

This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### RADIKALIONEN 66<sup>1,2</sup> THIOPARABANSAURE-DERIVATE: IONISATION ZUM RADIKALKALIKATION UND REDUKTION ZUM RADIKALANION

Bernhard Roth<sup>a</sup>; Hans Bock<sup>a</sup>; Hans Gotthardt<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Frankfurt / Main <sup>b</sup> Lehrstuhl für Organische Chemie der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal

**To cite this Article** Roth, Bernhard , Bock, Hans and Gotthardt, Hans(1985) 'RADIKALIONEN 66<sup>1,2</sup> THIOPARABANSAURE-DERIVATE: IONISATION ZUM RADIKALKALIKATION UND REDUKTION ZUM RADIKALANION', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 1, 109 – 119

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648508073360

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073360>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## RADIKALIONEN 66<sup>1,2</sup> THIOPARABANSÄURE-DERIVATE: IONISATION ZUM RADIKALKATION UND REDUKTION ZUM RADIKALANION

BERNHARD ROTH,<sup>a</sup> HANS BOCK<sup>a</sup> und HANS GOTTHARDT<sup>b</sup>

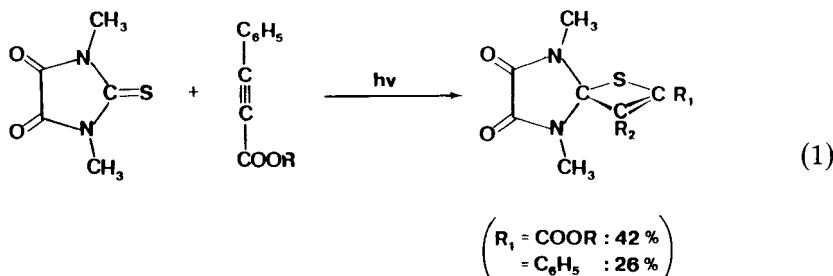
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,<sup>a</sup> Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt / Main 50 und Lehrstuhl für Organische Chemie der Bergischen  
Universität-Gesamthochschule Wuppertal,<sup>b</sup> Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1*

(Received July 23, 1984)

The photochemical charge transfer in thioparabanic acid derivatives, which upon  $n \rightarrow \pi^*$  excitation add regioselectively at the thiocarbonyl group, is reflected in the electron distribution of their radical cation and anion ground states as deduced from the assignment of photoelectron and electron spin resonance spectra based on MNDO calculations.

Der photochemische Ladungstransfer in Thioparabansäure-Derivaten, welche nach  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung regioselektiv an die Thiocarbonyl-Gruppe addieren, spiegelt sich—wie die Zuordnung von Photoelektronen- und Elektronenspinresonanz-Spektren anhand von MNDO-Rechnungen belegt—in der Elektronenverteilung ihrer Radikalkation- und Radikal-anion-Grundzustände wider.

Thiocarbonyl-Derivate, bei denen  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustände oft Energiedifferenzen von über 2 eV aufweisen, können Musterbeispiele für regio- und stereoselektive Additionen sein.<sup>2–4</sup> So wird beispielsweise bei der Thietan-Bildung durch lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloaddition des Xanthions an Alkene eine interessante Wellenlängeabhängigkeit bezüglich des stereochemischen Ablaufs beobachtet, die sich auf die relativ große  $S_2 - S_1$ -Energiedifferenz zurückführen lässt.<sup>4a</sup> In anderen Fällen wie bei der Reaktion von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure mit Phenylpropiolester unter Bestrahlung mit blauem Licht ( $\lambda = 400$  nm) entstehen in über 60% Ausbeute die regioisomeren Spirothiet-Derivate:<sup>4b</sup>



Zur weiteren Klärung des bei  $n \rightarrow \pi^*$  (Singulett → Triplet)-Anregung ablaufenden Ladungstransfers haben wir PE-spektroskopisch die Radikalkationzustände und ESR-spektroskopisch die Radikal-anion-Grundzustände von Thioparabansäure-

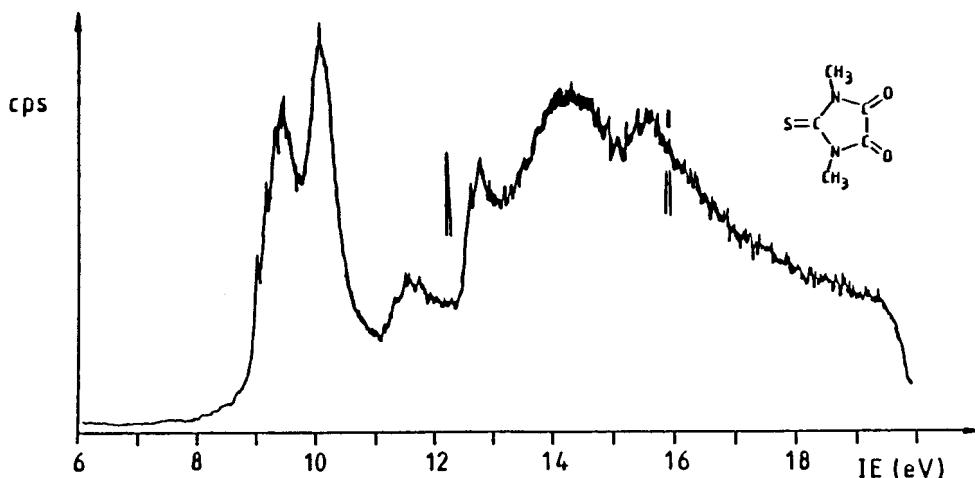


ABBILDUNG 1 He(I)-PE-Spektrum von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure.

Derivaten mit  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  untersucht. Korrelation der Meßergebnisse mit denen geeigneter Vergleichsverbindungen und mit MNDO-Resultaten erlaubt Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung in den Radikalionen  $M^{\cdot+}$  und  $M^{\cdot-}$ . Hiervon ausgehend lässt sich beurteilen, inwieweit diese Verbindungsklasse in MO-Modellen durch das oberste besetzte und das unterste unbesetzte Molekülorbital beschrieben werden kann.

#### *Das PE-Spektrum von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure*

Bereits das kleinste der hier untersuchten Thioparabansäure-Derivate, die 1,3-Dimethylverbindung, sollte—wie aus der Summenformel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  anhand der ( $p + 1s_{\text{H}}$ )-Abzählregel<sup>5</sup> folgt—in ihrem He(I)-PE-Spektrum (Abbildung 1) insgesamt 17 Valenzelektronen-Ionisierungen aufweisen. Wegen der starken Überlappung im Bereich oberhalb 13 eV wird die Diskussion auf die abgesetzten niedrigerenergetischen Banden mit ablesbaren Maxima beschränkt. Diese vertikalen Ionisierungsenergien finden sich mit denen geeigneter Vergleichsverbindungen in Tabelle I zusammengestellt.

Die Zuordnung des PE-Spektrums (Abbildung 1) bis 13 eV erfolgt über Koopmans' Theorem,  $\text{IE}_n^v = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$ , mit den Eigenwerten  $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$  aus einer geometrie-optimierten MNDO-Rechnung sowie durch Vergleich mit den entsprechenden  $M^{\cdot\pm}$ -Zuständen chemisch verwandter Moleküle<sup>6,7</sup>), die ebenfalls anhand geometrie-optimierter MNDO-Rechnungen gekennzeichnet werden (Abbildung 2).

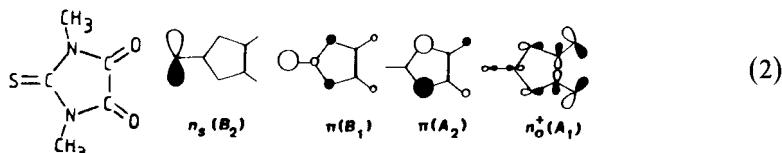
Unterhalb 12 eV sind im PE-Spektrum der 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure (Abbildung 1) drei isolierte Banden zu erkennen. Von diesen sollte der intensitätsstarke Doppelhügel mit Maxima bei 9.1 eV und 10.0 eV nach Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten sowie Vergleich mit den Literaturzuordnungen<sup>6,7</sup> (Abbildung 2) für die angeführten Vergleichsverbindungen insgesamt 4 Ionisierungen enthalten. Die zugehörigen Radikalkation-Zustände werden durch folgende

TABELLE I

Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^v$  (eV) von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure sowie geeignete Vergleichsverbindungen mit Zuordnung (vgl. Text).  
Angaben in Klammern: (Schulter oder Doppelbande)

M	$IE_n^v$				
	(8.90, $B_2$ )	9.10) $B_1$	(9.90, $A_2$ )	10.00) $A_1$	(11.44) $B_1$
	10.19 $B_1$	10.33 $A_2$	10.97 $A_1$	11.1 $B_2$	12.19 $B_2$
	9.02 $B_g$	9.08 $A_u$	9.34 $A_g$	10.49 $B_u$	12.0 $A_g$
	7.84 $B_2$	8.11 $B_1$	8.66 $A_2$	11.26 $B_1$	

MNDO-Molekülorbitale beschrieben:



Danach—und wie aus dem langwelligen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei  $24,400 \text{ cm}^{-1}$  erwartet<sup>4</sup>—ist im  $M^{\cdot+}$ -Grundzustand  $\tilde{X}(^2B_2)$  die positive Ladung überwiegend im Bereich des Schwefel-Elektronenpaars  $n_s$  lokalisiert. Nach den beiden  $\pi$ -Zuständen  $\tilde{A}(^2B_1)$  und  $\tilde{B}(^2A_2)$  mit großen Anteilen am Schwefel-Zentrum oder den beiden Stickstoffen folgt bereits ein  $\sigma$ -Zustand  $\tilde{C}(^2A_1)$ , der im MO-Bild weitgehend durch die bindende Kombination der Sauerstoff-Elektronenpaare  $n_O^+$  repräsentiert wird.

Diese Zuordnung der 4 energetisch niedrigsten Radikalkation-Zustände von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure wird durch den Vergleich mit denen des iso(valenz)elektronischen Parabansäure-Derivates sowie der beiden “Molekül-Bau-

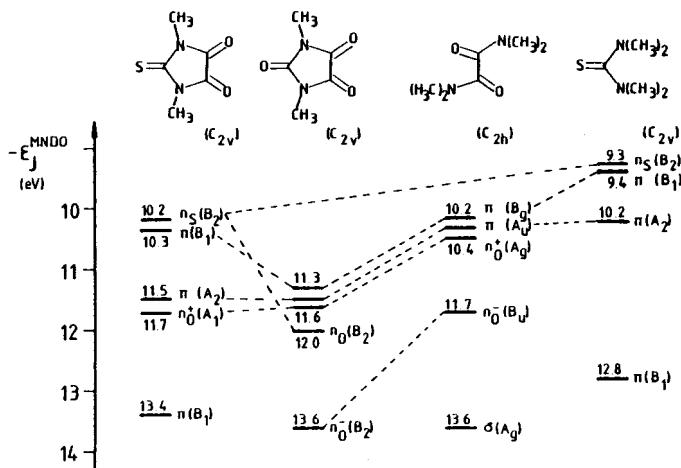


ABBILDUNG 2 MNDO-Eigenwerte  $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$  für 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure und -parabansäure sowie für Tetramethyl-oxalsäurediamid und -thioharnstoff.

steine," Tetramethyl-oxalsäurediamid und Tetramethyl-thioharnstoff, wie folgt gestützt (Abbildung 2):

—Die Ionisation in den Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(^2\text{B}_2)$  erfolgt bei den beiden Thiocarbonyl-Verbindungen jeweils aus den Schwefel-Elektronenpaaren  $n_S$  mit nur geringen Anteilen anderer Zentren. Erwartungsgemäß zeigt das Thioharnstoff-Derivat die niedrigste Ionisierungsenergie, die im Thioparabansäure-Derivat durch Einführung der als Akzeptor-Substituent wirkenden Oxaryl-Brücke um 0.9 eV erhöht wird.

—Substitution S → O zum Parabansäure-Derivat führt wegen der höheren effektiven Kernladung des Sauerstoffes zu erhöhter Ionisierungsenergie des "Elektronenpaar"-Radikalkation-Zustandes (Abbildung 2:  $n_O(^2\text{B}_2)$ ), der nunmehr unter die  $\pi$ -Zustände absinkt. Die Differenz der Ionisierungsenergien  $\text{IE}_4(n_O) - \text{IE}_1(n_S) = 12.0 \text{ eV} - 10.3 \text{ eV} = 1.7 \text{ eV}$  liegt in dem Bereich, der für andere Paare von Verbindungen mit X = S, O wie H<sub>2</sub>X ( $\Delta\text{IE}_1 = 2.15 \text{ eV}^8$ ) oder (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C = X ( $\Delta\text{IE}_1 = 1.10 \text{ eV}^{9,10}$ ) gefunden wird.

—Im Thioparabansäure-Derivat beträgt die Differenz der  $\pi$ -Ionisierungen  $\Delta\text{IE}_{2,3} = 11.5 \text{ eV} - 10.3 \text{ eV} = 1.2 \text{ eV}$ , ein Befund, der sich im MO-Bild auf die verschiedenartigen S- und N-Anteile zurückführen lässt (2): so liegt in  $\pi(A_2)$  das Schwefelzentrum in der  $\pi$ -Knotenebene. Im Parabansäure- wie im Oxamid-Derivat sinkt die  $\pi$ -Differenz auf  $\Delta\text{IE}_{1,2} \sim 0.1 \text{ eV}$  ab: hier sind die  $\pi$ -Molekülorbitale  $\pi_1(\text{B}_1$  oder  $\text{B}_g)$  und  $\pi_2(\text{A}_2$  oder  $\text{A}_g)$  jeweils durch eine bindende und antibindende Kombination der Stickstoff-  $\pi$ -Elektronenpaare mit vergleichbar großen Koeffizienten charakterisiert.

—Im niederenergetischen Bereich sind weiterhin diejenigen Radikalkation-Zustände zu erwarten, die den Molekülorbitalen mit Linearkombinationen der Sauerstoff-Elektronenpaare in der Oxaryl-Brücke,  $n_O^+(\text{A}_1$  oder  $\text{A}_g)$  und  $n_O^-(\text{B}_2$  oder  $\text{B}_u)$ , entsprechen. Wie aufgrund der weitgehenden Lokalisierung der zugehörigen

$M^{\cdot\bullet}$ -Zustände vom Typ  $n_O^+$  (2) erwartet, sind diese im Thioparabansäure- und im Parabansäure-Derivat nahezu energiegleich.

—Für die  $M^{\cdot\bullet}$ -Zustände vom Typ  $n_O^-$  variieren dagegen nach Ausweis der MNDO-Rechnungen die Anteile  $n_O$  stark, und nur im Oxamid-Derivat tritt der Zustand  $n_O^-(B_u)$  unterhalb 12 eV auf.

Im PE-Spektrum der Dimethyl-thioparabansäure (Abbildung 1) liegen die 1. und 2. sowie die 3. und 4. Ionisierung jeweils eng benachbart. Trotz einer zufriedenstellenden Koopmans-Korrelation zwischen PES-Ionisierungen und MNDO-Eigenwerten:

$$IE_n^v = -0.438 + 0.924(-\epsilon_J^{\text{MNDO}}); \quad SE = 0.31 \quad (3)$$

ist einschränkend anzumerken, daß allgemein bei weitgehendem Zusammenfallen von PES-Ionisierungen innerhalb einzelner Bandengruppen Koopmans' Theorem wegen Vernachlässigung von Elektronenrelaxation und -Korrelation in den einzelnen  $M^{\cdot\bullet}$ -Zuständen keine sichere Zuordnung der Reihenfolge mehr erlaubt. Im vorliegenden Falle entsprechen z.B. die berechneten Eigenwert-Differenzen (Abbildung 2) nicht den beobachteten PES-Bandenbreiten (Abbildung 1), da die zweite Doppelbande eine schmälere Kontur aufweist. Ionisierungsenergien aus Restricted Hartree/Fock-Rechnungen für die ersten 4 Radikalkation-Zustände liefern eine bessere Übereinstimmung:

	IE <sub>n</sub> <sup>v</sup>	8.90	9.10	9.90	10.00	(eV)
$-\epsilon_J^{\text{MNDO}}$	10.18	10.29	11.47	11.67	(eV)	
$\Delta E(\text{RHF})$	9.45	9.75	10.94	11.08	(eV)	
Zustand	$\tilde{X}^2B_2$	$\tilde{A}^2B_1$	$\tilde{B}^2A_2$	$\tilde{C}^2A_1$		

Wie ersichtlich, bleibt die vorgeschlagene Radikalkation-Zustands-Sequenz erhalten. Abschließend sei angemerkt, daß die 1. Ionisierungsenergie von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure mit 8.90 eV (Tabelle I) etwa 1 eV über der 8 eV-Grenze liegt, unterhalb derer eine Oxidation mit dem bewährten und selektiven Einelektronenoxidations-System  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>11</sup> zu einem Radikalkation gelingt. Dieser Befund beschränkt die ESR/ENDOR-Untersuchungen auf die Radikalionen von Thioparabansäure-Derivaten.

#### ESR- und ENDOR-Spektren der Radikalionen von Thioparabansäure-Derivaten

Thioparabansäure-Derivate lassen sich sowohl elektrolytisch in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -Leitsalz-Zusatz wie auch mit Kalium in THF zu Radikalionen reduzieren. Nach beiden Methoden hergestellte Proben der Radikalionen der 3 Thioparabansäure- und des zusätzlich untersuchten Trithioparabansäure-Derivates (vgl. Tabelle II) zeigen bei  $-20^\circ$  bis  $-40^\circ$  ausreichende Beständigkeit, um ESR-Spektren und bei den 1,3-Diisopropyl- und Diphenyl-Derivaten zusätzlich ENDOR-Spektren aufzunehmen. Die aus den Spektren (Abbildungen 3, 4 und 5) abgelesenen Kopplungs-Konstanten und g-Faktoren sind in Tabelle II zusammengestellt.

Zunächst werden die ESR- und ENDOR-Spektren der verschiedenartig substituierten Fünfringe wie folgt vorgestellt und diskutiert:

*1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure-Radikalion:* Das ESR-Spektrum (Abbildung 3: A) des bei  $-70^\circ$  durch Elektrolyse erzeugten Radikalions kann mit den Kopp-

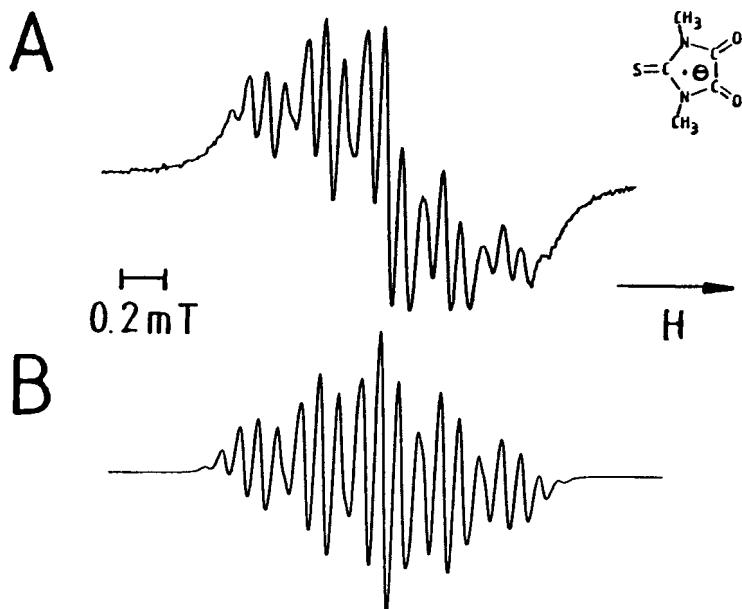


ABBILDUNG 3 ESR-Spektrum von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure-Radikalanion bei 200 K (A) und seine Simulation (B).

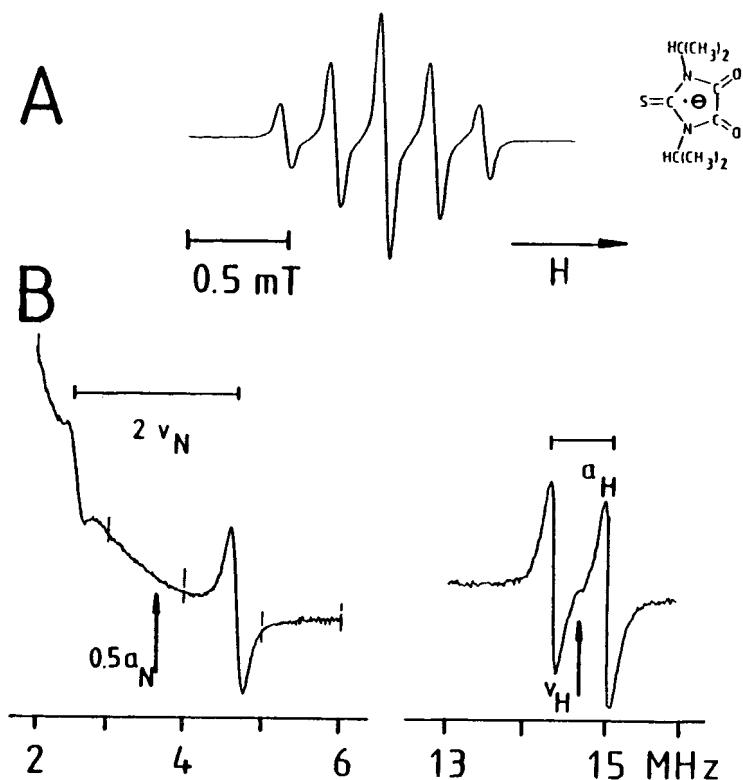


ABBILDUNG 4 ESR-Spektrum von 1,3-Diisopropyl-2-thioparabansäure-Radikalanion bei 240 K (A) sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (B).

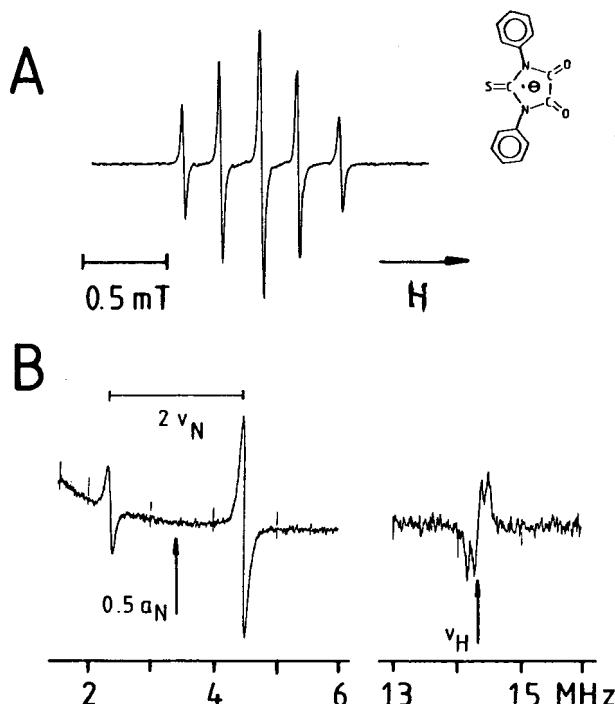


ABBILDUNG 5 ESR-Spektrum von 1,3-Diphenyl-2-thioparabansäure-Radikalanion bei 230 K (A) sowie ENDOR-Spektrum bei 200 K (B).

lungskonstanten und Kernzahlen (Tabelle II) bis auf den S-förmigen Verlauf der Grundlinie reproduziert werden (Abbildung 3: B). Das experimentelle Signal/Rausch-Verhältnis lässt keine Beobachtung von Isotopen-Satelliten zu. Der g-Faktor ist mit 2.0056 wie auch bei den beiden anderen Thioparabansäure-Radikalanionen (Tabelle II) gegenüber denen von Parabansäure  $g = 2.0042^{12}$  und Tetramethyloxamid  $g = 2.0043^{13}$  deutlich erhöht, ein Hinweis auf nennenswerte Spindichte am Schwefel-Zentrum<sup>14</sup>.

**1,3-Diisopropyl-2-thioparabansäure-Radikalanion:** Kalium-Reduktion in THF liefert ein bis unterhalb Raumtemperatur stabiles Radikalanion, in dessen ESR-Spektrum (Abbildung 4: A) lediglich die  $^{14}\text{N}$ -Kopplung mit fünf Linien im angrenzenden Intensitäts-Verhältnis 1 : 2 : 3 : 2 : 1 aufgelöst ist. Eine  $^1\text{H}$ -Kopplung ist aus dem ENDOR-Spektrum zugänglich (Abbildung 4: B, Hochfrequenzteil 13–15 MHz): Die um die freie  $^1\text{H}$ -Frequenz<sup>15</sup> zentrierten Linien lassen als Kopplungskonstante  $\alpha_H = 0.7 \text{ MHz} \approx 0.025 \text{ mT}$  ablesen. Bei tiefen Frequenzen (Abbildung 4: B, 2–6 MHz) sind in der abfallenden Grundlinie die beiden  $^{14}\text{N}$ -Linien erkennbar. Ihr Abstand von 2.14 MHz entspricht der doppelten freien Resonanzfrequenz des  $^{14}\text{N}$ -Kerns;<sup>15</sup> die  $^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstante ist somit nach der Beziehung<sup>15</sup>

$$\nu_{\text{ENDOR}} = [\nu_0 \pm a/2] \quad (5)$$

aus dem Mittelwert der beiden Linienfrequenzen zu 7.24 MHz  $\approx 0.258 \text{ mT}$  bestimmbar.

TABELLE II

ESR- und ENDOR-Daten der Radikal-anionen von Thioparabansäure- und Trithioparabansäure-Derivaten

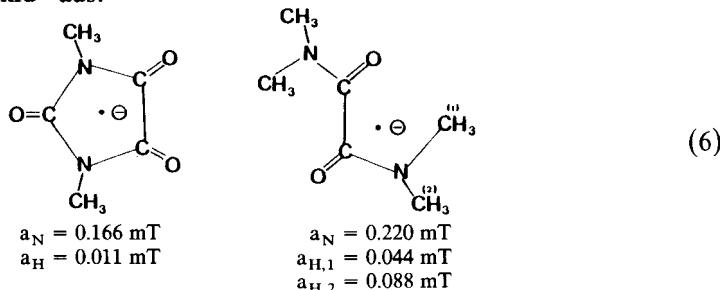
$M^{\cdot-}$	$a_H$	$a_N$	g-Faktor
	0.079 (6)	0.270 (2)	2.0056
	0.025 (2) <sup>a</sup>	0.258 (2)	2.0056
	0.009 (2 ?) <sup>a</sup>	0.241 (2)	2.0059
	(?) <sup>a</sup>	0.155 (2)	2.0142

<sup>a</sup>Restliche  $^1H$ -Kopplungen unaufgelöst.

*1,3-Diphenyl-2-thio- und Trithio-parabansäure-Radikalanionen:* ESR- und ENDOR-Spektrum des 1,3-Diphenyl-2-thioparabansäure-Radikalanions (Abbildung 5: A und B) entsprechen weitgehend denen des Diisopropyl-Derivates mit dem Unterschied, daß die offenbar noch kleineren  $^1H$ -Kopplungen auch im ENDOR-Spektrum nicht vollständig aufgelöst werden. Aus der Bandenkontur bei 14.7 MHz (Abbildung 5: B) läßt sich eine Kopplung von etwa 0.01 mT abschätzen, die

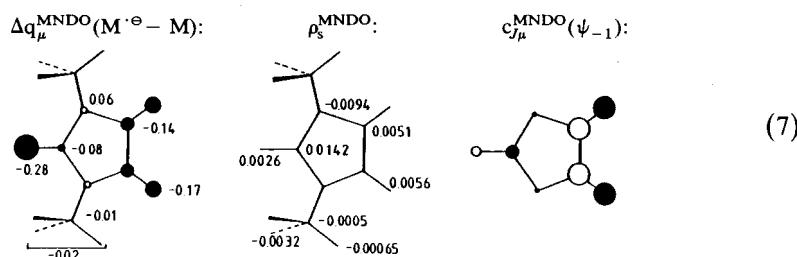
vermutlich den p-Wasserstoffen der Phenyl-Gruppen zuzuordnen ist. Für das zusätzlich vermessene Trithio-parabansäure-Radikalanion (Tabelle II) kann nur die N-Kopplung den ESR/ENDOR-Spektren entnommen werden. Hier ist—wie der hohe g-Faktor von 2.0142 belegt<sup>14,16</sup>—die Spindichte noch stärker auf die Schwefel-Zentren des Grundgerüstes konzentriert.

Für eine vergleichende Diskussion der <sup>1</sup>H- und <sup>14</sup>N-Kopplungskonstanten der Thioparabansäure-Radikalanionen (Tabelle II) geht man vorteilhaft von den literaturbekannten Werten der Radikalanionen von Dimethylparabansäure<sup>12</sup> und Tetramethyl-oxalsäurediamid<sup>13</sup> aus:



Die Gegenüberstellung der hier gemessenen Kopplungsparameter (Tabelle II) zeigt, daß diese in den Erwartungsbereich fallen.

Eine MNDO open shell-Rechnung für das Radikalanion von 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure liefert folgende Ladungsdichte-Differenzen  $\Delta q_{\mu}^{\text{MNDO}}$  zwischen Neutralmolekül M (berechnet mit MNDO closed shell) und Radikalanion  $M^{\cdot-}$ , s-Spindichten  $\rho_s^{\text{MNDO}}$  sowie Koeffizienten  $c_{J\mu}^{\text{MNDO}}$  für die Zentren  $\mu$  des untersten unbesetzten Molekülorbitals  $\psi_{-1}$ :

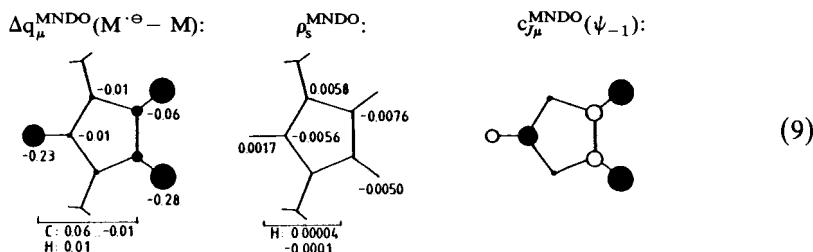


Nach den MNDO-Ladungsdifferenzen  $\Delta q_{\mu}^{\text{MNDO}}$  hält sich das zusätzliche Elektron bevorzugt am Schwefel der Thiocarbonyl-Gruppe und in der Oxalyl-Brücke auf. Hiermit übereinstimmend deuten die Koeffizienten  $c_{J\mu}^{\text{MNDO}}$  des untersten unbesetzten Molekülorbitals  $\psi_{-1}$  eine Knotenebene durch die beiden Stickstoff-Zentren an. Die aus der Spindichte  $\rho_s^{\text{MNDO}}$  am Stickstoff-Zentrum über den Standard-Proportionalitätsfaktor  $Q_N = 53 \text{ mT}^{17}$  zu 0.5 mT angenäherte Kopplung fällt im Vergleich mit den experimentell bestimmten (Tabelle II) überhöht aus. Die <sup>1</sup>H-Kopplungen sollten sich für das Methyl-Derivat aus dem Mittelwert der 3 Spindichten  $\rho_{s,H}^{\text{MNDO}}$  der H<sub>3</sub>C-Gruppe und für das Isopropyl-Derivat aus der berechneten Spindichte für den koplanar angeordneten HC-Wasserstoff annähern lassen. Zusätzlich zu den MNDO open shell-Werten (7) wurden die Resultate durch MNDO-CI-Rechnungen verfeinert. Die Gegenüberstellung der so berechneten und der experi-

mentellen (Tabelle II) Kopplungskonstanten:

$a_H$	MNDO	MNDO-CI	exp.	
$\underline{\underline{CH_3}}$	0.119	0.051	0.079 mT	(8)
$\underline{\underline{CH(CH_3)_2}}$	0.033	0.026	0.025 mT	

ergibt zufriedenstellende Übereinstimmung. Dies gilt auch für den weiterführenden Vergleich mit dem 1,3-Diphenyl-2-trithioparabansäure-Radikal anion C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>-</sup>, für das trotz der nahezu prohibitiven Zahl von 129 Valenzelektronen eine open shell MNDO-Rechnung durchgeführt wurde. Aus den gegenüber (7) veränderten Werten:



entnimmt man vor allem, daß die Dithiooxaryl-Brücke einen größeren Anteil der Überschussladung aufnimmt als die OC—CO-Einheit, und daß die sehr kleinen s-Spindichten der Phenyl-Wasserstoffe zwanglos die Nichtauflösung der entsprechenden Kopplungen in den ESR/ENDOR-Spektren (Tabelle II) erklären. Im untersten unbesetzten Molekülorbital vergrößern sich die Koeffizienten der Schwefel-Zentren, die  $\pi$ -Knotenebene durch die Stickstoffe bleibt erhalten.

Zusammenfassend ist festzuhalten: Sowohl die Spinverteilung in den Radikal anionen der Thioparabansäure-Derivate wie ihre Ionisierungsenergien zu Radikalkation-Zuständen werden durch MNDO-Rechnungen näherungsweise numerisch reproduziert. Das hiermit in Einklang befindliche MO-Bild bestätigt für das oberste besetzte Molekülorbital den Schwefelektronenpaar-Charakter und für das unterste unbesetzte Molekülorbital das  $\pi$ -System aus  $\pi_{CS}$  und  $\pi_{OCO}$ -Komponenten mit einer Knotenebene durch die Stickstoff-Zentren und ist daher als zwar vereinfacht, doch brauchbar anzusehen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Thio- und Trithioparabansäure-Derivate* SC(NR)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>) mit R = CH<sub>3</sub>,<sup>4</sup> CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>18</sup> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,<sup>4</sup> lassen sich nach den angegebenen literaturbekannten Vorschriften, SC(NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CS)<sub>2</sub> durch Umsetzung von Dithiooxanilid mit Thiophosgen<sup>19</sup> darstellen. Die Reinheit aller Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch überprüft.

*He(I) PE-Spektren* wurden mit einem Leybold/Heraeus-UPG-200-Spektrometer mit beheiztem Einlaß-System aufgenommen;<sup>20</sup> die Eichung erfolgte mit Xe ( $^2P_{3/2}$ : 12.13 eV) und Ar ( $^2P_{3/2}$ : 15.76 eV).

*Erzeugung der Radikal anionen* erfolgte teils chemisch mit Kalium und 18-Krone-6 in THF in einer Standard-ESR-Einmalkuvette<sup>21</sup> teils elektrochemisch in CH<sub>3</sub>CN (getrocknet über Molekularsieb 4 Å, unter N<sub>2</sub> destilliert) mit Tetrabutylammoniumperchlorat (0.1 M) als Leitsalz.<sup>21</sup>

*ESR-Spektren* wurden mit einem VARIAN E9 sowie einem BRUKER 220 D-Spektrometer registriert. Zur Feldeichung und g-Faktor-Bestimmung am VARIAN E9-Gerät diente das Perylen-Radikal anion in THF,<sup>22</sup> am Bruker-Gerät ein Gaussmeter.

*ENDOR-Spektren* wurden mit der Zusatzausrüstung des BRUKER 220 D-Spektrometers aufgenommen. Die Radiofrequenz-Einstrahlung erfolgte im Bereich 2–20 MHz bei etwa 150 W Leistung.

*ESR-Spektrensimulation* konnte mit Hilfe des Programms ESPLOT<sup>23</sup> an der DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums erzielt werden; die Aufzeichnung erfolgt mit einem Hewlett Packard 7220S-Plotter.

Zu *MNDO-closed und open shell-Berechnungen* diente eine an die DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums sowie an die VAX 11/750 des Arbeitskreises adaptierte und erweiterte<sup>3</sup> Version des MNDO-Programmes von M. J. S. Dewar und W. Thiel.<sup>24</sup>

## DANK

Die Untersuchungen wurden durch die Länder Hessen und Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch die A. Messer-Stiftung gefördert.

## LITERATUR

1. 65. Mitteilung: H. Bock, B. Roth und R. Schumaker, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 79 (1984).
2. Teil der Dissertation B. Roth, Universität Frankfurt 1983.
3. P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 52 (1976). Vgl. hierzu H. Bock "Molekülezustände und Molekülorbitale," *Angew. Chem.*, **89**, 635 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 617 (1977).
4. (a) H. Gotthardt, *Chem. Ber.*, **105**, 2008 (1972) sowie H. Gotthardt und S. Nieberl, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3999; (b) H. Gotthardt, S. Nieberl und J. Dönecke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 873 sowie H. Gotthardt und S. Nieberl, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 866; *Chem. Ber.*, **111**, 1471 (1978) und **109**, 287 (1976).
5. Vgl. z.B. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.*, **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 734 (1973) und Lit. zit.
6. J. L. Meeks und S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5079 (1975).
7. G. W. Mines und H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta*, **A31**, 137 (1975).
8. Vgl. z.B. H. Bock, *Angew. Chem.*, **89**, 631 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 613 (1977) und Lit. zit.
9. Vgl. z.B. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yanazaki und S. Iwata, "Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules," Japan Scientific Societies Press, Tokyo 1980.
10. H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.*, **115**, 492 (1982).
11. H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 9 (1982) sowie Lit. zit.
12. G. A. Russell, J. Mc. Donnell und C. Meyers, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1386 (1968) sowie J. K. Dohrmann, R. Livingston und H. Zeldes, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3343 (1971).
13. J. Voß, *Tetrahedron*, **28**, 2627 (1972).
14. Vgl. z.B. H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, *Chem. Ber.*, **114**, 2629 (1981) und Lit. zit.
15. Vgl. z.B. H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, *Angew. Chem.*, **96**, 171 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 173 (1984) und Lit. zit.
16. Für Trithiocarbonat-Radikalionen, deren monomeres Vorliegen in Lösung allerdings noch abzuklären ist, werden g-Faktoren zwischen 2.0070 und 2.0074 gemessen; vgl. H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai "Novel Radical Ions: Generation and Properties—An Interim Report on PES and ESR Investigations by the Frankfurt PES Group" in "Computational Methods in Chemistry," Plenum Press, New York 1980.
17. Vgl. z.B. P. B. Ayscough, "Electron Spin Resonance in Chemistry," Methuen & Co., London 1967, S. 438.
18. Die Darstellung des Isopropyl-Derivates erfolgte analog zu der der Dimethyl-Verbindung; vgl.<sup>4</sup>
19. Unveröffentlicht; Teil der Diplomarbeit H. Angenendt, Universität Wuppertal 1984.
20. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, *Chem. Ber.*, **115**, 3748 (1982).
21. G. Brähler, Dissertation, Frankfurt 1978.
22. Vgl. z.B. K. Scheffler und H. B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz," Springer Verlag, Berlin 1970.
23. Das Programm von S. Richter, C. Daul und A. V. Zelewsky, *Inorg. Chem.*, **15**, 943 (1976) wurde von W. Kaim (Dissertation, Frankfurt 1977) adaptiert und erweitert.
24. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).