

Radikationen, 79 [1, 2]

ESR-Nachweis von Tetra(methylthio)thiophen- und Tetra(methylthio)ethen-Radikalkationen bei der oxidativen Schwefelung von $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ mit $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ und $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$

Radical Ions, 79 [1, 2]

ESR Evidence for Tetra(methylthio)thiophene and Tetra(methylthio)ethene Radical Cations During the Oxidative Sulfuration of $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ by $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ and $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$

H. Bock* und P. Rittmeyer [2]

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

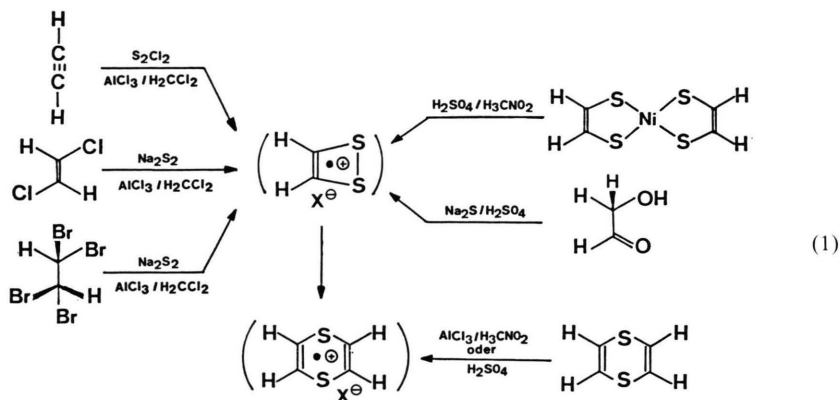
Z. Naturforsch. **43b**, 419–426 (1988); eingegangen am 16. November 1987

Radical Ions, ESR Spectra, Tetra(methylthio)thiophene

Di(methylthio)acetylene $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ reacts with S_2Cl_2 in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ solution to the tetra(thiomethyl)thiophene radical cation $(\text{H}_3\text{CS})_4\text{C}_4\text{S}^{\oplus}$ and with H_3CSCI to the tetra(methyl)ethene radical cation $(\text{H}_3\text{CS})_2\text{C}^{\oplus}(\text{SCH}_3)_2$. Their ESR spectra are assigned by comparison with literature data or those of analogous products obtained from other acetylene derivatives $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ with $\text{R} = \text{SCH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ as well as based on HMO arguments. The possible course of the oxidative sulfuration is discussed.

Das unsubstituierte 1,2-Dithiet-Radikalkation $(\text{HC})_2\text{S}_2^{\oplus}$ ist bereits mehrfach ESR-spektroskopisch identifiziert worden (1): So nach Oxidation eines Bis-(dithioglyoxyl)nickel-Komplexes mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{CNO}_2$ [3] oder nach Umsetzung von Glykolaldehyd mit Na_2S in konzentrierter Schwefelsäure [4]. In den ESR-Spektren der resultierenden Lösungen erscheinen bei höherem Feld zusätzlich die Signale des 1,4-Dithiin-Radikalkations (1), welches auch aus 1,4-Dithiin mit verschiedenartigen Oxidationsmitteln wie H_2SO_4 [5] oder $\text{AlCl}_3/\text{H}_3\text{CNO}_2$ [6] erzeugt werden kann.

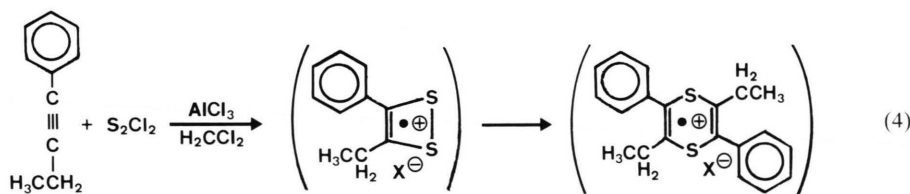
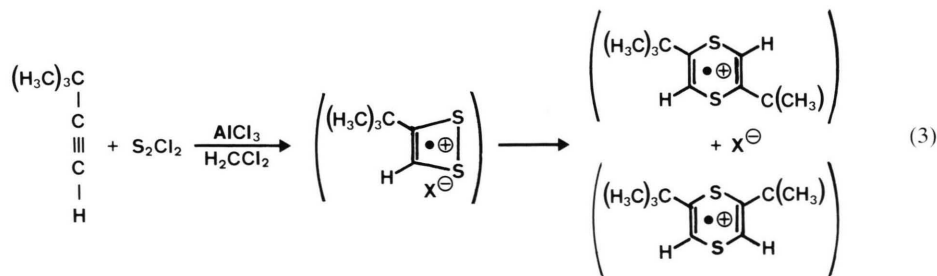
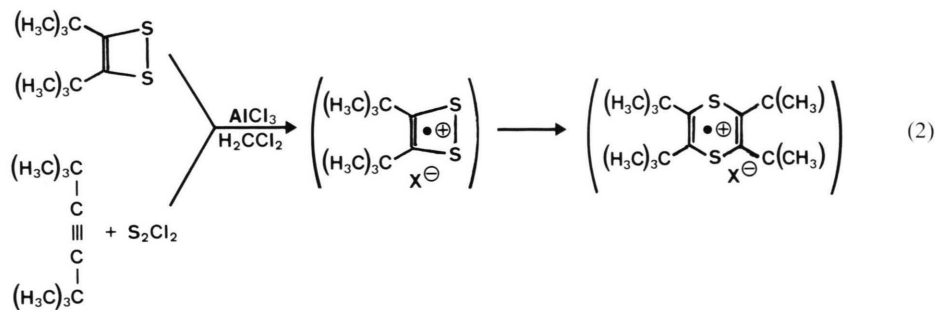
Diesen seit langem literaturbekannten Darstellungen konnten unterdessen drei hinzugefügt werden: Die Umsetzungen von 1,1,2,2-Tetrabromethan oder von *trans*-1,2-Dichlorethan mit Na_2S_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 eignen sich auch zur ^{33}S -Isotopenmarkierung mit dem leicht herstellbaren $\text{Na}_2^{33}\text{S}_2$ [7]. Überraschend gelingt es, Acetylen mit S_2Cl_2 und AlCl_3 in H_2CCl_2 zum 1,2-Dithiet-Radikalkation umzusetzen, welches ESR-spektroskopisch durch ein markantes ^1H -Triplett und die in natürlicher Häufigkeit von nur 0,76% meßbaren ^{33}S -Satelliten-Signale gekennzeichnet ist. Mit zeitlicher Verzögerung erscheint bei hö-



herem Feld ($g = 2,0153 - 2,0089 = 0,064$ [7]) zusätzlich das ^1H -Quintett des 1,4-Dithiin-Radikalkations.

Die elegante „Acetylen-Route“ eignet sich auch zur Erzeugung Alkyl- und Aryl-substituierter 1,2-Dithiet-Radikalkationen, z. B. [7]:

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

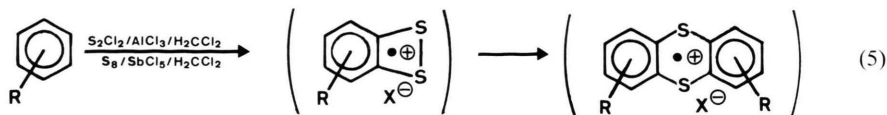


Die ausgewählten Beispiele (2) bis (4) seien wie folgt erläutert:

1,2-Dithiet-Derivate, die durch raumerfüllende Alkylgruppen in 3,4-Stellung „kinetisch stabilisiert“ sind (2), lassen sich über mehrstufige Synthesen [8] in Substanz darstellen. Gegenüber dem durch $2\text{F}_3\text{C}$ -Akzeptorsubstituenten elektronisch stabilisierten 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet mit $\text{IE}_1 = 10,2\text{ eV}$ [9] sind ihre ersten Ionisierungsenergien auf $7,95\text{ eV}$ [9] 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 $+1,6\text{ V}$ aufweist [10], in ihre Radikalkationen überführt werden [11]. Das Gegenanion X^\ominus ist – wie in Substanz isolierte Radikalkation-Salze belegen [12] – Tetrachloroaluminat AlCl_4^\ominus . Umsetzung von Di(*tert*-butyl)acetylen mit S_2Cl_2 in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung führt zu einem identischen ESR-Spektrum [7, 11].

Die oxidative Schwefelung von *tert*-Butyl-acetylen (3) liefert über das ESR-spektroskopisch charakterisierte Dithiet-Radikalkation-Zwischenprodukt ein Gemisch der isomeren 2,3- und 2,6-Di(*tert*-butyl)-1,2-dithiin-Radikalkationen [7], welches unter gleichen Bedingungen auch aus isoliertem 2,5-Di(*tert*-butyl)-1,2-dithiin erhalten wird [7]: Die *tert*-Butyl-Gruppen können somit AlCl_3 -katalysiert wandern.

Aus Phenyl-ethyl-acetylen (4) entsteht mit $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ demgegenüber – möglicherweise wegen sterischer Überfüllung – nur das symmetrisch substituierte 1,4-Dithiin-Radikalkation. Überraschenderweise wird von beiden möglichen Angriffspunkten die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bevorzugt, obwohl Benzol-Derivate nach umfangreichen ESR-Untersuchungen über 1,2-Benzodithiet- zu energetisch günstigen Thianthren-Radikalkationen abreagieren können [13–15]:



Im folgenden wird über Umsetzungen von Di(methylthio)acetylen mit S_2Cl_2 und mit H_3CSCl unter den Bedingungen der oxidativen Schwefelung in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösungen berichtet.

Die oxidative Schwefelung von Alkylthio-substituierten Acetylenen

Di(methylthio)acetylen wird zusammen mit S_2Cl_2 im ESR-Proberöhrchen auf eine bei 77 K ausgefrorene Schicht H_2CCl_2 aufgebracht, welche vorher eingefülltes AlCl_3 bedeckt. Bei langsamem Auftauen tritt bei etwa 250 K Dunkelfärbung auf und es läßt sich ein ESR-Spektrum (Abb. 1) registrieren, welches bei weiterem Erwärmen auf Raumtemperatur unverändert bleibt.

Das einfache ESR-Signalmuster des entstandenen Radikalkations ist um den, in Anbetracht des Schwefelgehaltes relativ niedrigen g-Faktor 2,0067 zentriert und zeigt unerwartet 2 Protonen-Septetts im angenäherten Intensitätsverhältnis 1:6:15:20:15:6:1 mit den Kopplungskonstanten $a_{\text{H}_1} = 0,367$ mT und $a_{\text{H}_2} = 0,071$ mT. Es kann daher im Gegensatz zu (1) bis (4) weder das per(methylthio)substituierte 1,2-Dithiet-Radikalkation noch sein 1,4-Dithiin-Folgeprodukt entstanden sein, welche entweder 6 oder 12 äquivalente Methylwasserstoffe aufweisen sollten:

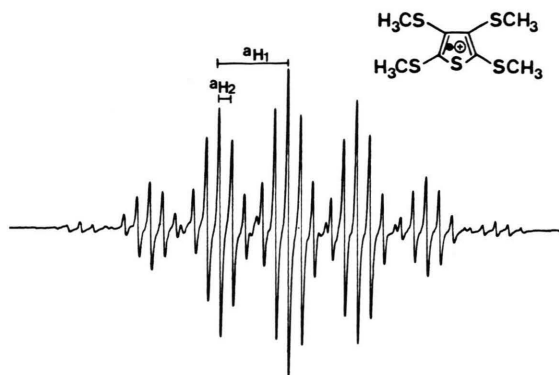
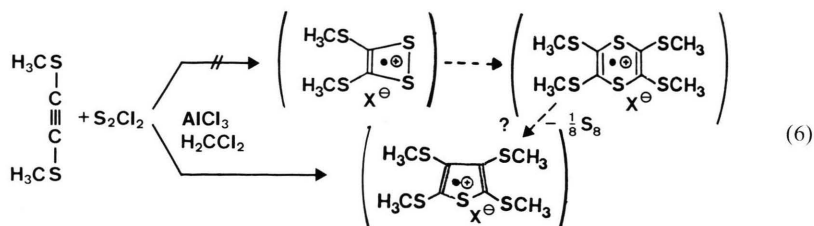


Abb. 1. ESR-Spektrum von Tetra(methylthio)thiophen-Radikalkation aus der Umsetzung von $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ mit $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ (zur Zuordnung vgl. Text).

tern stabilisieren, liegt es nahe, das Entstehen (6) eines Tetra(methylthio)thiophen-Radikalkations anzunehmen. Hiermit sind alle ESR-Daten in Einklang: HMO-Rechnungen mit Standard-Parametern [15] sagen für die 2,5-Positionen eine mehr als vierfache Spindichte als für die 3,4-Zentren voraus; gefunden werden 2 Septetts für je 6 äquivalente Methylwasserstoffe im Kopplungskonstanten-Verhältnis von 5:1. ESR-Daten bekannter 2,5-Di(alkylthio)-



Ausgehend vom literaturbekannten Befund [16], daß elektronenreiche 1,4-Dithiin-Derivate mit formal 8π -Elektronen und einem daher entlang der $\text{S}\cdots\text{S}$ -Achse geknickten Molekülgerüst (Diederwinkel 137° [17]) sich häufig unter Schwefelabspaltung zu Thiophenen als planaren 6-Elektronen-Perime-

thiophen-Radikalkationen [18] stützen mit Methylprotonen-Kopplungen $a_{\text{H}}^{\text{SCH}_3}$ von 0,38 mT und 0,44 mT (*anti*-Konformer) sowie 0,43 mT (*syn*-Konformer) die Zuordnung der größeren Kopplung zu den H_3CS -Substituenten in 2,5-Stellung. Auch die g-Faktoren weisen mit 2,0065 [18] und

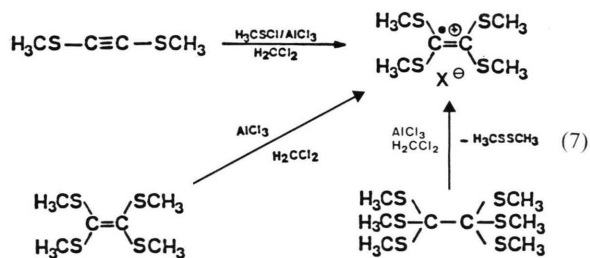
2,0067 (Abb. 1) vergleichbare Beträge auf, während die von 1,4-Dithiin-Radikalkationen mit $\bar{g} \sim 2,009$ [7] und insbesondere die von 1,2-Dithiet-Radikalkationen mit $\bar{g} \sim 2,015$ [7] erheblich größer sind.

In gleicher Weise umgesetztes Di(ethylthio)acetylen liefert ein paramagnetisches Reaktionsprodukt, dessen ESR-Spektrum ebenfalls um $g = 2,0067$ zentriert ist und erwartungsgemäß 2 Quintetts für je 4 äquivalente Methylengruppen-Protonen mit $a_{\text{H}}^{2,5} = 0,38$ mT und $a_{\text{H}}^{3,4} \sim 0,05$ mT aufweist. Auch hier ist demzufolge ein per(ethylthio)substituiertes Thio-phen-Radikalkation entstanden.

Umsetzungen von Acetylenen mit H_3CSCI in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung

Di(methylthio)acetylen reagiert mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 im abgeschmolzenen ESR-Proberöhrchen oberhalb 240 K zu einer tiefblau gefärbten, paramagnetischen Lösung. Ein nach Abkühlung auf 200 K aufgenommenes ESR-Spektrum (Abb. 2: A) zeigt ein Signalmuster aus zwei Septett-Kopplungen, welches stark temperaturabhängig ist: Bei 290 K wird ein Tridezett mit stark verbreiterten Linien beobachtet (Abb. 2: B); erneutes Abkühlen der Probe belegt die Reversibilität des Temperatureffektes.

Ein Vergleich des g -Faktors 2,0097 und der ^1H -Kopplungskonstanten von 0,422 mT und 0,093 mT (190 K) sowie 0,269 mT (290 K) mit Literaturangaben [19, 20] belegt zweifelsfrei, daß das Radikalkation von Tetra(methylthio)ethen entstanden ist:



Das Tetra(methylthio)ethylen-Radikalkation läßt sich auch durch Einelektronen-Oxidation des Neutralsmoleküls [19] oder durch Umsetzung von Hexa(methylthio)ethan mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ [20], bei der Dimethyldisulfid abgespalten wird (7), erzeugen. Die Temperaturabhängigkeit seines ESR-Spektrums ist auf die bei 200 K noch eingefrorene (Abb. 2: A)

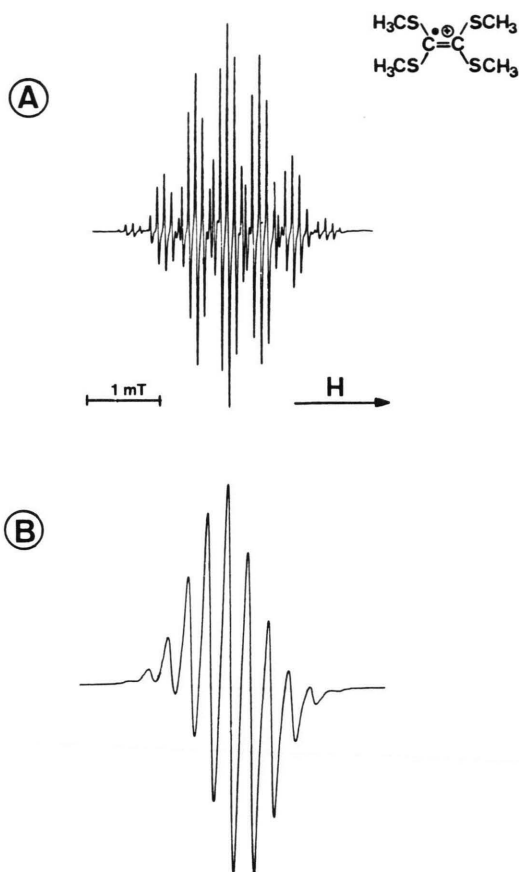


Abb. 2. ESR-Spektren des Tetra(methylthio)ethylen-Radikalkations, erzeugt durch Umsetzung von Di(methylthio)acetylen mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 bei 200 K (A) und bei 290 K (B).

Rotation der Methylthio-Gruppen um die SC-Bindungen zur C^\oplusC -Einheit zurückzuführen [19]. Im Konformeren-Gleichgewicht (Abb. 2: B) wird für das ^1H -Tridezett eine Kopplungskonstante $a_{\text{H}}^{\text{HMO}} = 0,28$ mT berechnet [11, 20], in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 0,269 mT.

Die Anwendungsbreite der Reaktion von Acetylenen mit Methylsulfenylchlorid H_3CSCI in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung wird durch Umsetzung je eines Dialkyl- und Diaryl-acetylen und die ESR-spektroskopische Charakterisierung der entstehenden Methylthio-substituierten Ethen-Radikalkationen abgesteckt.

Aus Butin-(2) entsteht bei Umsetzung mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 ein temperaturlabiles Radikalkation, dessen ESR-Signal oberhalb 245 K verschwin-

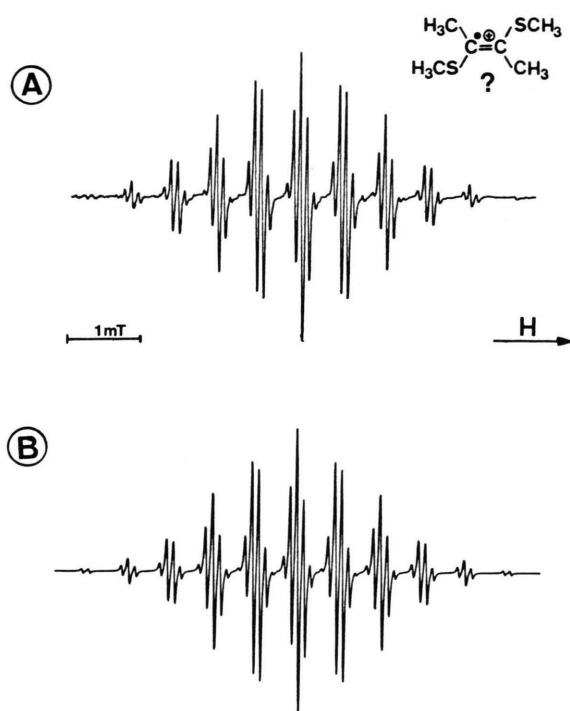


Abb. 3. ESR-Spektrum des 2,3-Di(methylthio)buten-(2)-Radikations (A), erzeugt durch Umsetzung von Butin-(2) mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 , und seine Computersimulation (B).

det. Das ESR-Spektrum (Abb. 3: A) besteht, wie die Computersimulation (Abb. 3: B) belegt, aus zwei Septetts mit den nur geringfügig verschiedenen Kopplungskonstanten $a_{\text{H}_1} = 0,623 \text{ mT}$ und $a_{\text{H}_2} = 0,531 \text{ mT}$; der g-Faktor beträgt 2,0091. Die ESR-Daten sprechen somit für das erwartete Entstehen von 2,3-Di(methylthio)buten-(2)-Radikation; eine weitergehende Zuordnung der beiden ^1H -Kopplungen insbesondere zu einer E- oder Z-Konfiguration der $\text{C}^{\oplus}\text{C}$ -Substituenten (Abb. 3: ?) sind ohne zusätzliche Isotopenmarkierung nicht möglich.

Bei der Umsetzung von Diphenylacetylen mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 bilden sich nach Ausweis des ESR-Spektrums (Abb. 4) zwei paramagnetische Reaktionsprodukte in unterschiedlichen Konzentrationen: Die 7 intensiven Signale im Abstand von $a_{\text{H}} = 0,615 \text{ mT}$ lassen sich durch Vergleich mit der größeren Kopplung $a_{\text{H}} = 0,623 \text{ mT}$ des 2,3-Di(methylthio)buten-(2)-Radikations (vgl. Abb. 3) den beiden Methylthio-Gruppen eines analogen Diphenyl-Derivates zuordnen. Jede der Septett-Linien ist

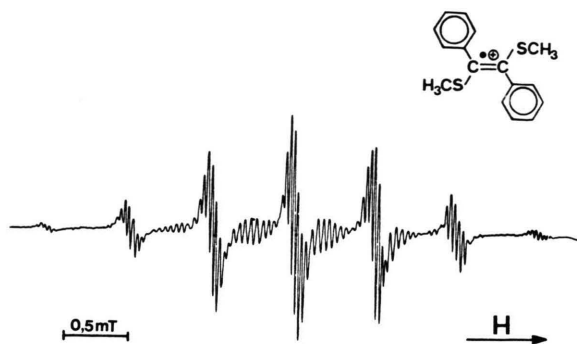
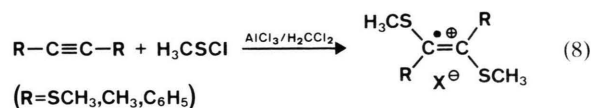


Abb. 4. ESR-Spektrum der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Diphenylacetylen mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 bei 250 K.

durch Kopplungen mit Phenyl-Protonen von etwa 0,03 mT weiter aufgespalten. Auch der g-Faktor 2,0094 ist dem des Dimethyl-substituierten Radikations 2,0091 vergleichbar. Die zwischen den Hauptlinien erkennbaren Signale einer weiteren Radikal-Species könnten – wie die vergleichbaren Linienabstände vermuten lassen – möglicherweise auf das Z-isomere 1,2-Diphenyl-1,2-di(methylthio)ethen-Radikation zurückzuführen sein.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß sich bei Umsetzungen 1,2-disubstituierter Acetylene mit $\text{H}_3\text{CSCI}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 das Entstehen von 1,2-Di(methylthio)ethen-Radikationen ESR-spektroskopisch in Konzentrationen von mindestens 10^{-5} mol/l nachweisen läßt.

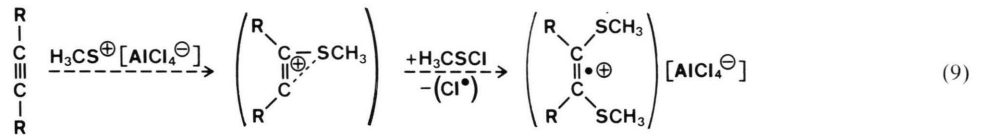


Zur Bildung von Dithiet-Radikalkationen

Dithiet-Radikalkationen $(\text{RC})_2\text{S}_2^{\oplus\bullet}$, in denen nach den weitgehend von Substituenten R unabhängigen ESR-Daten, $g \sim 2,015$ und $a_{335} \sim 0,8 \text{ mT}$ [1–7, 11, 13], Spin wie Ladung überwiegend und energetisch günstig in der eingeebneten elektronenreichen Disulfid-Gruppierung lokalisiert sind, entstehen auf zahlreichen verschiedenartigen Wegen (1) bis (4). Zu ihrem ungeklärten Bildungsmechanismus tragen die vorstehenden Untersuchungen folgende Teilaspekte bei:

Für die Untersuchungen von Acetylenen mit $\text{H}_3\text{CSCl}/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 , bei denen Di(methylthio)-substituierte Ethen-Radikalkationen (8) ESR-spek-

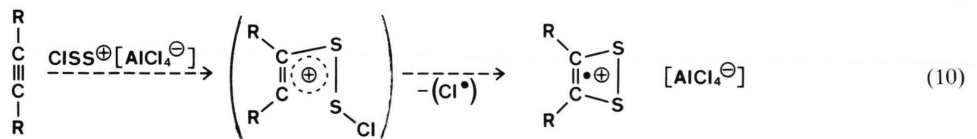
troskopisch nachgewiesen werden (Abb. 2, 3 und 4), liegt die Annahme eines elektrophilen Angriffs durch $\text{H}_3\text{CS}^\oplus$ nahe [22]:



An die resultierenden und möglicherweise durch „Episulfonium“-Verbrückung stabilisierten Kationen könnte sich H_3CSCl anlagern und unter Cl^- -Abstraktion z. B. mit Beteiligung des Lösungsmittels ($2 \text{H}_2\text{CCl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2 + 2 \text{H}$) das Radikalkation-Endprodukt (8: $\text{R} = \text{SCH}_3, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) bilden. Hierbei würde die insgesamt erforderliche Einelektronen-Reduktion – aus $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} +$

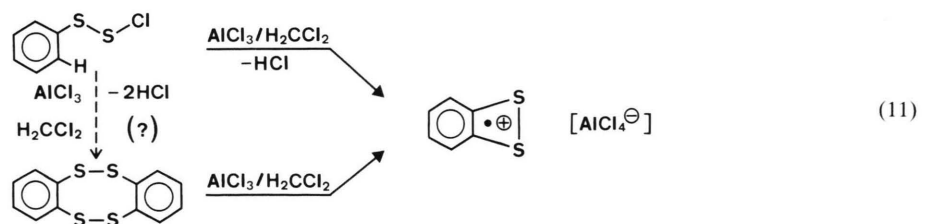
$2 \text{H}_3\text{CS}^\oplus$ sollte das Dikation entstehen –, die in der oxidierenden $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung ($\epsilon^{0x} \sim +1,6 \text{ V}$) [10] ablaufen müßte, durch Cl^- -Abstraktion aus dem durch H_3CSCl -Anlagerung an das Methylthioethen-Kation gebildeten Reaktionskomplex erfolgen.

Die spekulativen Annahmen (9) ließen sich zwanglos auf die Umsetzungen von Acetylenen mit S_2Cl_2 in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung (1) bis (4) übertragen:



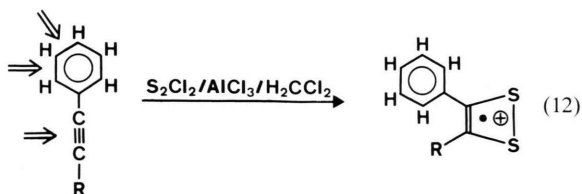
Um z. B. für $\text{R} = \text{H}$ (1) ein Radikalkation $(\text{HC})_2\text{S}_2^{\oplus\oplus}$ mit 21 Valenzelektronen zu erzeugen, ist an $\text{HC}\equiv\text{CH}$ formal ein Bruchstück $\text{S}_2^{\oplus\oplus}$ mit 11 Valenzelektronen anzulagern. Sowohl die Reduktion eines durch $\text{S}_2^{\oplus\oplus}$ -Addition entstandenen Dikation-Zwischenproduktes $(\text{HC})_2\text{S}_2^{\oplus\oplus}$ in der oxidierenden $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung wie die Oxidation eines neutralen Dithiets $(\text{HC})_2\text{S}_2$, dessen Lebensdauer in der Gasphase nur etwa 2 Sekunden beträgt [23] und das ein für $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation [10] zu hohes Ionisationspotential $\text{IE}_1^\dagger = 9,05 \text{ eV}$ [24] aufweist, dürften

weniger wahrscheinlich sein als die vorgeschlagene Cl^- -Eliminierung unter Beteiligung des Lösungsmittels H_2CCl_2 . Auch für die Bildung Alkyl- oder Aryl-substituierter Dithiet-Radikalkationen (2) bis (4) böte sich (10) zur Erläuterung an. Im Gegensatz hierzu sind für die Umsetzungen von C_2 -Derivaten mit Na_2S_x zu $(\text{HC})_2\text{S}_2^{\oplus\oplus}$ (1) oder von Benzol mit $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ zu $\text{H}_4\text{C}_6\text{S}_2^{\oplus\oplus}$ (5) zusätzliche Oxidationsreaktionen erforderlich, die möglicherweise über dimere Zwischenprodukte erfolgen [2], z. B.:



Werden getrennt hergestellte H_2CCl_2 -Lösungen von Bis(*o*-phenylen)tetrasulfid und AlCl_3 vereinigt, so ist unmittelbar ein intensives ESR-Signal von Benzodithiet-Radikalkation zu beobachten [2].

Wird dem $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Reaktionsgemisch wie z. B. im Phenylethylacetylen (3) sowohl die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung wie der Benzolring zur Bildung eines Dithiet-Radikalkations angeboten, so erfolgt nach Ausweis der ESR-Spektren [7] ausschließlich Addition an die Acetylenbindung:



Eine Phenyl-Substitution kann wegen der notwendigen Wasserstoff-Abstraktion nicht nach dem vorgeschlagenen einfachen Schema (10) erfolgen. Auch in diesem Zusammenhang ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die ESR-Analytik sehr empfindlich ist und die Nachweisgrenze für die erzeugten und anhand ihrer ESR-spektroskopischen Signalmuster charakterisierten Radikalkationen etwa 10^{-5} mol/l beträgt [25].

Experimenteller Teil

Di(methylthio)acetylen [26] wird durch Umsetzung von 1,2-Dichlorethen mit LiNH_2 und Dimethyldisulfid in flüssigem Ammoniak dargestellt. Ausbeute: 22% d.Th. mit Sdp. = $75-76^\circ\text{C}/13$ mbar. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,44$ (s).

Di(ethylthio)acetylen [26] wird analog dargestellt. Ausbeute 10% d.Th. mit Sdp. = $72-74^\circ\text{C}/5$ mbar (Lit.: $88^\circ\text{C}/9$ mbar). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,36$ (t, 6H, $-\text{CH}_3$); 2,63 (q, 4H, $-\text{CH}_2$).

Methylsulfenchlorid [27] wird durch Chlorierung von Dimethylsulfid bei 0 bis -10°C erhalten. Das feuchtigkeitsempfindliche Produkt läßt sich etwa bei 60 mbar/ 30°C über eine Kolonne fraktionieren und ist auch im Tiefkühlschrank unter Schutzgas nur wenige Tage stabil.

Erzeugung der Radikalkationen: Methylenechlorid wird zweimal über P_4O_{10} -Granulat destilliert, anschließend mehrere Tage bei 10^{-4} Torr sorgfältig entgast und in einem Hochvakuum-Kolben über AlCl_3 aufbewahrt. Das als Oxidationsmittel verwendete AlCl_3 (p. a. Fluka AG) wird unter trockenem Reinstickstoff aufbewahrt.

Zur Darstellung von Radikalkationen durch Reaktion eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ in H_2CCl_2 bewährt sich folgendes Vorgehen: Nach Einbringen von AlCl_3 in das ausgeflämmte ESR-Proberöhrchen wird zunächst das Lösungsmittel einkondensiert und ausgefroren. Unter N_2 -Schutz werden mit Hilfe langer Pasteur-Pipetten jeweils ein Tropfen S_2Cl_2 sowie des Kohlenwasserstoffes zuge-
tropft und das ESR-Proberöhrchen abgeschmolzen.

ESR-Spektren werden mit einem Spektrometer Varian E-9 aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei etwa 9,1 GHz und einer Feldstärke von etwa 333 mT bei 100 kHz Feldmodulation. Die Meßtemperatur wird durch eine Temperier-Einheit Bruker ER 4111 VT gewährleistet. Zur Eichung der Spektren dient eine Doppelcavity mit dem Perylen-Radikalanion ($g = 2,002656$) als Referenz.

ESR-Spektrensimulationen erfolgen mit dem Programm ESPLOT, eine für große Kernzahlen erweiterte Version des Programms ESIM [28].

Die Untersuchungen wurden vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. P. Rittmeyer dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für das gewährte Stipendium.

- [1] 78. Mitteilung: H. Bock, B. L. Chenard, P. Rittmeyer und U. Stein, Z. Naturforsch. **43b**, 117 (1988).
 [2] Teil der Dissertation P. Rittmeyer, Universität Frankfurt (1986).
 [3] G. N. Schrauzer und H. N. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5769 (1970).
 [4] G. A. Russell, R. Tanikaga und E. R. Talaty, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6125 (1972).
 [5] Vgl. z. B. E. A. C. Lucken, Theor. Chim. Acta **1**, 397 (1963).
 [6] Vgl. z. B. P. D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3618 (1968).

- [7] H. Bock, P. Rittmeyer und U. Stein, Chem. Ber. **119**, 3766 (1986).
 [8] Vgl. z. B. A. Krebs, H. Colberg, U. Höpfner, H. Kimling und J. Odenthal, Heterocycles **12**, 1153 (1979) oder B. Köpke und J. Voß, J. Chem. Res. Synop. **11**, 314 (1982).
 [9] W. Jian-qi, M. Mohraz, E. Heilbronner, A. Krebs, K. Schütz, J. Voß und B. Köpke, Helv. Chim. Acta **66**, 801 (1983).
 [10] H. Bock und U. Lechner-Knoblauch, J. Organomet. Chem. **294**, 295 (1985) und Lit. zit.
 [11] H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voß

- und B. Köpke, Phosphorus Sulfur **19**, 131 (1984) und Lit. zit.
- [12] Vgl. z.B. O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **95**, 630 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 621 (1983).
- [13] H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, Angew. Chem. **94**, 540 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 533 (1982); vgl. auch [1] und [2] sowie Dissertation U. Stein, Universität Frankfurt (1980).
- [14] J. Giordan und H. Bock, Chem. Ber. **115**, 2548 (1982).
- [15] Vgl. auch H. Bock und B. Roth, Phosphorus Sulfur **14**, 211 (1983).
- [16] Vgl. z.B. B. P. Stark und A. J. Duke, Extrusion Reactions, Pergamon Press, Oxford (1967) und Lit. zit.
- [17] P. Laur, in A. Senning (ed.): Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 3, S. 126 und Lit. zit., Marcel Dekker Inc., New York (1972).
- [18] C. M. Camaggi, L. Lumazzi und G. Placucci, J. Chem. Soc. Perkin II **1973**, 1491.
- [19] D. H. Geske und M. V. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6921 (1969).
- [20] H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlenker und D. Seebach, Chem. Ber. **113**, 289 (1980).
- [21] Vgl. hierzu H. Bock, B. Roth und R. Schumaker, Phosphorus Sulfur **21**, 79 (1984).
- [22] Vgl. z.B. E. Block, Reactions of Organosulfur Compounds, S. 128ff., Academic Press, New York (1978).
- [23] M. Rodler und A. Bauder, Chem. Phys. Lett. **114**, 575 (1985), bestimmten Mikrowellen-spektroskopisch die Struktur mit einem SS-Bindungsabstand von 209,6 pm.
- [24] R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, J. Am. Chem. Soc. **105**, 4519 (1983); vgl. auch M. Breitenstein, R. Schulz und A. Schweig, J. Org. Chem. **47**, 1979 (1982) oder Dissertation S. Aygen, Universität Frankfurt am Main (1983).
- [25] Die aus *tert*-Butylacetylen gebildeten isomeren 1,4-Dithiine können nach reduktiver Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gaschromatographisch getrennt und isoliert werden [7].
- [26] J. R. Nooi und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **80**, 244 (1961).
- [27] E. Kühle, Synthesis **1970**, 561.
- [28] Dissertation W. Kaim, Universität Frankfurt (1977).