

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>

Spindichteverteilung in den radikal anionen der dithio- α -pyrone (2H-thiopyron-2-thione)¹

Rüdiger Röske^a; Jürgen Voss^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, West Germany

To cite this Article Röske, Rüdiger and Voss, Jürgen(1986) 'Spindichteverteilung in den radikal anionen der dithio- α -pyrone (2H-thiopyron-2-thione)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 26: 2, 257 — 260

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608083097

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608083097>

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.

SHORT COMMUNICATION

Spindichteverteilung In Den Radikalanionen Der Dithio- α -Pyrone (2*H*-Thiopyron-2-Thione)¹

RÜDIGER RÖSKE und JÜRGEN VOSS*

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, West Germany*

(Received July 8, 1985)

The spin density distribution in 2*H*-thiopyrane-2-thione radical anions as determined experimentally by ESR spectroscopic investigation of the *tert* butyl derivatives 2-4 and theoretically by MNDO-CI calculations is reported.

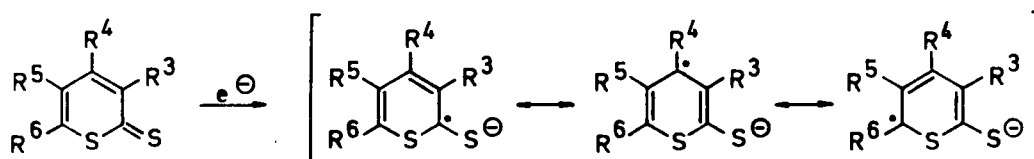
Die Spindichteverteilung in 2*H*-Thiopyran-2-thion-Radikalanionen wird experimentell durch ESR-Untersuchung der *tert*-Butylderivate 2-4 und eine theoretische Berechnung nach dem MNDO-CI-Verfahren neu bestimmt.

Das Dithio- α -pyron-Radikalanion ($1^{\cdot-}$) ist 1977 von H. Bock und Mitarbeitern² erstmals beschrieben worden. Die für $1^{\cdot-}$ mitgeteilte Spindichteverteilung erschien uns so ungewöhnlich, daß wir eine experimentelle Überprüfung für notwendig hielten: Die Autoren, die inzwischen, nach Abschluß unserer Untersuchungen, ihre Resultate korrigiert haben,³ hatten nach dem INDO-Open-Shell-Verfahren monoton abfallende Spindichten $\rho_3^{\pi} > \rho_4^{\pi} > \rho_5^{\pi} > \rho_6^{\pi}$ errechnet und die ESR-spektroskopisch gemessenen vier Protonenkopplungskonstanten a_{μ}^H entsprechend zugeordnet. Bei unseren Untersuchungen über die Radikalanionen α, β -ungesättigter Thioester⁴ und der formal ebenfalls als solche aufzufassenden Thiocumarine und Thioisocumarine⁵ sowie auch der α, β -ungesättigten Thioketyle⁶ hat sich dagegen stets herausgestellt, daß die π -Spinpopulation in der β -Stellung zur Thiocarbonylgruppe groß und in der α -Stellung klein ist. Auch für das zu $1^{\cdot-}$ isomere 4*H*-Thiopyron-4-thion-Radikalanion fanden sowohl H. Bock und Mitarb.¹ als auch F. Gerson und Mitarbeiter⁷ $\rho_{\beta}^{\pi} > \rho_{\alpha}^{\pi}$. Dies ist aufgrund einfacher Grenzformelbetrachtungen plausibel und entspricht der chemischen Erfahrung, daß Radikalanionen α, β -ungesättigter Ester zur Dimerisierung über die β -Position neigen⁸ und α, β -ungesättigte Thioketyle nur persistent sind, wenn die β -Stellung sterisch abgeschirmt ist.⁶

Zur Klärung dieser Frage haben wir die *tert*-Butylderivate 2-4 der Stammverbindung 1 untersucht.

Die Darstellung von 2-4 erfolgte in Anlehnung an Literaturangaben^{9,10} durch [4 + 2]-Cycloaddition von Thiophosgen an entsprechend substituierte 1,3-Butadiene, anschließende Reaktion mit Natriumsulfid und Reinigung durch präparative Gaschromatographie. Die Verbindungen, dunkelrote Kristalle, ergaben zutreffende Elementaranalysen.

*Korrespondenzautor.



- 1 $R^3 - R^6 = H$
- 2 $R^3 - R^5 = H$; $R^6 = tBu$
- 3 $R^3 = R^4 = R^6 = H$; $R^5 = tBu$
- 4 $R^4 = R^5 = H$; $R^3 = R^6 = tBu$
- 5 $R^4 = R^5 = H$; $R^3 = R^6 = Ph$

SCHEMA 1

Ihre Struktur ergibt sich insbesondere aus den NMR-Spektren,^{10,11} die in Tabelle I zusammengestellt sind.

Tabelle II enthält die ESR-Parameter der durch in-situ Elektroreduktion^{4,12} erzeugten Radikalanionen. Die Zuordnung zu den einzelnen Positionen ist nun aufgrund der gezielten Substitution der Ringprotonen durch tert-Butylgruppen, die die Spindichteverteilung praktisch nicht verändern,¹³ und deren γ -Protonen selbst

TABELLE I
NMR-Parameter der 2H-Thiopyran-2-thione

Verb.	Schmp., (°C)	270-MHz- ¹ H NMR	100.62-MHz- ¹³ C NMR δ -Werte (ppm) in CDCl ₃
2	82-83	1.37 (s, 9 H) 7.07 (dd, $J = 9.0/0.5$ Hz, H-5) 7.14 (dd, $J = 9.0/8.0$ Hz, H-4) 7.38 (dd, $J = 8.0/0.5$ Hz, H-3)	30.4 (CH ₃) 38.2 (CMe ₃) 118.2 (CH, C-5) 134.2 (CH, C-4) 136.0 (CH, C-3) 171.6 (C-6) 205.4 (C=S)
3	45	1.26 (s, 9 H) 7.23 (dd, $J = 10.0/2.0$ Hz, H-4) 7.34 (dd, $J = 2.0/1.3$ Hz, H-6) 7.54 (dd, $J = 10.0/1.3$ Hz, H-3)	24.7 (CH ₃) 36.0 (CMe ₃) 133.3 (CH, C-4) 134.5 (CH, C-3) 139.9 (CH, C-6) 145.2 (C-5) 204.3 (C=S)
4	64-65	1.35 (s, 9 H) 1.56 (s, 9 H) 7.05 (d, $J = 8.2$ Hz, H-5) 7.38 (d, $J = 8.2$ Hz, H-4)	30.5 (CH ₃) 30.6 (CH ₃) 35.8 (CMe ₃) 38.2 (CMe ₃) 119.1 (CH, C-5) 134.1 (CH, C-4) 164.3 (C-3) 173.7 (C-6) 205.1 (C=S)

TABELLE II
ESR-Parameter der 2 H-Thiopyran-2-thion-Radikalanionen

Verb.	Kopplungskonstanten (mT)				g-Wert
	a_3^H	a_4^H	a_5^H	a_6^H	
1 ^a	0.861	0.514	0.246	0.158	
2	0.083	0.968	0.216	—	2.00597
3	0.112	0.975	—	0.690	2.00627
4	—	0.971	0.213	—	2.00670
5 ^b	—	0.971	0.213	^b	2.00529

^aKopplungskonstanten und ursprüngliche Zuordnung aus Lit.².

^bDas aus der Lit.⁹ bekannte 3,6- Γ -phenyl-2 H-thiopyran-2-thion (5) wurde zum Vergleich mit einbezogen. 5 \cdot^- weist außer a_4^H und a_5^H drei weitere Kopplungskonstanten auf: 0.067 mT (2 H), 0.200 mT (2 H) und 0.417 mT (1 H), die wir den meta-, ortho- und para-Protonen des 6-Phenylsubstituenten zuordnen.

TABELLE III
 π -Spindichten in 2 H-Thiopyran-2-thion-Radikalanionen

Spindichten am Zentrum μ					Bestimmungsmethode
ρ_3^π	ρ_4^π	ρ_5^π	ρ_6^π	ρ_{SCS}^π ^a	
0.031	0.360	(-)0.079	0.256	0.432	exp., diese Arb.
0.031	0.336	-0.093	0.284	0.442	MNDO-CI, -''-
0.344	0.206	(-)0.098	0.063	0.485	exp. Lit. ^{2 b}
0.421	0.334	(-)0.175	0.075	0.345	INDO Lit. ^{2 b}

^a $\rho_{SCS}^\pi = 1 - \sum_3^6 \rho_\mu^\pi$ repräsentiert die in der funktionellen Gruppe --S--CS-- verbleibende Spindichte.

^bLit.² enthält nur die Kopplungskonstanten a_μ^H , aus denen wir gemäß $\rho_\mu^\pi = a_\mu^H / -2.5$ (dieser Wert für Q_{CH} wird in Lit.² verwendet) die Spindichten zurückgerechnet haben.

nicht koppeln, eindeutig und entspricht den eingangs geschilderten Erwartungen.

Eine MO-Rechnung bestätigt unser Ergebnis. In Tabelle III sind die nach dem MNDO-CI-Verfahren¹⁴ für 1 \cdot^- erhaltenen π -Spindichten mit den Werten verglichen, die sich aus den Kopplungskonstanten von 2 \cdot^- – 4 \cdot^- mit Hilfe der McConnell-Gleichung $a_\mu^H = -2.7 \rho_\mu^\pi$ ergeben, und den älteren Literaturangaben gegenüber gestellt.

Daß die INDO-Rechnung ein von der erwarteten Spindichteverteilung stark abweichendes, unrealistisches Bild liefert, liegt vermutlich daran, daß dieses Näherungsverfahren generell zur Ermittlung von Kopplungskonstanten weniger geeignet ist und zudem die ersten Programmversionen nicht gut parametrisiert waren.

ACKNOWLEDGMENT

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

LITERATURHINWEISE

1. ESR-Untersuchungen an Carbonsäureestern, 7. Mitteilung.-6. Mitteilung: U. Debacher, W. Schmüser und J. Voss, *J. Chem. Research*, **1982**, (5) 74, (M) 876.
2. H. Bock, G. Brähler, A. Tabatabai, A. Semkow und R. Gleiter, *Angew. Chem.*, **89**, 745 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 724 (1977); G. Brähler, *Dissertation*, Univ. Frankfurt/Main, 1978.
3. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Bock, Frankfurt, für seinen Hinweis. Die korrigierte Zuordnung wird berücksichtigt in: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Bd. 9, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1986.
4. W. Schmüser, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1979.
5. J. Voss, R. Edler, H. Kruse, G. Kupcik, A. Stark und H. Stahncke, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
6. W. Schmüser und J. Voss, *J. Chem. Research*, **1980**, (S) 262, (M) 3361.
7. F. Gerson, R. Gleiter und H. Ohya-Nishiguchi, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1220 (1977).
8. L. H. Klemm und R. D. Olson, *J. Org. Chem.*, **38**, 3390 (1973).
9. G. Laban und R. Mayer, *Z. Chem.*, **7**, 227 (1967).
10. W. Hoederath und K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **317**, 938 (1984).
11. W. H. Pirkle und W. V. Turner, *J. Org. Chem.*, **40**, 1617 (1975); W.V. Turner und W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.*, **39**, 1935 (1974).
12. J. Voss und F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931; C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmüser und J. Voss, *J. Phys. Chem.*, **83**, 738 (1979).
13. I. B. Goldberg und B. M. Peake, *J. Phys. Chem.*, **81**, 571 (1977).
14. W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1413 (1981); D. Buddensiek, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1985.