

Anlaß für unsere Experimente war das Problem, ^{33}S -angeregte Verbindungen zur ESR-spektroskopischen Untersuchung ihrer Radikalanionen^[2] in die Hand zu bekommen.

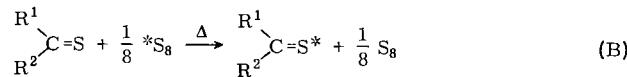
Die Umwandlung der Selenocarbonylverbindungen (1)^[3] in die Thiocarbonylderivate (2) gelingt einfach durch Erhitzen mit Schwefel ohne Lösungsmittel in evakuierten Ampullen. Nach dem Abkühlen wird das Produkt in einem Lösungsmittel aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und durch eine Schicht von basischem Aluminiumoxid filtriert. Über die Eduktmenge n, Reaktionsdauer t, Reaktionstemperatur T, Lösungsmittel bei der Isolierung LM und Ausbeute informiert Tabelle 1 (die Angaben beziehen sich auf 1.4fachen Überschuß an Schwefel).

Tabelle 1. Thiocarbonylverbindungen (2) durch Selenaustausch.

R ¹	R ²	n [mmol]	t [min]	T [°C]	LM	Ausb. [%]	
(2a)	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	0.2	120	140	Hexan	80
(2b)	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	0.6	180	140	CCl ₄	95
(2c)	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	0.5	20	120	CH ₂ Cl ₂	90

Die so erhaltenen Produkte sind NMR- und IR-spektroskopisch rein. Eventuell vorhandene Verunreinigungen durch elementaren Schwefel können, falls erforderlich, chromatographisch entfernt werden. Eine Verminderung des Schwefelüberschusses ist möglich; die Reaktionsdauer für vollständigen Umsatz bei gegebener Temperatur nimmt dann jedoch zu [z. B. $t=6\text{ h}$ für (1a) mit 1.1fachem Überschuß, $T=140^\circ\text{C}$].

Analog zu Reaktion (A) ist auch ein Schwefel-Schwefel-Austausch möglich (B). Für Thiokohlen- und Thiocarbonsäureamide wurde dies durch Verwendung von ^{35}S nachgewiesen^[4].



Wir fanden, daß auch 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-thion (*2a*) nach (B) substituiert werden kann. Ein Gemisch von 0.32 mmol (*2a*) und 0.15 mmol $^{34}\text{S}_8$ (51.7 % Anreicherung) wurde auf 140°C erhitzt. Nach 72 h enthielt das Thioketon nach Aussage des Massenspektrums 20 % ^{34}S . Bei völliger Gleichgewichtseinstellung errechnet sich ein ^{34}S -Gehalt von 19.2 %. Hiermit eröffnet sich die Möglichkeit, Thioketone – allerdings unter Anwendung eines größeren Überschusses an angereichertem Schwefel – direkt zu markieren.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 790a]

CAS-Registry-Nummern:

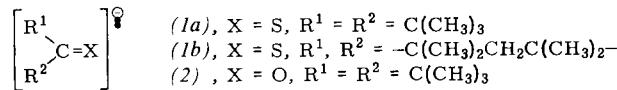
(1a): 56956-23-1 / (1b): 57701-22-1 / (1c): 13120-03-1 / (2a): 54396-69-9 /
(2b): 936-61-8 / (2c): 15482-60-7.

- [1] M. J. Janssen in S. Patai: The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters. Wiley-Interscience, New York 1969, S. 705; W. Walter, J. Voß in J. Zabicky: The Chemistry of Amides. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 383; D. Paquer, Int. J. Sulfur Chem. 7, 269 (1972); 8, 173 (1973); D. H. R. Barton, F. S. Guziec jun., J. Shahak, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1794.
 - [2] Vgl. C.-P. Klages, J. Voß, Angew. Chem. 89, 744 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977).
 - [3] Darstellung der Ausgangsverbindungen: (1a): T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec jun., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 2079; (1b): D. H. R. Barton, S. W. McCombie, ibid. 1975, 1574; (1c): K. A. Jensen, P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966).
 - [4] C. Suarez Contreras, An. Quim. 64, 819 (1968); Chem. Abstr. 70, 56896j (1969); T. Sato, Radioisotopes 23, 145 (1974); Chem. Abstr. 81, 49237u (1974).

ESR-spektroskopische Untersuchung des Radikalaniions von $[^{33}\text{S}]\text{-2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-thion}$ ^{**}

Von Claus-Peter Klages und Jürgen Voß^[*]

Elektrochemisch erzeugte Radikal anionen von Thioamiden und Thion- sowie Dithioestern werden seit längerem von uns ESR-spektroskopisch untersucht. Erstmals haben wir jetzt auch Dialkylthiocetyle (1) erzeugt^[1] und berichten hier über das Di-*tert*-butylthiocetyl (1a), seine ESR-Parameter und unsere Schlüsse auf die elektronische und geometrische Struktur dieser Spezies.



Di-*tert*-alkylthioketone lassen sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Tetraalkylammonium-Leitsalzen elektrochemisch in einem reversiblen Einelektronenschritt zu den Radikal-anionen reduzieren.

Wie aufgrund der geringeren Festigkeit der CS- π -Bindung verglichen mit der CO- π -Bindung zu erwarten, liegt das negative Halbstufenpotential $E_{1/2}$ für Thioketone bei kleineren Werten als für analoge Ketone: Während sich das Radikal-anion von 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on (2) in Acetonitril im zugehörigen Potentialbereich nicht erzeugen lässt, wird das entsprechende Thioketyl (1a) bei $E_{1/2} = -2.25$ V (gemessen gegen 0.1 N $\text{AgNO}_3(\text{CH}_3\text{CN})/\text{Ag}$) gebildet.

Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum des $[^{33}\text{S}]$ -Di-*tert*-butylthioketals. Das zugehörige Thioketon haben wir nach einem neuen Verfahren¹²¹ aus dem Selenoketon und elementarem $[^{33}\text{S}]$ -Schwefel (16.7 % ^{33}S) dargestellt.

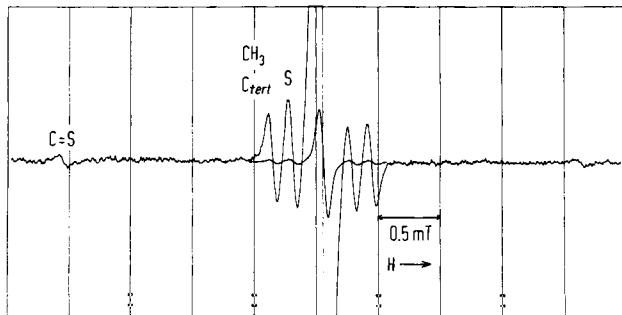


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalaniions (1a) mit ^{13}C - und ^{33}S -Satelliten.

Bei erhöhter Verstärkung lassen sich die Satellitenlinien der Radikal anionen mit einem ^{33}S - oder einem ^{13}C -Atom registrieren. Die gemessenen Parameter sind in Tabelle 1 denen von (2) gegenübergestellt.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten [mT] und g-Werte von (1a) und (2).

	(1a)	(2)
g	2.0061	2.003 [3]
a_{C-X}^C	4.19	5.27 [4]
a_{C-tert}^C	0.80	0.77 [4]
$a_{CH_3}^C$	0.80	0.77 [4]
a^X	0.16	-1.11 [4]
$a_{CH_3}^H$	--	0.012 [4]

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dipl.-Chem. C.-P. Klages
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6 D-2000 Hamburg 13

[**] Thioktyle, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Infolge der größeren Anisotropie des g-Tensors sind die ESR-Signale von Thioketylen gegenüber denen der Ketyle verbreitert. Die Kopplung der Methylprotonen von (1a) wird deshalb unter den gegebenen Bedingungen nicht aufgelöst. Die Zuordnung der Satelliten-Signale basiert auf den Intensitäten und dem Vergleich mit dem Spektrum des Thioketals mit natürlicher Isotopenverteilung. Vom Quadruplett der ^{33}S -Kopplung sind nur die Komponenten mit $m_I = \pm 3/2$ sichtbar.

Aus der Variation der Linienbreite im Thiocarbonyl- ^{13}C -Dublett kann auf ein positives Vorzeichen von $a_{\text{C-S}}^{\text{E}}$ geschlossen werden^[5]. Unsere Untersuchungen an (1b) haben eine Schwefelkopplung $a_{\text{S}}^{\text{E}} \approx +0.2 \text{ mT}$ ergeben^[11]; analog dazu nehmen wir auch für (1a) $a_{\text{S}}^{\text{E}} > 0$ an.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten $a_{\text{CH}_3}^{\text{E}}$ und $a_{\text{C-tert}}^{\text{E}}$ in (1a) mit denen in (2) sowie in einigen substituierten Di-tert-butylmethyl-Radikalen^[6] zeigt, daß die π -Spinpopulation am Thiocarbonyl-C-Atom, p_{C} , etwa 0.8 bis 0.9 beträgt, das Di-tert-butylthioketyl also eher den Charakter eines Alkyl- als eines Thiyil-Radikals aufweist. Dieses Ergebnis bestätigt eine INDO-Berechnung von Ohno et al.^[7]. Die gemessenen Kopplungskonstanten lassen sich mit bekannten oder plausiblen σ - π -Parametern reproduzieren^[11]. Hier nach besteht keine Notwendigkeit, eine pyramidale Konfiguration für (1) zu postulieren, wie sie für Ketyle^[8a] und das tert-Butylradikal^[8b] angenommen wird, wenn auch diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden kann.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 790b]

CAS-Registry-Nummern:
(1a): 63588-77-2.

- [1] C.-P. Klages, geplante Dissertation, Universität Hamburg. Die perfluorierte Spezies $[\text{CF}_3-\text{CS}-\text{CF}_3]^*$ wurde schon von G. A. Russell, J. L. Gerlock, G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 94, 5209 (1972), beschrieben.
- [2] C.-P. Klages, J. Voß, Angew. Chem. 89, 743 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977).
- [3] Erzeugt mit Kalium in Tetrahydrofuran: N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. 82, 4424 (1960).
- [4] Erzeugt mit Kalium-Natrium-Legierung in Dimethoxyethan: G. A. Russell, G. R. Underwood, J. Phys. Chem. 72, 1074 (1968).
- [5] N. M. Atherton: Electron Spin Resonance. Wiley, New York 1973, S. 339 ff.
- [6] D. Griller, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 96, 6715 (1974).
- [7] A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe, S. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3718 (1975).
- [8] a) G. R. Underwood, Mol. Phys. 22, 729 (1971); b) J. B. Lish, L. F. Williams, O. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 98, 227 (1976); P. J. Krusic, P. Meakin, ibid. 98, 228 (1976); siehe dagegen auch: T. A. Claxton, E. Platt, M. C. R. Symons, Mol. Phys. 32, 1321 (1976); zit. Lit.

Thiathion-Radikalationen: Sind $(-\text{S})_2\text{C}=\text{S}$ -Gruppen Elektronenfallen?^[1, 2]

Von Hans Bock, Georg Brähler, Abbas Tabatabai, Andrzej Semkow und Rolf Gleiter^[*]

Dialkyl-thioketone lassen sich elektrochemisch zu Radikalationen $\text{R}_2\text{C}=\text{S}^{\bullet-}$ reduzieren^[3, 4]. Wir konnten auch in elektronenreiche Thia- und Dithiathione ein zusätzliches Elektron einlagern, z. B. in Trithion^[21]:

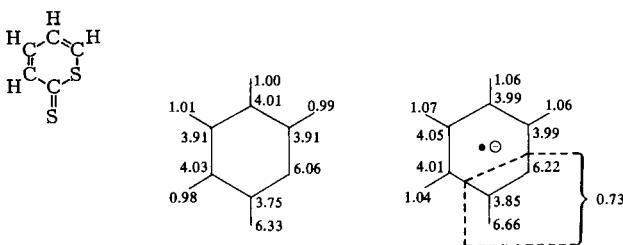


[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. G. Brähler, Dipl.-Chem. A. Tabatabai, Dr. A. Semkow

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Prof. Dr. R. Gleiter
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen waren der photoelektronenspektroskopische Befund, daß Thiocarbonyldifluorid $\text{F}_2\text{C}^{\oplus}-\text{S}^{\ominus}$ eine polare π_{CS} -Bindung besitzt^[5], sowie Resultate aus INDO-Open-Shell-Berechnungen^[6], wonach z. B. Thiapyran- α -thion und sein Radikal anion folgende Gesamtladungen aufweisen sollten:



Wie ersichtlich wird für das Neutralmolekül ebenfalls ein Elektronenloch am Thiocarbonyl-Kohlenstoff postuliert, und im Radikal anion sollte sich das zusätzliche ungepaarte Elektron vor allem im Bereich (SCS) aufhalten.

Das ESR-Spektrum des Radikal anions von Thiapyran- α -thion (Abb. 1a) zeigt für die 4 nichtäquivalenten Wasserstoffatome erwartungsgemäß 16 Linien gleicher Intensität und kann – abgesehen von der durch das tiefgekühlte Lösungsmittelgemisch bewirkten Anisotropie – mit den in Tabelle 1 angegebenen Kopplungskonstanten simuliert werden (Abb. 1b).

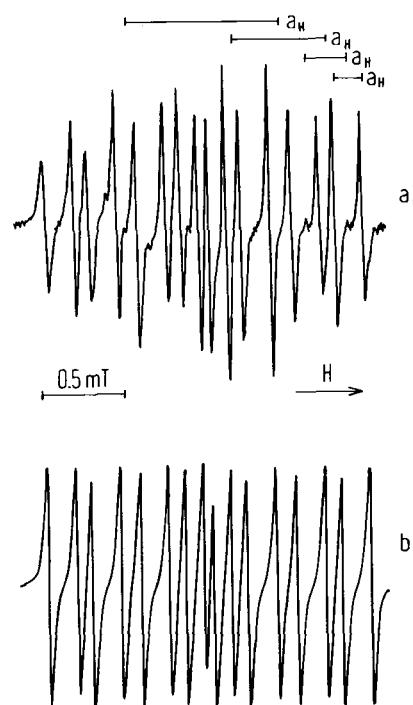


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Thiapyran- α -thion-Radikal anions bei 210 K in Acetonitril/Dimethylformamid (DMF) und b) seine Simulation.

Gemessene und berechnete ESR-Kopplungskonstanten (Tabelle 1) stimmen in Anbetracht des semiempirischen Rechenverfahrens zufriedenstellend überein^[7] und erlauben daher die Zuordnung (Abb. 1). Bemerkenswert ist vor allem die geringe Kopplung im Isotri thion-Radikal anion, die nach der McConnell-Beziehung $a_{\pi,\mu} = |Q|p_{\pi,\mu}$ einer nur geringen Spinpopulation $p_{\pi,\mu}$ an den Ethylen-Kohlenstoffatomen μ entspricht. Auch die INDO-Open-Shell-Gesamtladungen