

Radikalionen, XXXIII^{1–3)}

Oxidation und Reduktion methylthio-substituierter Naphthaline – ein Vergleich von Molekülzuständen

Hans Bock* und Georg Brähler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 27. Dezember 1978

Bis(methylthio)naphthaline gehören zu den wenigen Molekülen M, die sich sowohl zu Radikal-kationen $M^{\bullet+}$ oxidieren als auch zu Radikal-anionen $M^{\bullet-}$ reduzieren lassen. Für die untersuchten 1,4-, 1,5-, 2,6- und 1,8-disubstituierten Derivate ergeben Photoelektronenspektren, daß deren erste π -Ionisierungsenergien relativ zu der des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_8$ um mehr als 0.5 eV absinken. Demgegenüber wird für das unterste unbesetzte Naphthalin- π -Orbital eine vernach-lässigbar geringe Störung durch die H_3CS -Substituenten berechnet. Erwartungsgemäß gleichen die aus den ESR-Spektren der Radikal-anionen entnehmbaren Spinverteilungen der von $C_{10}H_8^{\bullet-}$, während in den Radikal-kationen $(H_3CS)_2C_{10}H_6^{\bullet+}$ eine erhebliche Schwefelbeteiligung gemessen wird.

Radical Ions, XXXIII^{1–3)}

Oxidation and Reduction of Methylthio-substituted Naphthalenes – A Comparison of Molecular States

Bis(methylthio)naphthalenes belong to the few molecules M which may be oxidized to their radical cations $M^{\bullet+}$ as well as reduced to their radical anions $M^{\bullet-}$. For the 1,4-, 1,5-, 2,6-, and 1,8-disubstituted derivatives investigated, photoelectron spectra demonstrate that the first π -ionization energies are lowered by at least 0.5 eV relative to the parent hydrocarbon $C_{10}H_8$. On the contrary, only a negligible perturbation of the lowest unoccupied naphthalene π -orbital by the H_3CS substituents is calculated. Correspondingly, the spin distributions inferred from the ESR spectra of the radical anions resemble that of $C_{10}H_8^{\bullet-}$, whereas in the radical cations $(H_3CS)_2C_{10}H_6^{\bullet+}$ sulfur participates considerably.

Naphthalin-Chalkogenide bilden mit geeigneten Akzeptoren elektrisch leitende Ladungstransfer-Komplexe⁴⁾; erneute⁵⁾ ESR-Untersuchungen an Radikal-kationen wie dem von Naphthalin-1,8-disulfid⁶⁾ dokumentieren das aktuelle Interesse.

Allgemein erniedrigt die Substitution von π -Systemen durch Alkylthio-Gruppen deren erste Ionisierungsenergie so weit, daß sich persistente⁷⁾ Radikal-kationen chemisch erzeugen und ESR-spektroskopisch nachweisen lassen^{8–11)}. Bei manchen Molekülen kann wegen der vergleichsweise geringen Störung des untersten unbesetzten π -Orbitals auch das Radikal-anion derselben Verbindung dargestellt werden^{2, 3, 5a)}, so daß Informationen

über die verschiedenartige Spinverteilung in den Grundzuständen sowohl der positiv als auch der negativ geladenen Radikalionen zugänglich sind¹²⁾.

Effekte von H_3CS -Substituenten auf Sechsring- π -Systeme lassen sich durch „HMO“-Rechnungen mit den photoelektronenspektroskopisch ermittelten Parametern $\alpha_c = -6.15 \text{ eV}$, $\alpha_s = -8.9 \text{ eV}$, $\beta_{cc} = -3.1 \text{ eV}$ und $\beta_{cs} = -1.6 \text{ eV}$ ^{2,13)} zufriedenstellend voraussagen: Für die im folgenden untersuchten Bis(methylthio)naphthaline erhält man die in Abb. 1 zusammengestellten Ergebnisse.

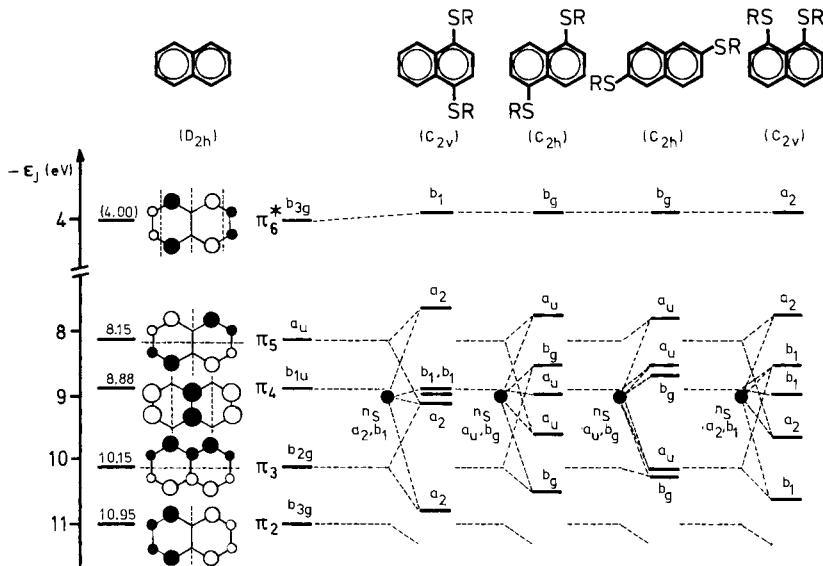


Abb. 1. π -Eigenwerte $-\varepsilon_j^\pi$ (eV) und -Orbitale ($j = 2$ bis 6) für Naphthalin sowie dessen 1,4-, 1,5-, 2,6- und 1,8-Bis(methylthio)-Derivate, berechnet durch Einsetzen von PES-Parametern in ein HMO-Programm²⁾ z. B. für Elektronenpaare $\overline{\pi}_5$ (●)

Wie aus den Eigenwert-Schemata (Abb. 1) ersichtlich, fächern die bindenden Naphthalin- π -Orbitale infolge Zumischung der Schwefelektronenpaare n_s auf, und die jeweils obersten besetzten (π_5) werden dementsprechend angehoben. Das unterste unbesetzte Naphthalin- π -Orbital (π_6^*) bleibt dagegen in den Methylthio-Derivaten erwartungsgemäß nahezu unverändert: nach Störung 2. Ordnung¹⁴⁾ ist die Wechselwirkung zwischen weit auseinanderliegenden Ausgangsorbitalen vernachlässigbar gering. Die einzelnen Eigenwert-Muster (Abb. 1) finden sich bei der Zuordnung der Photoelektronen (PE)- und der Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektren näher erläutert.

Die MO-Voraussagen lauten: Die ersten Ionisierungsenergien der Methylthio-Derivate M werden niedriger als die von Naphthalin liegen, und ihre Elektronenaffinitäten etwa gleichen Betrag aufweisen. Demzufolge sollten ihre Radikalkationen $M^{\bullet+}$ stabiler als $C_{10}H_8^{\bullet+}$ ¹⁵⁾ sein und ihre Radikalanionen $M^{\bullet-}$ etwa $C_{10}H_8^{\bullet-}$ ¹⁵⁾ gleichen. Die nachstehend diskutierten Messungen bestätigen dies und liefern zusätzliche Informationen über die Grundzustände der Species $M^{\bullet+}$ und $M^{\bullet-}$.

A) Ionisation der Neutralmoleküle

Die PE-Spektren der untersuchten Bis(methylthio)naphthaline (Abb. 2) zeigen bereits im niederenergetischen Bereich zahlreiche überlappende Banden. Qualitative Bandenzerlegung und Intensitätsabschätzung liefern die in Tab. 1 aufgelisteten Ionisierungsenergien.

Die Zuordnung der π -Ionisierungen erfolgt nach Koopmans' Theorem¹²⁾ anhand der mit PE-spektroskopischen Parametern berechneten π -Eigenwert-Muster (Abb. 1). Wie

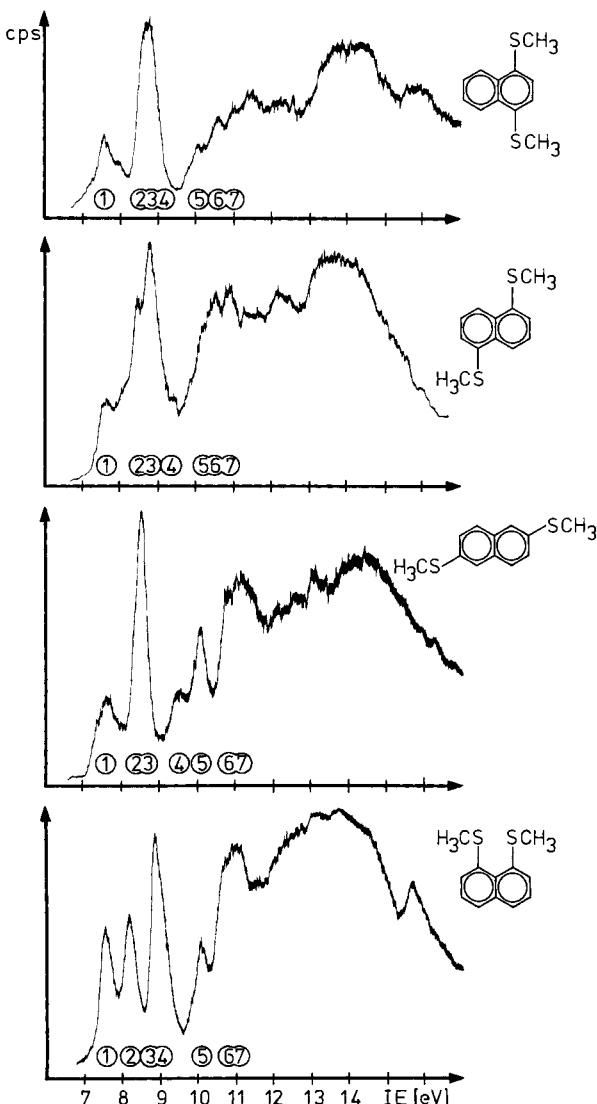


Abb. 2. Helium(I)-PE-Spektren der isomeren 1,4-, 1,5-, 2,6- und 1,8-Bis(methylthio)naphthaline

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_1 bis IE_7 (eV) von Naphthalin¹⁶⁾ und seinen 1,4-, 1,5-, 2,6- und 1,8-Bis(methylthio)-Derivaten

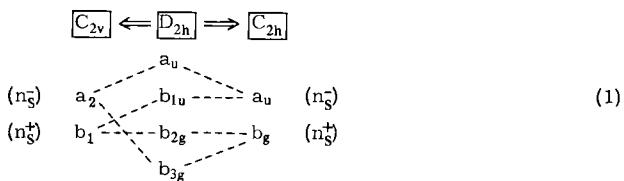
M	1	2	3	4	5	6	7
	8.15	8.88	10.10	10.86	11.00 ^σ	11.35 ^σ	(11.8) ^σ
	7.58	(8.6)	(8.8)	(9.0)	10.1 ^σ	10.6	11.0 ^σ
	7.66	(8.5)	(8.8)	(9.4)	(10.0) ^σ	(10.5)	(10.9) ^σ
	7.59	(8.5)	(8.6)	9.5	(10.0) ^σ	(10.3)	(10.7) ^σ
	7.55 ^S	8.19	(8.8)	(9.2) ^S	10.1	(10.6) ^σ	(11.0) ^σ

() überlappende Banden

σ Wegen Abweichung von den berechneten π -Mustern (Abb. 1) σ-Ionisierungen zugeordnet.S Zugeordnet den $\sigma(n_S^-)$ -Kombinationen des vermutlich verdrillten Moleküls (s. Text).

ersichtlich, sind mindestens die ersten vier Ionisierungsenergien π -Radikalkation-Zuständen zuzuordnen. Der Vergleich (Abb. 1 und 2) suggeriert zugleich, daß z. B. im PE-Spektrum des 1,4-Derivates unter der breiten Bande bei 8.7 eV drei Ionisierungen liegen sollten, während die relativ spitzen Banden vergleichbarer Energie der 1,5-, 2,6- und 1,8-Derivate vermutlich nur zwei Ionisierungen enthalten. Insgesamt resultiert eine zufriedenstellende Korrelation $IE_n / -\epsilon_f^{\pi}$, aus der man z. B. entnimmt, daß alle Isomeren eine niedrige $IE_1 < 7.8$ eV aufweisen oder daß mit Ausnahme des 2,6-Isomeren die 3. Ionisierungsenergie bei ≈ 8.8 eV der zweiten von Naphthalin vergleichbar ist (Tab. 1) – entsprechend der Zuordnung zu π_4 mit Knotenebenen durch die Substitutionszentren 1, 4, 5 und 8 (Abb. 1). Allgemein läßt sich der S-Anteil in den einzelnen π -Radikalkation-Zuständen durch symmetriegerechte Kombination der S-Elektronenpaar-Kombinationen n_S^- und n_S^+ mit den entsprechenden Naphthalin- π -Orbitalen abschätzen, s. (1).

Nach Störung 2. Ordnung steigt die Wechselwirkung mit abnehmender Orbitaldifferenz¹⁴⁾, so daß bei C_{2v} -Derivaten die Kombination $n_S^-(b_1)$ und $n_S^-(\pm \pi(a_2))$ sowie bei



C_{2h} -Derivaten die Kombination $n_s^- (b_g)$ und $n_s^+ \pm \pi (a_u)$ mit kürzestem Abstand zur n_s -Ionisierungsenergie von ≈ 9 eV¹³⁾ jeweils die höchsten Schwefelanteile aufweisen (vgl. Abb. 1).

Im Bereich der höheren π -Ionisierungsenergien treten in den PE-Spektren (Abb. 2) zusätzlich Banden auf, welche von den zufriedenstellend übereinstimmenden π -MO-Schemata (Abb. 1) nicht erfaßt werden, z. B. für das 1,4-Derivat bei ≈ 10.0 eV (Abb. 2 und Tab. 1). Diese PES-Banden lassen sich Ionisierungen in Radikalkationzuständen mit überwiegendem σ_{CS} -Anteil zuordnen, da solche allgemein bei niedrigen Energien liegen – z. B. bei Dialkylsulfiden zwischen 11 und 12 eV¹⁷⁾. Auch in semiempirischen Rechnungen tauchen die obersten besetzten σ_{CS} -Orbitale für Bis(methylthio)naphthaline bereits ab $-\epsilon_j^{\text{INDO}} \approx 11$ eV oder $-\epsilon_j^{\text{CNDO}} \approx 12$ eV auf.

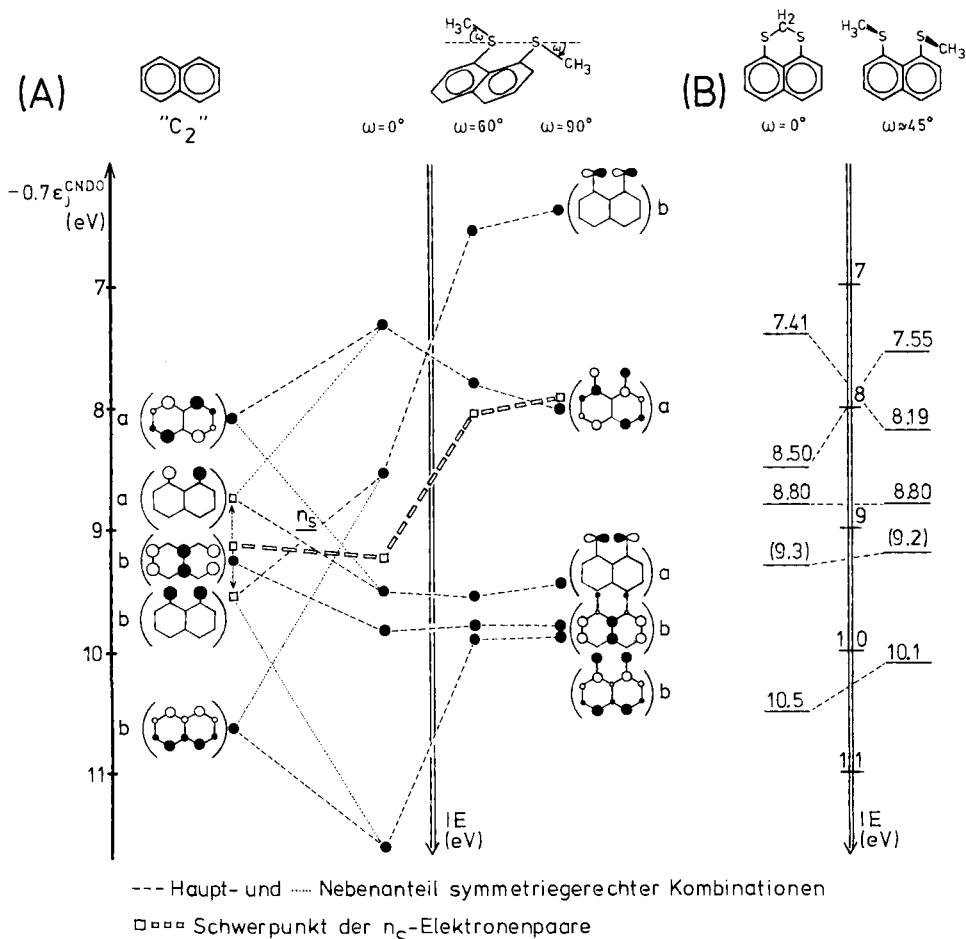


Abb. 3. (A) CNDO-Korrelationsdiagramm für n_s/π -Wechselwirkungen in 1,8-Bis(methylthio)naphthalin als Funktion des Torsionswinkels ω mit Schnitt bei Verdrillung $\omega \approx 30^\circ$ (||). (B) Vergleich mit den vertikalen Ionisierungsenergien IE_n (eV) des methylen-verbrückten¹⁹⁾ sowie des offenkettigen Derivates (s. Text)

Die vorstehende PE-Spektrenzuordnung für die isomeren Bis(methylthio)naphthaline durch Vergleich ihrer Radikalkationszustände (Abb. 1 und 2) setzt Vorzugskonformationen mit planaren CCSC-Molekülgerüsten voraus. Diese Annahme gilt für das 1,8-Derivat nicht mehr, da dann die Interferenzradien der *peri*-ständigen H₃CS-Substituenten beträchtlich überlappen würden¹⁸⁾. Auch Stuart/Briegleb-Kalottenmodelle lassen nur für ein methylen-überbrücktes 1,8-Naphthalin-Derivat¹⁹⁾ (Abb. 3) annähernd kollineare Einstellung der beiden n_s-Elektronenpaare zu. Um die Verdrillungseffekte an einem MO-Modell studieren zu können, wurde ein CNDO-Korrelationsdiagramm in Funktion des Torsionswinkels ω (CC – SC) berechnet (Abb. 3).

Das Korrelationsdiagramm für Naphthalin und 1,8-Bis(methylthio)naphthalin, dessen Eigenwerte $-\epsilon_f^{\text{CNDO}}$ mit einem Faktor 0.7 bestmöglich an die experimentellen Ionisierungsenergien angepaßt wurde, zeigt:

1. Für erzwungene Planarität von 1,8-Bis(methylthio)naphthalin ($\omega = 0^\circ$) erkennt man deutlich die durch symmetriegerechte Linearkombinationen gemäß (1) beschreibbaren n_s/π-Wechselwirkungen (Abb. 3). Der Schwerpunkt der n_s-Elektronenpaare bleibt angenähert erhalten, d. h. alle wesentlichen Störungen 2. Ordnung sind erfaßt worden.

2. Verdrillung bis $\omega = 60^\circ$, welche nach $\beta(\cos\omega) = 0.5 \beta$ der halben möglichen Störung¹⁴⁾ entspricht, bringt tiefgreifende Änderungen mit sich. Die Sequenz der beiden ersten Molekülorbitale kehrt sich um; es resultieren nach konrotatorischer Einebnung weitgehend entmischt die (n_s⁻)σ-Kombination und das b-Naphthalinorbital; der n_s-Schwerpunkt wird infolge der stärkeren (n_s/n_s)_o-Wechselwirkung erheblich angehoben (Abb. 3). Gleichzeitig wird auch die (n_s/π)b-Wechselwirkung reduziert und das π_s(b)-Orbital durch antibindende Zumischung der zweiten n_s-Elektronenpaare angehoben.

3. Die restliche Verdrillung bis $\omega = 90^\circ$, entsprechend $\beta(\cos\omega) = 0$, d. h. völlig aufgehobener n_s/π-Mischung, bewirkt nur noch graduelle Verschiebungen.

Die Verwendbarkeit des semiempirischen Korrelationsdiagramms zur Interpretation der PE-Spektren¹²⁾ läßt sich testen (Abb. 3: B): Ein Schnitt bei $\omega = 0^\circ$ entspricht in etwa dem Ionisationsmuster des methylen-verbrückten Derivates¹⁹⁾; ein solcher bei $\omega \approx 45^\circ$ (Abb. 3: B) 1,8-Bis(methylthio)naphthalin. Deutlich wird die Umkehr von Grund- und 1. angeregtem Zustand der Radikalkationen. Von den weiteren angeregten Zuständen M^{•+} zeigt erwartungsgemäß erst der fünfte, $\tilde{D}(^2B)$, eine Absenkung seiner Energie. Hingewiesen sei darauf, daß die π-Ionisierungsenergien IE₂, IE₃ und IE₄ – wie nach dem Korrelationsdiagramm (Abb. 3: A) zu erwarten – mit den Naphthalin-π-Ionisierungen IE₁, IE₂ und IE₃ numerisch übereinstimmen (Tab. 1).

Zusammenfassend ergibt die Auswertung der PE-Spektren: Zweifache H₃CS-Substitution von Naphthalin erniedrigt dessen erste Ionisierungsenergie um 0.5 bis 0.6 eV (Tab. 1). Das 1,8-Derivat sollte nach seinem Ionisationsmuster bei Raumtemperatur in der Gasphase eine Vorzugskonformation aufweisen, in der die *peri*-Substituenten konrotatorisch um $\approx 45^\circ$ aus der Molekülebene herausgedreht sind.

B) Oxidation zu Radikalkationen

1,4- und 2,6-Bis(methylthio)naphthaline können mit AlCl₃ in Nitromethan zu stabilen Radikalkationen oxidiert werden²⁰⁾. Dagegen entstehen aus den 1,5- und den 1,8-Derivaten trotz ihrer vergleichbar niedrigen 1. Ionisierungsenergien (Tab. 1) weder mit AlCl₃/

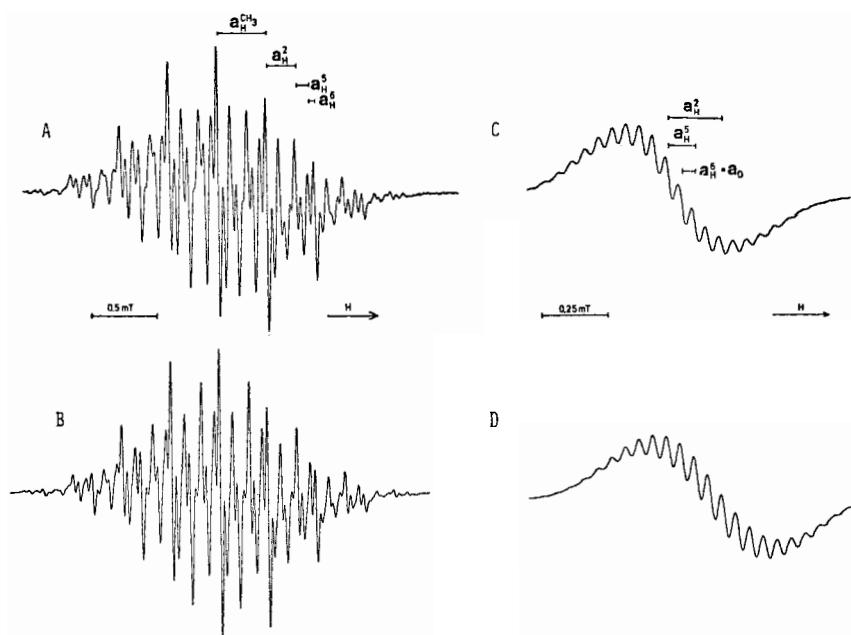


Abb. 4. ESR-Spektren der Radikalkationen von 1,4-Bis(methylthio)naphthalin (A) und von 1,4-Bis(trideuteriomethylthio)naphthalin (C) bei 270 K sowie ihre Simulationen (B und D)

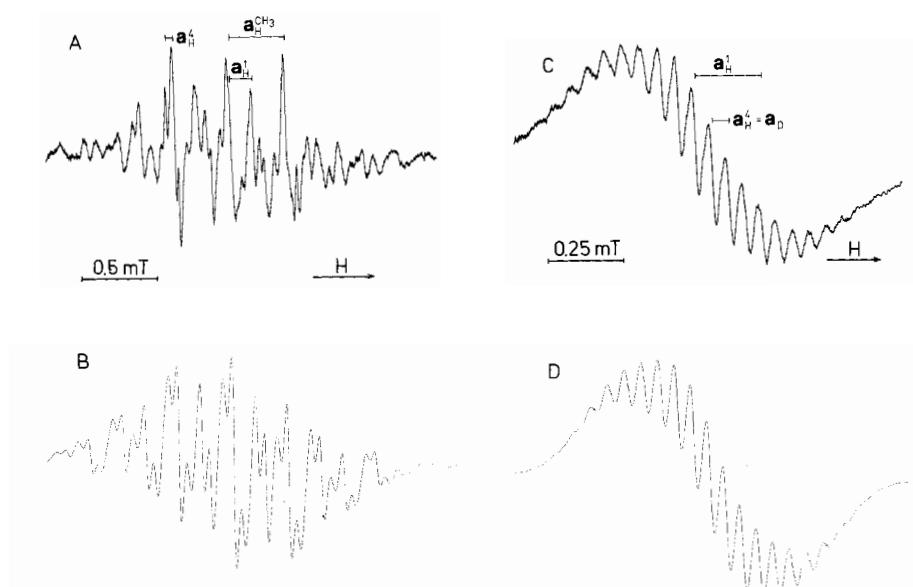


Abb. 5. ESR-Spektren der Radikalkationen von 2,6-Bis(methylthio)naphthalin (A) und von 2,6-Bis(trideuteriomethylthio)naphthalin (C) bei 270 K sowie ihre Simulationen (B und D)

H_3CNO_2 , H_2SO_4 , $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ noch mit $\text{NOBF}_4/\text{H}_2\text{CCl}_2$ bei Temperaturen bis 180 K persistente⁷⁾, ESR-spektroskopisch nachweisbare Radikalkationen.

Die registrierten ESR-Spektren (Abb. 4 und 5: A) sind nicht vollständig aufgelöst; um die Zuordnung zu stützen, wurden daher auch die deuteriomethylierten Derivate hergestellt (Exp. Teil) und zu Radikalkationen oxidiert (Abb. 4 und 5: C). In ihren ESR-Spektren nehmen wegen des größeren Kernspins $I_D = 1$ die Linienanzahlen zu und wegen des kleineren Kernmomentes die Kopplungskonstanten $a_D = 0.1618 a_H$ ab.

Die ESR-Spektren der erzeugten Radikalkationen können meist zufriedenstellend simuliert werden (Abb. 4 und 5: B, D); hinzuweisen ist jedoch auf die Anisotropie der experimentellen Spektren, die nicht wiedergegeben wird. Die so gewonnenen Kopplungskonstanten sind in Tab. 2 aufgelistet. Wie ersichtlich, werden die ESR-Spektren der undeuterierten Radikalkationen (Abb. 4 und 5: A) von großen Methylprotonen-Kopplungen beherrscht. Die weitere Zuordnung ergibt Triplets der jeweils äquivalenten Ringprotonen: für das 1,4-Derivat erkennt man drei, während für das 2,6-Derivat die kleinste der Ringprotonen-Kopplungen nicht mehr aufgelöst wird. Demgegenüber zeigen die ESR-Spektren der deuterierten Verbindungen (Abb. 4 und 5: C) – bedingt durch die kleineren Deuterium-Kopplungen, deren größere Linienzahlen sowie deren relativ große Linienbreiten – zahlreiche überlappende Signale und sind daher insgesamt wenig ausgeprägt.

Die Radikalkationen weisen g -Faktoren auf (Tab. 2), die weit über dem des freien Elektrons $g = 2.00232^{15)}$ liegen. Ursache sind häufig Spin-Bahn-Kopplungsanteile schwerer Elemente¹⁵⁾. Die großen g -Faktoren entsprechen dann großen Spinpopulationen an den Schwefel-Zentren (vgl. Diskussion D).

C) Reduktion zu Radikalationen

Alle hier untersuchten Bis(methylthio)naphthaline (Tab. 2) können bei Temperaturen < 200 K elektrolytisch reduziert werden (vgl. Exp. Teil). Die erzeugten Radikalationen sind jedoch bei höheren Temperaturen instabil: so verschwindet bereits bei 200 K das ESR-Signal innerhalb von ≈ 10 s nach Abschalten der Elektrolysespannung. Da die Reduktion an einer festen Kathode stattfindet und das Lösungsmittel aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$ bei so tiefen Temperaturen bereits sehr viskos ist, ließ sich nicht immer die etwa achtminütige Radikalation-Stationärkonzentration einstellen, die zur Spektrenregistrierung mit korrektem Intensitätsverhältnis notwendig ist. Die ESR-Spektren der Bis(methylthio)naphthalin-Radikalationen werden in den Abbildungen 6, 7 und 8 zusammen mit ihren Simulationen vorgestellt; als Beispiel für Deuteriomethyl-Substitution ist das ESR-Spektrum des 1,4-Derivates gewählt worden (Abb. 6: C, D).

Das ESR-Spektrum des 1,4-deuteriomethylierten Radikalions stimmt mit Ausnahme der kleinsten Kopplung $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ mit dem des undeuterierten Derivates überein (Abb. 6: A, C). In allen Radikalation-ESR-Spektren kann man jeweils die drei Triplets der Ringprotonen deutlich erkennen (Abb. 6, 7 und 8 C); lediglich im 2,6-Derivat sind die beiden größeren Kopplungskonstanten $a_{\text{H}(1)} \approx a_{\text{H}(4)}$ entartet. Die relativ kleinen Methylprotonen-Kopplungen $a_{\text{H}}^{\text{SCH}_3}$ sind im 2,6- und im 1,8-Derivat nicht aufgelöst und wurden in den Simulationen mit 0.04 und 0.07 mT berücksichtigt. Im Gegensatz zu den Radikalkationen (Abschnitt B) besitzen alle Radikalationen g -Faktoren ≈ 2.0026 (Tab. 2) nahe dem Wert für das freie Elektron $g = 2.00232^{15)}$. Kleine Kopplungen $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ und „normale“

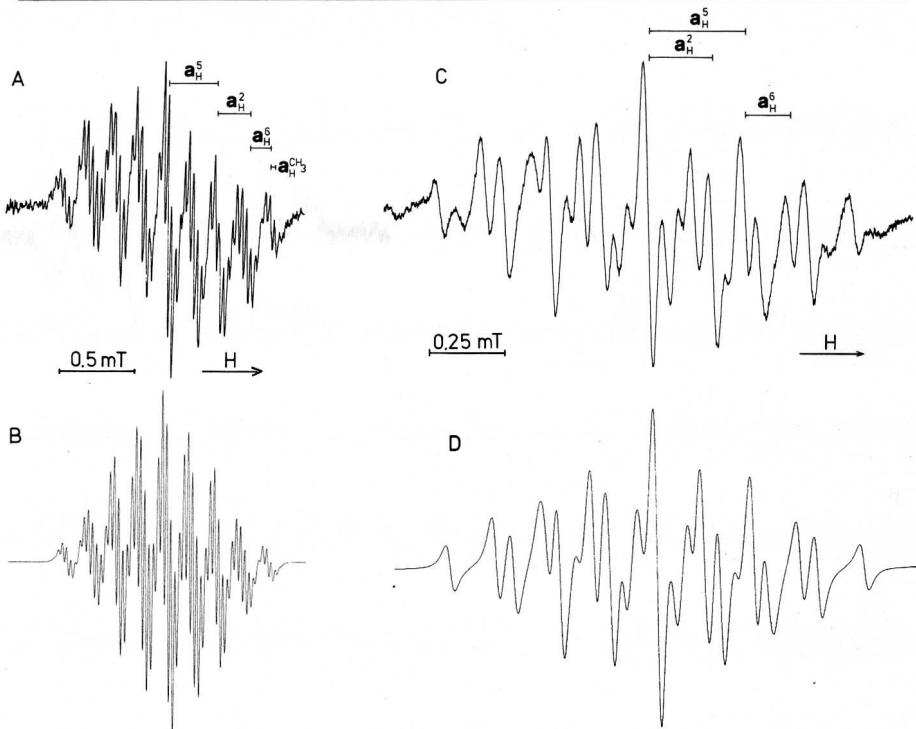


Abb. 6. ESR-Spektren der Radikalionen von 1,4-Bis(methylthio)naphthalin (A) und von 1,4-Bis(trideuteriomethylthio)naphthalin (C) bei 200 K sowie ihre Simulationen (B und D)

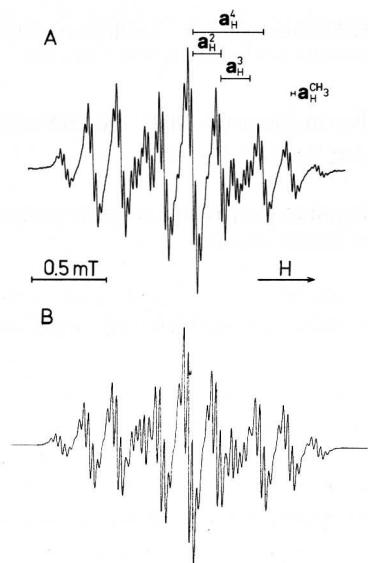


Abb. 7. ESR-Spektrum des Radikalions von 1,5-Bis(methylthio)naphthalin bei 200 K (A) und seine Simulation (B)

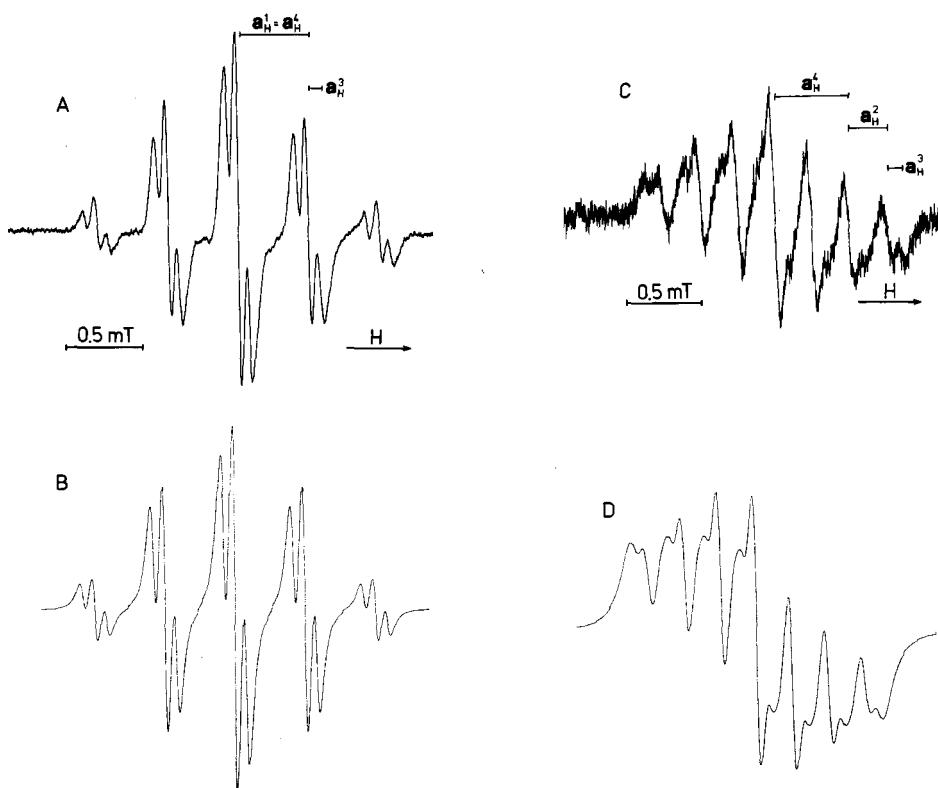


Abb. 8. ESR-Spektren der Radikal-anionen von 2,6-Bis(methylthio)naphthalin (A) und von 1,8-Bis(methylthio)naphthalin (C) bei 200 K sowie ihre Simulationen (B und D)

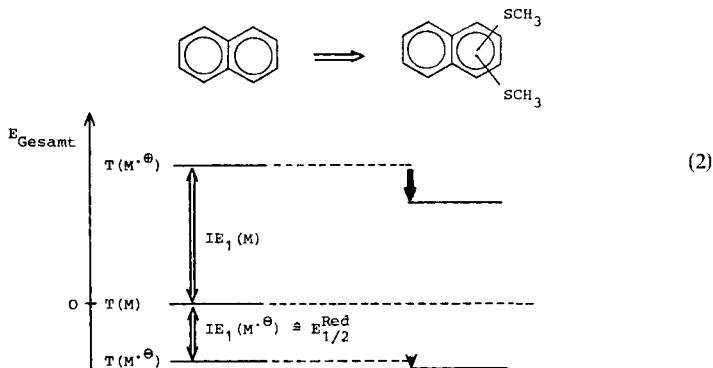
g-Faktoren suggerieren übereinstimmend, daß die Schwefel-Spinpopulationen viel geringer sein müssen als in den Radikalkationen.

D) Vergleich der Grundzustände positiv und negativ geladener Bis(methylthio)naphthalin-Radikalionen

Für die Radikalionen von Naphthalin^{15, 21)} und seiner zweifach H₃CS-substituierten Derivate sind die *g*-Faktoren sowie experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten in Tab. 2 zusammengestellt.

Eingangs wurden mit Zustandsparametern berechnete Ionisationsmuster vorgestellt (Abb. 1), später diente ein Orbital-Korrelationsdiagramm *via* Koopmans' Theorem¹⁷⁾ IE_n¹ = -ε_f^{SCF} dazu, die Verdrillung der *peri*-ständigen Substituenten in 1,8-Bis(methylthio)naphthalin zu verstehen. In der Sprache der MO-Theorie lautet die Diagnose z. B. für das 1,4-Derivat wie folgt: „Störung des Naphthalin-π-Systems in 1,4-Stellung durch RS-Substituenten hebt infolge antibindender Zumischung von $n_s^-(a_2)$ -Anteilen das oberste besetzte Orbital $\pi_7(a_2)$ an, während das unterste unbesetzte Orbital $\pi_8(b_1)$ wegen seines großen Abstandes weitgehend unverändert liegen bleibt.“

Anwendbarkeit von MO-Modellen setzt allgemein voraus^{1,2)}, daß einander äquivalente Zustände chemisch verwandter Verbindungen verglichen werden; hier die Grundzustände von Radikalkationen $T(M^{+})$ und von Radikal-anionen $T(M^{-})$, erzeugt durch Redoxreaktionen aus den Neutralmolekülen M , Naphthalin und seinen bis(methylthio)-substituierten Derivaten, siehe (2).



Von den dimensionsbehafteten Zustandsgrößen – Energiedifferenzen ΔE_{Gesamt} und Ladungsverteilung Q – muß ΔE_{Gesamt} auf die entsprechenden Zustandsdifferenzen von Naphthalin $\Gamma(M^{+}) - \Gamma(M)$ oder $\Gamma(M^{-})$ bezogen werden, während sich z. B. die Spinpopulationen unmittelbar mit dem Standard $\Gamma(C_{10}H_8^{+})$ oder $\Gamma(C_{10}H_8^{-})$ vergleichen lassen. Hierbei ergänzen sich PE- und ESR-spektroskopische Informationen (Tab. 1 und 2) vorzüglich:

Ionisierungsenergien (Tab. 1): Der Radikalkation-Grundzustand $\Gamma(M^{+})$ wird durch Donatorsubstituenten $-SCH_3$, die einen Teil der M^{+} -Ladung übernehmen können, relativ zu dem von Naphthalin stabilisiert.

Halbstufen-Redoxpotentiale: Für 1,8-Bis(methylthio)naphthalin sind sowohl $E_{1/2}^{\text{Red}}$ wie $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ Literatur-bekannt⁵⁾. Der Vergleich der Zustandsdifferenzen (2) an diesem Beispiel ergibt (s. (3)), daß auch in Acetonitril-Lösung⁵⁾ der Radikalkation-Grundzustand $\Gamma(M^{+})$ durch RS-Substituenten beträchtlich stabilisiert wird. Der Radikal-anion-Grundzustand $\Gamma(M^{-})$ erfährt eine geringere Stabilisierung. Berücksichtigt man, daß sich mit der Elektronenanzahl meist auch die Struktur ändert^{2,2)}, so bleibt keine nennenswerte Akzeptorwirkung der Methylthio-Substituenten übrig: die M^{-} -Ladung wird überwiegend im Naphthalinsystem delokalisiert.

			$ \Delta $
$E_{1/2}^{\text{Red}}$ ⁵⁾	-2.50 V	-2.22 V	0.28 V
$E_{1/2}^{\text{Ox}}$ ⁵⁾	+1.54 V	+1.09 V	0.46 V

(3)

g-Faktoren (Tab. 2): Für die Radikalkation-Grundzustände $\Gamma(M^{+})$ der 1,4- und 2,6-Bis(methylthio)naphthaline werden Beträge weit über dem des freien Elektrons $g_e = 2.00232$ gemessen, während die *g*-Faktoren für das Naphthalin-Radikalkation sowie für

alle untersuchten Radikal-anionen vergleichbar sind. Da unterschiedliche *g*-Faktoren durch Zumischung angeregter Zustände über Spin-Bahn-Kopplung interpretiert werden können¹⁵⁾, zeigen vergrößerte *g*-Faktoren die Beteiligung schwerer Elemente mit größerer Spin-Bahn-Kopplungskonstante ($\lambda_S = 0.05 \text{ eV}$ ²³⁾) in den entsprechenden Radikalkation-Zuständen an.

Tab. 2. ESR-Daten für die Radikalionen von Naphthalin^{15,21)} und seinen 1,4-, 1,5-, 1,8- und 2,6-Bis(methylthio)-Derivaten: *g*-Faktoren, ESR-Kopplungskonstanten $a_{H(\mu)}^{\text{exp.}} (\text{mT})$ sowie nach dem INDO open shell-Verfahren berechnete Kopplungskonstanten $a_{H(\mu)}^{\text{INDO}} (\text{mT})$ ^{a)}

M	μ	$M^{\cdot+}$			$M^{\cdot-}$		
		<i>g</i> -Faktor	$a_{H(\mu)}^{\text{exp.}} (\text{mT})$	$a_{H(\mu)}^{\text{INDO}} (\text{mT})$	<i>g</i> -Faktor	$a_{H(\mu)}^{\text{exp.}} (\text{mT})$	$a_{H(\mu)}^{\text{INDO}} (\text{mT})$
	1		0.554	0.495		0.495	0.495
	2	2.0025	0.206	0.095	2.0025	0.183	0.095
	2		0.230	0.130		0.211	0.077
	5		0.095	0.075		0.319	0.280
	6	2.0074	0.048	0.018	2.0025	0.150	0.061
	CH ₃		0.369	0.146		0.021	0.011
	2			0.176		0.185	0.095
	3			0.010		0.180	0.056
	4	(b)		0.262	2.0028	0.480	0.514
	CH ₃			0.223		0.030	0.008
	1		0.220	0.178		0.46	0.527
	3		< 0.04	0.047		0.071	0.078
	4	2.0068	0.059	0.074	2.0026	0.46	0.520
	CH ₃		0.371	0.238		< 0.02	0.002
	2			0.265		0.25	0.092
	3			0.085	2.0027	0.09	0.086
	4	(b)		0.230		0.49	0.477
	CH ₃			0.338		< 0.06	0.022

^{a)} Vgl. Lit.²⁰⁾. — ^{b)} Kein Radikalkation ESR-spektroskopisch nachweisbar.

ESR-Linienbreiten: Die größere Spin-Bahn-Kopplung des schwereren Elementes Schwefel in den Radikalkation-Grundzuständen hat noch eine weitere Konsequenz: Die Spin-Gitter-Relaxation erfolgt in den spin-angeregten Radikalkationen schneller, die Lebensdauer der angeregten Zustände nimmt ab, und die hierdurch zunehmende Energieunschärfe ist als vergrößerte Linienbreite meßbar¹⁵⁾. Ein Vergleich der ESR-Spektren von Radikal-anion und Radikalkation des 1,4-Bis(methylthio)naphthalins, die keine zufällig entarteten Kopplungen aufweisen, zeigt deutlich die zu erwartende Linienverbreiterung (Abb. 4: A, und Abb. 6: A).

ESR-Kopplungskonstanten (Tab. 2): Relativ zu Naphthalin^{15,21)} findet man in den Radikalkation-Grundständen $\Gamma(M^{\cdot+})$ für die Ringprotonen an gleichen Zentren μ meist stark erniedrigte Meßwerte $a_{H(\mu)}^{\text{exp.}}$; dagegen in den Radikal-anion-Grundzuständen $\Gamma(M^{\cdot-})$ meist frappante Übereinstimmung: Dementsprechend zeigen die in 1-, 4-, 5- und 8-Stellungen substituierten Derivate stets eine große und zwei kleinere Kopplungen; das

2,6-Derivat umgekehrt zwei große und eine kleine. Beim 1,5-Derivat tritt sogar annähernd numerische Übereinstimmung auf (Tab. 2). Der beträchtliche Anteil des Schwefels am Radikalkation-Grundzustand $\Gamma(M^{+}\oplus)$ wird besonders eindrücklich durch die Kopplungskonstanten der *S*-Methylwasserstoffe $a_{H(\mu)}^{SCH_3}$ dokumentiert, die etwa 10mal so groß wie in den betreffenden Radikal anion-Grundzuständen sind (Tab. 2).

Die nach dem INDO open shell-Versfahren (vgl. Exp. Teil) berechneten Kopplungskonstanten $a_{H(\mu)}^{INDO}$ weichen zwar numerisch mehr oder weniger stark von den experimentell bestimmten ab, geben deren relative Reihenfolge jedoch jeweils korrekt wieder. Für die nicht herstellbaren Radikalkationen der 1,5- und 1,8-Derivate kann so wenigstens näherungsweise eine Spinverteilung abgeschätzt werden (Tab. 2).

Spinpopulationen: Aus den Kopplungskonstanten kann die Verteilung des Elektronen-spins in den einzelnen Radikalion-Grundzuständen wie folgt angenähert werden: Für Ringprotonen an π -Systemen gilt die McConnell-Beziehung^{15, 23)} (4),

$$a_{H(\mu)}^{(\pi)} = \dagger Q_{CH} | \rho_{C}^{\pi} \quad (4)$$

nach der Kopplungskonstanten $a_{H(\mu)}^{(\pi)}$ und π -Spinpopulationen ρ_{C}^{π} der substituierten Zentren einander direkt proportional sind. Die Proportionalitätsfaktoren Q_{CH} werden aus den Naphthalin-Radikalionen übernommen:

$$Q_{CH}^{\oplus} = -3.02 \text{ mT} \quad \text{und} \quad Q_{CH}^{\ominus} = -2.69 \text{ mT} \quad (5)$$

für die Methylprotonen-Kopplung wird analog verwendet:

$$a_{H(\mu)}^{SCH_3} = |Q_{S-CH_3}| \rho_{S}^{\pi} \quad \text{mit} \quad |Q_{S-CH_3}^{\oplus}| = 1.5 \text{ mT} \quad (6)$$

Im Rahmen der einfachen MO-Theorie können die so gewonnenen Spindichten ρ_{μ}^{π} mit den Koeffizientenquadraten $c_{j\mu}^2$ der einfach besetzten Orbitale $\psi_j = \sum_j c_{j\mu} \Phi_{\mu}$ korreliert werden:

$$\rho_{\mu}^{\pi} = c_{j\mu}^2 ; \quad \sum_{\mu} c_{j\mu}^2 = 1 \quad (7)$$

Hierbei erlaubt die Normalitätsbedingung (7), über Differenzbildung auch solche π -Spinpopulationen anzunähern, die nicht direkt nach (4) oder (6) zugänglich sind. Unter der Annahme, daß in der Ebene durch die Kohlenstoff-Zentren 9 und 10 des Naphthalingerüstes die Spinpopulation vernachlässigbar klein ist, erhält man die Spinverteilung in den Radikalion-Grundzuständen von Naphthalin und seinen hier untersuchten Bis-(methylthio)-Derivaten (Abb. 9).

Wie ersichtlich, wird die infolge Alternanz^{12, 14)} gleichartige Spinverteilung in den Grundzuständen von Naphthalin-Radikal anion und -Radikalkation, welche durch die Kopplungskonstanten $a_{H(\mu)}^{+ \oplus} \approx a_{H(\mu)}^{+ \ominus}$ (Tab. 2) dokumentiert ist, bei Methylthio-Substitution aufgehoben. Während innerhalb der Radikal anionen die relativ geringe Störung (3) noch einen gemeinsamen Grundtyp erkennen läßt, überwiegen in den Radikalkationen individuelle Störungsmuster: Die Hauptspindichte befindet sich stets am Schwefel, nennenswerte weitere Anteile bei 1,4-Substitution in einem Ring; bei 2,6-Substitution

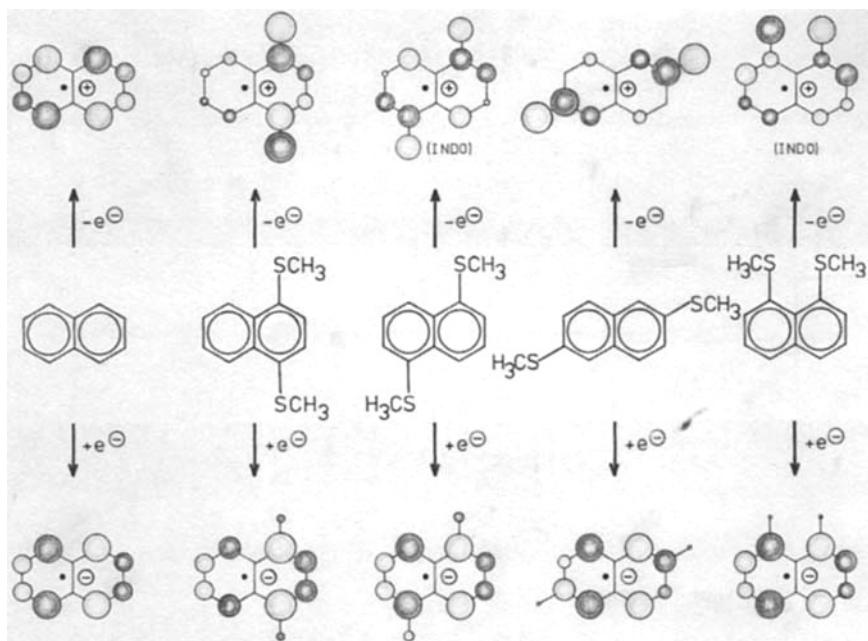


Abb. 9. Aus ESR-Kopplungskonstanten abgeleitete Spinpopulationen in den Radikalion-Grundzuständen $T(M^{\bullet+})$ und $T(M^{\bullet-})$ von Naphthalin und einigen methylthio-substituierten Derivaten; ergänzt (in Klammern) durch INDO open shell-Werte. Die unterschiedliche Tönung soll einen Vergleich mit den Orbitalbildern (Abb. 1) ermöglichen

– vergleiche die berechneten Werte für die 1,5- und 1,8-Derivate – in beiden Ringen, jedoch überwiegend nahe den Substitutionszentren.

Der anhand von PES- und ESR-Meßwerten geführte Zustandsvergleich für die Radikal-anionen von Naphthalin und seinen Methylthio-Derivaten demonstriert die verschiedenartige Störung der chemischen Individuen M , $M^{\bullet+}$ und $M^{\bullet-}$ im jeweiligen Grundzustand bei identischer Substitution. Das zugrunde liegende Prinzip, die Radikalkationen von anion-bildenden π -Systemen durch Donor-Substituenten an geeigneten Zentren zu stabilisieren^{2,3)}, illustriert nicht nur die Nützlichkeit qualitativer π -MO-Modelle, sondern ist auf zahlreiche weitere Verbindungen ausdehnbar^{2,3)}.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir der Hoechst AG, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Bis(methylthio)naphthaline erfolgte in drei Reaktionsschritten:

Chlorierung sulfonsaurer Salze zu Sulfonylchloriden²⁴⁾.

Reduktion der Sulfonylchloride zu Thiolen mit Zn/HCl ²⁵⁾ oder P_{rot}/I_2 ²⁶⁾.

Methylierung oder Deuteriomethylierung der Thiole mit Dimethylsulfat oder Perdeuterio-dimethylsulfat²⁷⁾.

Hierzu bewährten sich als allgemeine Arbeitsvorschriften:

Zur *Chlorierung der sulfonsauren Salze* wird das Salz der jeweiligen Sulfonsäure bei 0.01 mbar und 430 K getrocknet, mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid versetzt, gut vermischt und auf 430 K erhitzt. Nach 3 h wird mit Benzol versetzt und abfiltriert. Das Lösungsmittel und das gebildete Phosphorylchlorid werden bei 10 mbar abgezogen.

Zur *Reduktion der Sulfonylchloride* dienten folgende Methoden:

A. Die Lösung von rotem Phosphor und Iod in Eisessig wird zum Sieden erhitzt. Das Sulfonylchlorid gibt man durch einen Kühler in kleinen Portionen unter Rühren zu. Nach 2 h Rückflußkochen wird das Thiol durch Wasserdampfdestillation abgetrennt.

B. Zink und Salzsäure: In gekühlter konz. Salzsäure ($D = 1.16$) wird das Sulfonylchlorid vorgelegt und unter Rühren langsam Zink zugegeben. Eiskühlung sorgt dafür, daß die Temperatur 283 K nicht übersteigt. Nach 10 h Rühren ohne Kühlung läßt sich das Thiol durch Wasserdampfdestillation abtrennen.

Zur *Methylierung oder Deuteriomethylierung* löst man das Thiol in 2 N KOH, tropft die äquivalente Menge Dimethylsulfat oder Hexadeuteriodimethylsulfat innerhalb von etwa 10 min zu und kocht 1 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, der Ether abgezogen, erneut mit wenig Ether aufgenommen und mit etwas Methanol versetzt. Die Kristalle werden abgesaugt.

Tab. 3. Darstellungsmethoden, Gesamtausbeuten und analytische Daten der untersuchten Bis(methylthio)naphthaline ($\delta_{TMS} = 0$)

Naphthalin, substituiert in den Stellungen	Ausgangs- verb.	Reduk- tion	Ausb. (%)	Schmp. (K)	NMR (δ)
1,4	Sulfonat	B	27	368–370	s 2.1 m 8.1
1,5	Sulfonyl- chlorid	A	26	416–418	s 2.9 m 8.1
2,6	Sulfonyl- chlorid	A B	1.8 0.0	396–399	s 2.7 m 7.5
1,8	Sulfonyl- chlorid	B B	30	354–356	s 2.5 m 7.9

PE-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin Elmer PS 16 mit beheiztem Einlaßsystem registriert und jeweils mit Xenon ($^2P_{3/2} = 12.13$ eV) und Argon ($^2P_{3/2} = 15.76$ eV) geeicht. Die Halbwertsbreite der Eichpeaks betrug 30 meV.

Zur *Erzeugung von Radikalkationen* wurde meist mit Nitromethan/ $AlCl_3$ oxidiert. Hierzu legt man 10 mg $AlCl_3$ mit 3 mg Substanz in einem Glasrörchen vor und evakuiert. Nach Einkondensieren von Nitromethan, das über CaH_2 aufbewahrt wurde, schmilzt man ab. Alle untersuchten Radikalkationen sind bei Raumtemperatur beständig. Zur Oxidation wird die Substanz in einer unten abgeschmolzenen Pasteur-Pipette vorgelegt und mit H_2SO_4 ($d = 1.84$) versetzt.

Die *Erzeugung der Radikalanionen* gelang nur durch kathodische Reduktion. Da die Cavity des ESR-Spektrometers bei eingebautem Tieftemperatur-System sehr eng wird, war Neukonstruktion einer Elektrolysezelle erforderlich²⁸⁾. Diese besteht aus einem AR-Glasrohr mit Innen-durchmesser $\varnothing \approx 1$ mm, das mit einem Aufsatz zum Beschicken unter Stickstoff versehen ist, und das unten eine etwa 3 mm lange Pt-Kathode eingeschmolzen enthält. In den Elektrolyten ragt von oben ein Pt-Draht als Anode hinein. Zur Erzeugung von Radikalanionen werden 2 mg Sub-

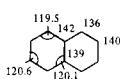
stanz vorgelegt. DMF/Acetonitril (1:1; jeweils über Molekularsieb 4 Å getrocknet) mit 0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ als Leitsalz wird zugefügt und die Spannung bis zum Erscheinen des ESR-Signals erhöht.

Die *ESR-Spektren* registrierte ein Varian E 9 mit Tieftemperatur-Teil E 257 (Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke, 100 kHz Feldmodulation). Die Eichung des Feldvorschubs und die Bestimmung der *g*-Faktoren erfolgten in einer Doppelcavity, bezogen auf das Perylen-Radikal anion ($a_{\text{H}} = 0.04503$ mT, $a_{\text{H}} = 0.30473$ mT und $a_{\text{H}} = 0.34934$ mT, $g = 2.002656$ ²⁹⁾).

Die *Computersimulationen* der ESR-Spektren sind mit dem Programm ESPLLOT³⁰⁾ auf der Univac 1108-Anlage des Hochschulrechenzentrums Frankfurt berechnet worden, zum Zeichnen diente ein Calcomp-Plotter 763.

Die *CNDO-* sowie die *INDO closed shell- und INDO open shell-Rechnungen* wurden mit einem von Dr. A. Semkow (Universität Frankfurt) modifizierten Programm an der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt durchgeführt.

Als Struktur-Parameter wurden angenommen³¹⁾



$$\begin{array}{lll} d_{\text{C}\pi_{\text{S}}} = 175 \text{ pm} & \text{CSC} = 105^\circ \\ d_{\text{SC}} = 185 \text{ pm} & \text{HCH} = 109.5^\circ \\ d_{\text{CH}} = 109 \text{ pm} & \end{array}$$

In den open shell-Rechnungen wurde die isotrope Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante $Q_{\text{H}} = 53.986$ mT verwendet.

Literatur

- XXXII. Mitteil.: *M. Kira, H. Bock, H. Umino und H. Sakurai*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. Zugleich 87. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften; 86. Mitteil.: *A. Semkow, P. Rosmus, H. Bock und P. Botschwinia*, *Chem. Phys.*, im Druck.
- 2) Teil der Dissertation *G. Brähler*, Univ. Frankfurt 1978.
- 3) Vorläufige Mitteilung: *H. Bock und G. Brähler*, *Angew. Chem.* **89**, 893 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 855 (1977).
- 4) Vgl. den Übersichtsartikel von *J. H. Perlstein*, *Angew. Chem.* **89**, 534 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 519 (1977).
- 5) *A. Zweig und A. K. Hoffmann*, *J. Org. Chem.* **30**, 3997 (1965), sowie *A. Zweig, A. H. Maurer und B. G. Roberts*, *J. Org. Chem.* **32**, 1322 (1967). Vgl. auch *B. I. Stepanov, W. Ya. Rodionov, A. Ya. Zhelkov und V. V. Orlov*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1079, sowie *G. F. Pedulli, P. Vivarelli, P. Dembech, A. Ricci und G. Seconi*, *Int. J. Sulfur Chem.* **8**, 255 (1973).
- 6) *D. J. Sandman, G. P. Ceasar, P. Nielsen, A. J. Epstein und T. J. Holmes*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 202 (1978). Vgl. hierzu *J. Meinwald, D. Dauplaise und F. Wudl*, ebenda **99**, 255 (1977).
- 7) *D. Griller und K. U. Ingold*, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).
- 8) *A. Zweig, W. G. Hodgson, W. H. Jura und D. L. Maricle*, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1821, oder *A. Zweig, H. Maurer und B. G. Roberts*, *J. Org. Chem.* **32**, 1322 (1967).
- 9) *W. F. Forbes und P. D. Sullivan*, *Can. J. Chem.* **46**, 317 (1968).
- 10) *D. H. Geske und M. V. Merritt*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6921 (1969).
- 11) *D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2258 (1971).
- 12) Vgl. *H. Bock*, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977), und zitierte Lit.
- 13) *H. Bock, G. Wagner und J. Kroner*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3713, und *Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972).
- 14) Vgl. z. B. *E. Heilbronner und H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, S. 187 f., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 15) Vgl. z. B. *K. Scheffler und H. B. Stegmann*, *Elektronenspinresonanz* S. 223 und zitierte Lit., Springer, Berlin 1970.

- ¹⁶⁾ *F. Broglie, E. Heilbronner und T. Kobayashi*, Helv. Chim. Acta **55**, 274 (1972). Vgl. auch *F. Broglie und E. Heilbronner*, Theor. Chim. Acta **26**, 289 (1972).
- ¹⁷⁾ *H. Bock und G. Wagner*, Angew. Chem. **84**, 119 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 150 (1972), sowie *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974).
- ¹⁸⁾ Für das PE-Spektrum von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin wird die Verdrillung der *peri*-ständigen Substituenten von *J. P. Maier*, Helv. Chim. Acta **57**, 994 (1974), diskutiert. Röntgenographisch (vgl. zit. Lit.) ist ein Verdrillungswinkel $\omega = 40^\circ$ gemessen worden.
- ¹⁹⁾ *H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald*, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. ²⁾.
- ²⁰⁾ Das 1,4-Bis(methylthio)naphthalin-Radikalkation ist bereits von *J. S. Brinen, A. Zweig und B. Robert*, Chem. Phys. Lett. **3**, 305 (1969), untersucht worden, jedoch ergibt die Simulation des ESR-Spektrums mit den dort aus dem Spektrum abgeleiteten Kopplungskonstanten $a_{\text{H}(1)} = 0.274$ mT, $a_{\text{H}(2)} = 0.235$ mT, $a_{\text{H}}^{\text{SCH}_3} = 0.373$ mT eine schlechtere Übereinstimmung als der Kopplungskonstanten-Satz aus Tab. 2.
- ²¹⁾ *J. P. Colpa und J. R. Bolton*, Mol. Phys. **6**, 273 (1963).
- ²²⁾ Vgl. z. B. *H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth*, Angew. Chem. **90**, 308 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978).
- ²³⁾ *H. M. McConnell*, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1952).
- ²⁴⁾ Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. 9, S. 564, Thieme, Stuttgart 1955.
- ²⁵⁾ S. Lit. ²⁴⁾, S. 32.
- ²⁶⁾ Organikum, S. 607, VEB Berlin 1975.
- ²⁷⁾ S. Lit. ²⁶⁾, S. 222.
- ²⁸⁾ *W. Kaim und H. Bock*, Chem. Ber. **111**, 3843 (1978).
- ²⁹⁾ *J. R. Bolton*, J. Phys. Chem. **71**, 3702 (1967).
- ³⁰⁾ *W. Kaim*, Dissertation, Univ. Frankfurt 1977.
- ³¹⁾ „Interatomic Distances“, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958.

[479/78]