₆ H ₅	H	2.0148	0.306 (1)	0.85	2.0082	0.255(2)
<u>k</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	2.0144	0.187 (3)	--	2.0079	0.208(6)
<u>l</u>	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	2.0144	0.178 (2)	0.84	2.0085	0.143(4)
<u>m</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.0148	--	--	2.0082	--

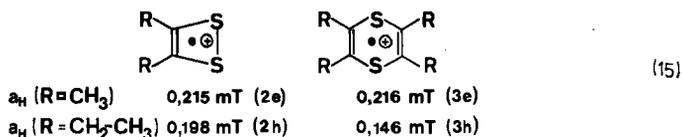
^{a)} Ringprotonen. — ^{b)} β-Protonen der Methyl-Gruppe. — ^{c)} Die größere Kopplung wird dem 2,5-Isomeren zugeordnet (vgl. Text).

lang bekannt gewordenen und werden nur von denen kleinerer Radikale oder bei noch stärkerer Spin-Lokalisierung übertroffen, Beispiele hierfür sind in (14) angegeben.

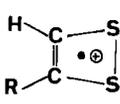


Wegen der überwiegenden Lokalisierung von Spin (14) und Ladung [vgl. (7) und (8)] an den S-Zentren zeigen sich innerhalb der beiden Radikalkation-Reihen keine signifikanten Substituenten-Effekte (Tab. 1); lediglich bei den Phenyl-Derivaten nehmen die g -Faktoren geringfügig ab.

Die ^1H -Kopplungen sinken erwartungsgemäß mit steigender Entfernung von den $\text{C}_2\text{S}_2^{\oplus}$ - und $\text{C}_4\text{S}_2^{\oplus}$ -Radikalkation-Zentren stark ab: Die größten Beträge finden sich jeweils für die Ringwasserstoffe (Tab. 1); es folgen die H-Kopplungen für H_3C -Substituenten oder für die ringnahen H_2C -Glieder der Alkylketten. H-Kopplungen für $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ -Gruppen werden wegen zu kleiner Kopplungskonstanten $a_{\text{H}} \approx 0,01$ mT nicht mehr aufgelöst, ihre Multipletts verschwinden innerhalb der Linienbreiten. Bei Vergleich der H-Kopplungen von Methyl- und Ethyl-Derivaten, z. B. den persubstituierten **2e/3e** und **2h/3h** (15), fällt auf, daß diese bei den 1,4-Dithiin-Radikalkationen **3** stärker abnehmen, ein Hinweis auf geringere (hyperkonjugative) Spin-Delokalisierung infolge sterischer Überfüllung.



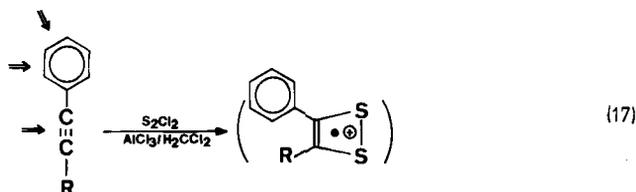
Von besonderem Interesse ist, daß sich aus den H-Kopplungen der 1,2-Dithiet-Radikalkationen **2** (Tab. 1) über die McConnell-Beziehung, $a_{\text{H}}^{\text{Ring}} = |Q| \cdot q_{\text{C}}^{\oplus}$, mit $|Q| = 2,5$ mT ²⁹⁾ die relativ geringen π -Spinpopulationen q_{C}^{\oplus} an den benachbarten Vierring-Kohlenstoffen abschätzen lassen, s. (16).

	R	H	C_3H_7	C_4H_9	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5	
$a_{\text{H}}^{\text{Ring}}$		0,275	0,339	0,338	0,321	0,306	(16)
q_{C}^{\oplus}		0,11	0,13 ₅	0,13 ₅	0,13	0,12	

Ihre Substituenten-unabhängige Konstanz liefert einen weiteren Beleg für die überwiegende Lokalisierung von Spin (14) wie Ladung [vgl. (7) und (8)] in den Disulfid-Brücken.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß sich durch „oxidative Schwefelung“ von Acetylenen (1) mit S_2Cl_2 und $AlCl_3$ oder mit S_8 und $SbCl_5$ in Methylenchlorid 1,2-Dithiet- und 1,4-Dithiin-Radikalkationen erzeugen und ESR-spektroskopisch zweifelsfrei identifizieren lassen. Aus Alkyl- wie Phenylacetylenen entstehen in vergleichbar schnellen Startreaktionen die entsprechend substituierten 1,2-Dithiet-Radikalkationen (2). Deren Umwandlung in 1,4-Dithiin-Radikalkationen (3) erfolgt bei den Phenyl-Derivaten wesentlich rascher. Hinzuweisen ist erneut darauf, daß der ESR-Nachweis sehr empfindlich ist und bereits Konzentrationen von etwa 10^{-6} mol/Liter zu erkennen erlaubt.

Zur Frage nach dem Mechanismus der einleitend erwähnten Schwefel-katalysierten Friedel/Crafts-Dichlorierung von Benzol (1) tragen die hier beschriebenen Untersuchungen lediglich einen vereinfachenden Teilaspekt bei: Phenylacetylenen stehen zum 1,2-Dithiet-Ringschluß drei Möglichkeiten [(17); vgl. auch (12)] offen.



Von diesen ist die „Addition“ an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung bevorzugt gegenüber der Benzolring-„Substitution“ (1), welche eine zusätzliche H-Abstraktion erfordert. Um im Reaktionsgemisch von Acetylen, S_2Cl_2 , $AlCl_3$ und H_2CCl_2 gemäß (6) ein Radikalkation $H_2C_2S_2^{\oplus}$ (2a) mit 21 Valenzelektronen zu erzeugen, ist formal an $HC\equiv CH$ ein Bruchstück S_2^{\oplus} mit 11 Valenzelektronen anzulagern. Abstraktion von zwei Chlorid-Ionen aus S_2Cl_2 durch Lewis-Säuren wie $AlCl_3$, würde aber zum Dikation $S_2^{2\oplus}$ mit nur 10 Valenzelektronen führen, und das komplexe Redox-System müßte dann einen reduktiven Elektronentransfer ermöglichen. Umgekehrt ist bei der Darstellung aus Dibromethan und S_2^{\oplus} eine zusätzliche Oxidationsreaktion z. B. durch $AlCl_3/H_2CCl_2$ (24) erforderlich. Auf beiden Erzeugungswegen sind neutrale 1,2-Dithiet-Derivate vermutlich keine Zwischenprodukte: $H_2C_2S_2$ weist mit 9.05 eV eine zu hohe erste Ionisierungsenergie auf, um von $AlCl_3/H_2CCl_2$ noch oxidiert werden zu können²⁴. Gegenüber der selektiven Bildung von $R_2C_2S_2^{\oplus}$ -Vierring-Radikalkationen (2) in den komplexen Reaktionsgemischen, deren weitere Klärung mit ^{33}S -markierten Ausgangsverbindungen angestrebt wird, erfordert ihre Ringerweiterung mit einem Überschuß von $RC\equiv CR$ zu 1,4-Dithiin-Radikalkationen $R_4C_4S_2^{\oplus}$ (3) formal keine zusätzliche Redox-Reaktion.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden vom *Land Hessen*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. P. R. dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium. Frau C. Rösner half bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen. Herrn Prof. J. Voß (Universität Hamburg) danken wir für eine Vergleichsprobe von 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet.

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5540 A mit Säule OV 17 (Träger WHP 100/120; stationäre Phase 50% Methyl- und 50% Phenylsilicon). — $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, CDCl_3 -Lösungen mit TMS als internen Standard.

3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet wird aus Hexafluor-2-butin und Schwefel bei 445°C dargestellt⁶⁾; als Nebenprodukt läßt sich CS_2 PE-spektroskopisch³⁾ nachweisen. Die Verbindung, charakterisiert durch Sdp. $99^\circ\text{C}/760$ Torr, Molekülpeak $m/z = 223$ sowie IR-Banden⁶⁾, dimerisiert nach mehreren Tagen.

3,4-Di-tert-butyl-1,2-dithiet wird aus Pivaloin in mehrstufiger Synthese¹⁰⁾ erhalten und seine Reinheit durch $^1\text{H-NMR}$, MS und UV¹⁰⁾ gesichert.

trans-1,2-Dichlorethan, *1,1,2,2-Tetrabromethan*, *1-Pentin*, *1-Hexin*, *1-Butin*, *2-Pentin*, *Phenylacetylen (1j)* und *Tolan (1m)* (EGA-Chemie) werden durch Destillation oder Umkristallisation nachgereinigt.

tert-Butylacetylen (3,3-Dimethyl-1-butin, 1d) läßt sich vorteilhaft aus Pinacolin-dichlorid mit Kalium-*tert*-butylat³⁰⁾ in 90proz. Ausb. gewinnen. Nach Destillation (Sdp. $37-38^\circ\text{C}/760$ Torr) wird gaschromatographisch eine Reinheit von 97% sichergestellt. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (s, 1H); 1,2 (s, 9H).

Di-tert-butylacetylen (2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin, 1i), synthetisiert in drei Stufen ausgehend von **1d**³¹⁾, wird wiederholt i. Vak. destilliert (Sdp. $110-115^\circ\text{C}/130$ Torr) und die Mittelefraktion zusätzlich durch präparative Gaschromatographie gereinigt. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.2$ (s, 18H).

tert-Butylmethylacetylen (4,4-Dimethyl-2-pentin 1g), hergestellt durch Umsetzung von **1d** mit NaNH_2 und Dimethylsulfat³²⁾, kann durch Rektifikation über eine Drehbandkolonne (Sdp. $81-82^\circ\text{C}/760$ Torr) mit $\geq 98\%$ Reinheit erhalten werden. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (s, 3H); 1,2 (s, 9H).

Methylphenylacetylen (1-Propinylbenzol, 1k) wird aus Phenylacetylen (**1j**) mit Butyllithium nach anschließender Alkylierung mit Methyljodid³³⁾ gewonnen (Sdp. $182-184^\circ\text{C}/720$ Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.6$ (m, 5H); 1,4 (s, 3H).

Ethylphenylacetylen (1-Butinylbenzol, 1l): Hier bewährt sich zur Alkylierung von **1j** die Umsetzung der Grignardverbindung mit Diethylsulfat³⁴⁾; Sdp. $197-200^\circ\text{C}/760$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.4-6.9$ (m, 5H); 1,7 (q, 2H); 0,5 (t, 3H).

1,2-Dibrom-1-phenylethen und *1,1,2,2-Tetrabrom-1-phenylethan* werden durch Br_2 -Addition an **1j** nach Lit.³⁵⁾ erhalten.

2,5-Di-tert-butyl-1,4-dithiin wird ausgehend von Pinacolin synthetisiert, jedoch beträgt die Lit.-Ausb.²⁵⁾ der letzten Stufe, einer mehrstündigen dehydratisierenden Dimerisierung von *tert*-Butyl(mercaptomethyl)keton mit gasförmigem HCl in Ether, nur 3,5%. Umsetzung in konz. H_2SO_4 steigert sie auf über 50% und senkt die Reaktionsdauer erheblich: 3,3 g *tert*-Butyl(mercaptomethyl)keton werden in 20 ml konz. H_2SO_4 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von konz. NaOH über den Neutralpunkt hinaus. Nach Ausethern, Trocknen der etherischen Phase und Abziehen des Ethers kristallisiert das Produkt aus. Umkristallisieren aus Ethanol liefert lange farblose Nadeln; Ausb. 1,6 g (56%), Schmp. $80-81^\circ\text{C}$ (Lit.³⁶⁾ 80°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.1$ (s, 2H), 1,2 (s, 18H).

$\text{Na}_2^{33}\text{S}_2$: Zur Darstellung im Mikromaßstab⁴⁾ werden 1,2 mg Na in einem 2-ml-Kolben unter Argon abgewogen und anschließend bei -60°C etwa 1 ml NH_3 aufkondensiert. Bei

Zugabe von 5 mg S_8 (Gehalt 48.56% ^{33}S) entfärbt sich die blaue Lösung. Nach Abziehen von überschüssigem NH_3 hinterbleibt ein gelblicher Rückstand. Angesichts der geringen Mengen wurde auf Extraktion von überschüssigem S_8 mit CS_2 verzichtet.

Erzeugung der Radikal-Kationen: In einem 3-mm-Glasröhrchen werden etwa 5 mg $AlCl_3$ vorgelegt. Nach Evakuieren im Hochvak. werden etwa 2 ml H_2CCl_2 aufkondensiert und im Proberöhrchen mit fl. N_2 eingefroren. Unter N_2 fügt man die zu oxidierende Substanz oder S_2Cl_2 und das gewünschte Acetylen zu. Nach Abschmelzen des Proberöhrchens wird im Temperatur-kontrollierten Probenraum des ESR-Spektrometers langsam bis zum Erscheinen der ESR-Signale aufgetaut. $S_8/SbCl_5$ - oder $Na_2S_2/AlCl_3$ -haltige Proben werden in gleicher Weise bereitet. Zur Umlagerung in die beschriebenen 1,4-Dithiin-Radikalkationen (3) wird die Probe kurz auf Raumtemp. erwärmt.

ESR: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257. Die Eichung der Spektren erfolgte mit Perylen-Radikalanion ($a_H = 0.375, 0.311$ mT; $g = 2.002671$ ³⁶) unter Verwendung eines Doppel-Probenraums. Die Computersimulation der ESR-Spektren wurde mit Hilfe des Programms ESPLOT³⁷ durchgeführt.

Isomerisierung von 2,5-Di-tert-butyl-1,4-dithiin: 2.28 g (10 mmol) des Dithiins und 10 mmol $AlCl_3$ werden in 50 ml trockenem H_2CCl_2 bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Die organische Phase wird mit wäßriger Natriumdithionit-Lösung ausgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Methylenchlorid abgezogen. Im 1H -NMR-Spektrum des hinterbleibenden Öls tritt im Bereich der Ringprotonen außer dem Signal der Ausgangsverbindung bei $\delta = 6.08$ (s) ein weiteres Signal bei 6.18 ppm (s) auf, das 2,6-Di-tert-butyl-1,4-dithiin³⁸ zuzuordnen ist. Im Gaschromatogramm erscheint nach längerer Retentionszeit ein zweiter Peak; aus den Flächen läßt sich ein Isomerengemisch von 3.6:1 abschätzen, d. h. 27% der Ausgangsverbindung sind unter den Reaktionsbedingungen in das 2,6-Isomere umgelagert worden.

Präparative Umsetzung von tert-Butylacetylen (1d) mit $S_2Cl_2/AlCl_3$ in H_2CCl_2 : 4.45 ml (36 mmol) **1d** werden langsam in eine Lösung von 0.96 ml (12 mmol) S_2Cl_2 und 3.0 g (23 mmol) $AlCl_3$ in trockenem H_2CCl_2 getropft, dabei tritt unter Erwärmung Dunkelfärbung ein. Nach Ausschütteln mit wäßriger Natriumdithionit-Lösung wird das H_2CCl_2 i. Vak. abgezogen. Das Gaschromatogramm des hinterbleibenden dunklen Öls (Säule OV 17, Temp. 170°C isotherm) belegt, daß das entstandene Reaktionsgemisch etwa 20% der isomeren 2,5- und 2,6-Di-tert-butyl-1,4-dithiine enthält. Zum 1H -NMR-spektroskopischen Nachweis können sie durch präparative Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/ H_2CCl_2 10:1) abgetrennt werden. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.18$ (s), 6.08 (s), 1.2 (2 s).

MNDO-Berechnungen wurden mit dem Programm von Dewar und Thiel³⁹ am Computer VAX 11/750 des Arbeitskreises durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 74-86-2 / **1b:** 627-19-0 / **1c:** 693-02-7 / **1d:** 917-92-0 / **1e:** 503-17-3 / **1f:** 627-21-4 / **1g:** 999-78-0 / **1h:** 928-49-4 / **1i:** 17530-24-4 / **1j:** 536-74-3 / **1k:** 673-32-5 / **1l:** 622-76-4 / **1m:** 501-65-5 / **2a:** 38921-72-1 / **2b:** 103835-09-2 / **2c:** 103835-10-5 / **2d:** 38908-95-1 / **2e:** 38921-73-2 / **2f:** 103835-11-6 / **2g:** 103835-12-7 / **2h:** 103835-13-8 / **2i:** 90739-78-9 / **2j:** 38908-96-2 / **2k:** 103835-14-9 / **2l:** 103835-15-0 / **2m:** 103835-16-1 / **3a:** 34479-92-0 / **3d:** 103835-17-2 / **3e:** 34479-93-1 / **3h:** 103835-18-3 / **3i:** 103835-19-4 / **3j:** 42172-21-4 / **3k:** 103835-20-7 / **3l:** 103835-21-8 / **3m:** 34479-94-2 / S_2Cl_2 : 10025-67-9 / $Na_2^{33}S_2$: 103835-23-0 / $F_3CC\equiv CCF_3$: 692-50-2 / $PhC\equiv CMgBr$: 6738-06-3 / $Ph(Br)C\equiv CHBr$: 6607-46-1 / $PhCBr_2CHBr_2$: 31253-21-1 / $(CH_3)_2CC(O)CH(SH)C(CH_3)_3$: 103835-22-9 / Schwefel: 7704-34-9 / Pivaloin: 815-66-7 / Pinacolin-dichlorid: 22591-21-5 / 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-di-

thiet: 360-91-8 / 3,4-Di-tert-butyl-1,2-dithiet: 84449-09-2 / 2,5-Di-tert-butyl-1,4-dithiin: 52743-66-5 / 2,6-Di-tert-butyl-1,4-dithiin: 51678-62-7

- ¹⁾ 70. Mitteilung: *H. Bock, U. Lechner-Knoblauch* und *P. Hänel*, *Chem. Ber.* **119**, 3749 (1986), vorstehend.
- ²⁾ Vgl. *H. Bock, U. Stein* und *P. Rittmeyer*, *Angew. Chem.* **94**, 540 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 533 (1982), und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ Teil der Dissertation *P. Rittmeyer*, Univ. Frankfurt 1986.
- ⁴⁾ Unveröffentlichte Ergebnisse aus der Dissertation *U. Stein*, Univ. Frankfurt 1980.
- ⁵⁾ Das Oxidationspotential von $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösungen beträgt +1.6 V, *H. Bock* und *U. Lechner-Knoblauch*, *J. Organomet. Chem.* **294**, 295 (1985), und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ *C. G. Krespan*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3434 (1961); vgl. auch *C. G. Krespan, B. C. McKusick* und *T. L. Cairns*, ebenda **82**, 1515 (1960), sowie **83**, 3438 (1961), und dort zitierte Literatur.
- ⁷⁾ *J. L. Hencher, Q. Shen* und *D. G. Tuck*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 899 (1976).
- ⁸⁾ *G. A. Russel, R. Tanikaga* und *E. R. Talaty*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6125 (1972).
- ⁹⁾ *A. Krebs, H. Colberg, U. Höpfner, H. Kimling* und *J. Odenthal*, *Heterocycles* **12**, 1153 (1979).
- ¹⁰⁾ *B. Köpke* und *J. Voß*, *J. Chem. Res. Synop.* **11**, 314 (1982).
- ¹¹⁾ *H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voß* und *B. Köpke*, *Phosphorus Sulfur* **19**, 131 (1984), und dort zitierte Literatur.
- ¹²⁾ *J. Giordan* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **115**, 2548 (1982).
- ¹³⁾ *H. Bock* und *B. Roth*, *Phosphorus Sulfur* **14**, 211 (1983).
- ¹⁴⁾ *G. N. Schrautzer* und *H. N. Rabinowitz*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5975 (1970).
- ¹⁵⁾ Vgl. z. B. *E. A. Lucken*, *Theoret. Chim. Acta* **1**, 397 (1963).
- ¹⁶⁾ Vgl. z. B. *P. D. Sullivan*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3618 (1968).
- ¹⁷⁾ *R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie, S. C. Misra, D. H. R. Barton, M. F. C. Ladd* und *D. C. Povey*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 756.
- ¹⁸⁾ *J. Kopf* (Universität Hamburg), mündliche Mitteilung. — Für 4,5,6,7-Tetrahydro-3,3,7,7-tetramethyl-3H-1,2-dithieto[3,4-d]thiepin wurde eine SS-Bindungslänge von 207.9 pm bestimmt.
- ¹⁹⁾ *G. Calzaferri* und *R. Gleiter*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 559.
- ²⁰⁾ *W. Jian-qi, M. Mohraz, E. Heilbronner, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss* und *B. Köpke*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 801 (1983).
- ²¹⁾ *R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke* und *J. Köster*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4519 (1983).
- ²²⁾ *J. Fabian, R. Mayer, P. Carsky* und *R. Zahradnik*, *Z. Chem.* **25**, 50 (1985).
- ²³⁾ Vgl. z. B. *W. Kusters* und *P. de Mayo*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2383 (1975); sowie **96**, 3502 (1976) oder *K. Hartke, F. Kissel, J. Quante* und *R. Matusch*, *Chem. Ber.* **113**, 1898 (1980), und dort zitierte Literatur.
- ²⁴⁾ *H. Bock* und *U. Lechner-Knoblauch*, *J. Organomet. Chem.* **294**, 295 (1985).
- ²⁵⁾ *F. Asinger, M. Thiel, G. Peschel* und *K. H. Meinicke*, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 145 (1958).
- ²⁶⁾ Vgl. z. B. *H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise* und *J. Meinwald*, *Chem. Ber.* **114**, 2622 (1981), und dort zitierte Literatur.
- ²⁷⁾ *H. Bock* und *U. Stein*, *Chem. Ber.* **113**, 3208 (1980).
- ²⁸⁾ *G. A. Russell* und *M. Zaleta*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2318 (1982).
- ²⁹⁾ Vgl. z. B. *E. Heilbronner* und *H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. I, 2. Aufl., S. 267f., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- ³⁰⁾ *P. J. Kocienski*, *J. Org. Chem.* **39**, 3285 (1974).
- ³¹⁾ *G. F. Hennion* und *T. F. Banigan*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1208 (1946).
- ³²⁾ *H. De Graf*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **34**, 427 (1925).
- ³³⁾ Vgl. z. B. *H. G. Viehe*, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- ³⁴⁾ *H. Gilmann* und *R. E. Hoyle*, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2621 (1922).
- ³⁵⁾ *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. V/4, S. 97, Thieme, Stuttgart 1960.
- ³⁶⁾ *H. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin 1970.
- ³⁷⁾ Bezüglich Details vgl. Dissertation *W. Kaim*, Univ. Frankfurt 1977.
- ³⁸⁾ *N. Jacobson, P. de Mayo* und *A. C. Weedon*, *Nouv. J. Chimie* **4**, 331 (1978).
- ³⁹⁾ *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4907 (1977).

[155/85]