

Thiokeytle, 5¹⁾

Isotrope ESR-Parameter von Thio- und Selenoketylen

Claus-Peter Klages und Jürgen Voß*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Oktober 1979

Die Darstellung aliphatischer und aromatischer Thio- und Selenoketone sowie einiger ihrer D-, ¹³C- und ⁷⁷Se-angereicherten Derivate wird beschrieben. – Bei der elektrochemischen Einelektronen-Reduktion liefern die meisten Vertreter persistente Radikalanionen, die ESR-spektroskopisch untersucht werden. Die gemessenen isotropen ¹³C-Kopplungskonstanten erlauben den Schluß, daß in der Thio- bzw. Selenoketyl-Gruppe die Spinpopulation am zentralen C-Atom am größten ist. – Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten ist mit einer planaren Geometrie des Thiokeytle-Moleküls in Einklang.

Thiokeytels, 5¹⁾

Isotropic ESR Parameters in Thio- and Selenoketyls

The preparation of aliphatic and aromatic thio- and selenoketones and of some of their D-, ¹³C-, and ⁷⁷Se derivatives is described. Most of these compounds yield persistent radical anions on one-electron electroreduction, which are studied by ESR spectroscopy. – The ¹³C coupling constants allow the conclusion that in thio- and selenoketyls the spin density is mainly located at the central carbon atom. – The observed temperature dependence of the coupling constants is in agreement with a planar geometry of the thiokeytle molecule.

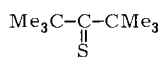
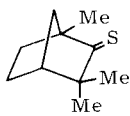
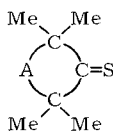
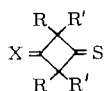
Seit der ESR-spektroskopischen Untersuchung des Di-*tert*-butylkeytels und des *tert*-Butylisopropylkeytels durch *Hirota* und *Weissman*²⁾ ist eine größere Zahl von Publikationen über die paramagnetischen Alkalimetall-Reduktionsprodukte von aliphatischen Ketonen erschienen³⁾. Dagegen beschränkten sich die bisher bekanntgewordenen Arbeiten über Thioketon-Radikalanionen – abgesehen von den ungewöhnlichen Vertretern $[\text{CF}_3 - \text{CS} - \text{CF}_3]^{-\cdot 4)}$, $[\text{H} - \text{CS} - \text{CH}_2\text{CO}_2^-]^{-\cdot 5)}$ und $[\text{H} - \text{CS} - \text{CO}_2^-]^{-\cdot 5)}$ auf Diarylthiokeytle⁶⁾.

Wir berichteten 1977⁷⁾ über unsere Untersuchungen an zwei aliphatischen Thiokeyteln **1** und **3a** und haben nun eine größere Zahl von Vertretern einschließlich einiger Selenoketytle studiert. Die Radikalanionen wurden alle durch in-situ-Elektroreduktion im ESR-Gerät erzeugt; eine Methode, die man bei den Sauerstoffanalogen nicht anwenden kann, weil die Reduktionspotentiale der Ketone bei so negativen Werten liegen, daß Zersetzung des Lösungsmittel-Leitsalz-Systems eintreten würde.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Thioketone sind nach wie vor nicht durch universell anwendbare, einfache Verfahren zugänglich. Die Synthese der von uns untersuchten Vertreter, insbesondere der isotonen markierten Derivate, soll daher kurz geschildert werden.

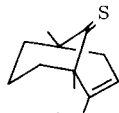
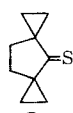
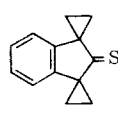
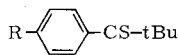
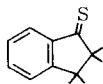
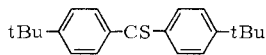
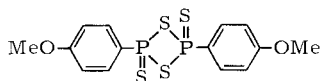
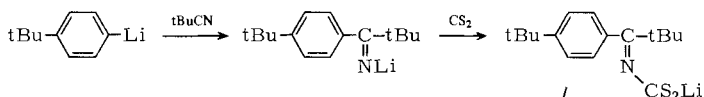
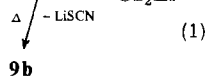
Di-*tert*-butylthioketon (**1**)⁸, sein mit ³³S angereichertes Derivat (**1-S**)⁹ und Thiofenchon (**2**)⁸ sowie die bifunktionellen Verbindungen **4**¹⁰ und **5**¹¹ sind in der Literatur beschrieben. Für die Tetramethylcycloalkanthione **3a – i** haben wir Synthesen, zumeist ausgehend von Dinitrilen, angegeben¹². Durch Schwefelung der entsprechenden Ketone mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff erhielten wir die bisher nicht be-

**1****1-S**: mit ³³S**1-C**: mit ¹³C=S**2****3a-k**

	X	R	R'
4a	O	Me	Me
b	S	Me	Me
5a	O	-[CH ₂] ₅ -	
5a-C	mit 7,14- ¹³ C ₂		
5b	S	-[CH ₂] ₅ -	
5b-C	mit 7,14- ¹³ C ₂		

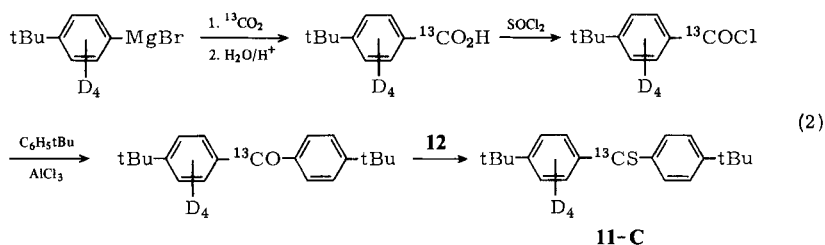
	A
3a	-CH ₂ -
b	-[CH ₂] ₂ -
c	-[CH ₂] ₃ -
d	-[CH ₂] ₄ -
e	-[CH ₂] ₅ -
f	-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -
g	-CH ₂ -CHiPr-CH ₂ -

	A
3h	-CH ₂ -CHtBu-CH ₂
i	
j	S
k	

**6****7****8****9a**: R = H**b**: R = tBu**9b-C1**: mit ¹³C=S
und C₆D₄**10****11****12**

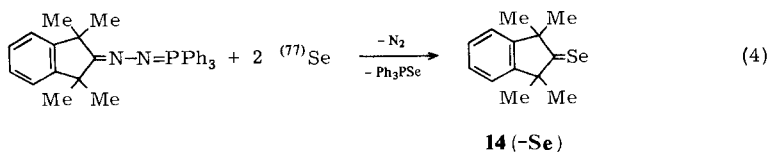
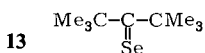
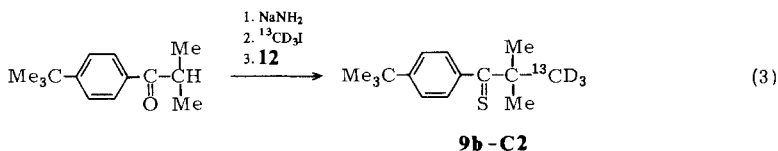
schriebenen Thioketone **3j**, **k**, **6** und **9a**, während **9b** nach Gl. (1) dargestellt wurde, womit gezeigt ist, daß neben rein aliphatischen und Diarylthioketonen auch Alkylarylthioketone nach dem Verfahren von *Ahmed* und *Lwowski*¹³⁾ zugänglich sind. – Die säureempfindlichen Spirocyclopropan-Derivate **7** und **8** sowie **11** stellten wir durch Schwefelung der Ketone mit dem besonders wirksamen (4-Methoxyphenyl)thionophosphinsulfid-Dimeren **12**¹⁴⁾ dar. Bei **10**, aber auch bei **7**, ist Phosphorpentasulfid als Thionierungsreagenz geeignet. Zur Darstellung der 2-Indanone, aus denen **3k** und **8** gewonnen werden, haben wir die Methylierung¹⁵⁾ bzw. Cyclopropanierung¹⁶⁾ gegenüber den Literaturverfahren wesentlich verbessern können, indem wir die Reaktionen phasentransfer-katalysiert durchführten.

Zur Darstellung der [7,14-¹³C₂]Dispiro[5.1.5.1]tetradecan-Derivate **5a-C** und **5b-C** aus [¹³C]Bariumcarbonat haben wir ein Verfahren beschrieben¹⁾. Dieses läßt sich auf die Synthese von [*thiocarbonyl*-¹³C]-**1** und **-9b** übertragen, indem man zunächst [*cyan*-¹³C]pivalonitril herstellt und dieses nach *Barton* und Mitarbb.⁸⁾ zu **1-C** oder entsprechend Gl. (1) zu **9b-C1** umsetzt, und es eignet sich auch zur Darstellung von **11-C** aus (4-*tert*-Butyltetrauteriophenyl)magnesiumbromid gemäß Gl. (2).



Partiell in der *tert*-Butylgruppe mit ¹³C markiertes **9b-C2** erhielten wir aus 4-*tert*-Butylisobutyrophenon nach Gl. (3).

Das Selenoketon **13** ist von *Barton* und Mitarbb.¹⁷⁾ dargestellt worden. Analog erhielten wir **14** und das mit ⁷⁷Se angereicherte **14-Se** nach Gl. (4).



Elektroanalytisches Verhalten der Thio- und Selenoketone

Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Thio- und Selenoketone wurden zur Ermittlung der Reduktionspotentiale polarographisch und cyclovoltammetrisch untersucht. Die ermittelten Halbstufenpotentiale und nach der halbempirischen Methode von *Nicholson*¹⁸⁾ bestimmten Peakstromverhältnisse i_{pa}/i_{pk} sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Polarographische Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (bez. auf die gesätt. Kalomelektrode) und cyclovoltammetrische Peakstromverhältnisse i_{pa}/i_{pk} bei zwei verschiedenen Sweepgeschwindigkeiten in Acetonitril

	$E_{1/2}$ (V)	i_{pa}/i_{pk} (50 mV/s)	i_{pa}/i_{pk} (500 mV/s)		$E_{1/2}$ (V)	i_{pa}/i_{pk} (50 mV/s)	i_{pa}/i_{pk} (500 mV/s)
1	-1.91	0.48	0.70	4a	-1.55	0.53	—
2	-1.99	0.67	0.74	4b	-1.36	—	—
3a	-1.88	0.65	0.82	5a	-1.63	0.84	0.98
3b	-1.93	0.80	0.84	5b	-1.44	—	—
3c	-1.86	0.45	0.71	6	-1.94	a)	0.46
3d	-1.92	0.83	0.88	7	-1.77	a)	a)
3e	-1.93	0.84	0.85	8	-1.76	a)	a)
3f	-1.85	0.48	0.76	9a	-1.43	a)	0.52
3g	-1.86	0.51	0.87	9b	-1.51	0.72	1.0
3h	-1.84	100 mV/s: 0.68	0.68	10	-1.41	0.80	1.0
3i	-1.77	0.48	0.80	11	-1.20	0.80	1.0
3j	-1.61	a)	a)	13	-1.66	a)	0.71
3k	-1.77	0.72	1.0	14	-1.56	0.84	1.0

a) Das Peakstromverhältnis ist < 0.45 , so daß *Nicholson's*¹⁸⁾ halbempirische Methode nicht anwendbar ist.

Für alle Thione, die bei der Reduktion ESR-spektroskopisch nachweisbare Radikalanionen liefern, ist dadurch gleichzeitig gesichert, daß es sich bei der betreffenden polarographischen Stufe um einen Einelektronenübertragungsprozeß handelt; für die Verbindungen **6–8** kann dasselbe aus den konzentrationsnormierten polarographischen Grenzströmen gefolgert werden, die den im allgemeinen beobachteten Bereich von $8–12 \mu\text{A}/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nicht verlassen. Adamantanthion dagegen (in der Tab. nicht enthalten) nimmt nach unseren Messungen bei $E_{1/2} = -1.81 \text{ V}$ zwei Elektronen auf (konzentrationsnormierter Grenzstrom $14 \mu\text{A}/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $E_{1/2} - E_{3/4} = 30 \text{ mV}$). In Übereinstimmung damit konnte von Adamantanthion wie auch von Thiocampher kein ESR-spektroskopisch nachzuweisendes Radikalanion erzeugt werden. Thiocampher nimmt nach einer älteren Untersuchung auch in neutraler alkoholischer Lösung zwei Elektronen in einer Stufe auf: erst in alkalischem Medium erfolgt eine Trennung in zwei Stufen¹⁹⁾.

Die niedrigen Beträge der Reduktionspotentiale von **4b** und **5b** deuten schon auf eine besondere Struktur der entsprechenden Radikalanionen hin, wie es auch die ESR-spektroskopische Untersuchung von **4b \cdot^-** und **5b \cdot^-** bestätigt. Im übrigen führt die basenkatalysierte Umlagerung von **4b** und **5b** zu 2-Thietanthionen zu Komplikationen¹⁾.

Obwohl nach den ESR-spektroskopischen Ergebnissen eine wesentliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Carbonylgruppe von **4a**^{•-} und **5a**^{•-} nicht stattfindet, sind die Reduktionspotentiale der neutralen 3-Oxocyclobutanthione **4a** und **5a** um 0.2 bis 0.3 V geringer als die von aliphatischen Thioketylen ohne funktionelle Gruppen. Diese Tatsache ist durch den Feldeffekt²⁰ der Carbonylgruppe befriedigend zu erklären. Das veränderte Reduktionspotential ist – wenn man die Beiträge der Carbonylgruppe zur Solvatisierungsenergie von Neutramolekül und Radikalanion durch Inkremente gleicher Größe berücksichtigt – auf eine geänderte Elektronenaffinität von **4a** und **5a** zurückzuführen²¹.

Die Aufnahme eines Elektrons durch die Thiocarbonylgruppe wird durch das Dipolfeld der Carbonylgruppe erleichtert. Setzt man voraus, daß die Ladungsverteilung in der Carbonylgruppe als Punktdipol in der Mitte der CO-Bindung wiedergegeben wird und das Elektron in der Mitte der CS-Bindung lokalisiert ist, so resultiert ein Abstand zwischen Dipol und Elektron von 350 pm (vgl. die Röntgenstrukturanalyse von **4a**²²). Mit einem Dipolmoment von 2.5 D für die CO-Gruppe²³ und unter der Annahme, daß für die mikroskopische Dielektrizitätskonstante der für Kohlenwasserstoffe typische makroskopische Wert $\epsilon = 2$ gilt^{23,24}, erhält man für die Anziehungsenergie ΔE zwischen dem CO-Dipol und dem Radikalelektron in der CS-Gruppe²⁵

$$\Delta E = -0.3 \text{ eV}$$

Nach diesem Ergebnis ist der elektrostatische Feldeffekt tatsächlich von der erforderlichen Größenordnung, um die bei **4a** und **5a** beobachteten geringen Reduktionspotentiale zu erklären. Ein ähnlicher Effekt ist vermutlich auch im 3-Thietanthion **3j** (s. Tab. 1) wirksam.

ESR-spektroskopische Ergebnisse

Die in Lösung gemessenen Kopplungskonstanten und g -Werte der aliphatischen Thioketyle sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Zuordnung der in Tab. 2 angegebenen Kopplungskonstanten erfolgte meist anhand der Signalintensitäten, wie z. B. bei **3a**^{•-} und **3k**^{•-} (Abb. 1 und 2), in einigen Fällen auch durch die Untersuchung isotonenangereicherter Varianten, wie z. B. **1-S**⁹.

Ein positives Vorzeichen für die Thiocarbonyl-¹³C- und ³³S-Kopplungskonstante a_{CS}^{CS} kann in fast allen Fällen aus der Variation der Satelliten-Linienbreite abgeleitet

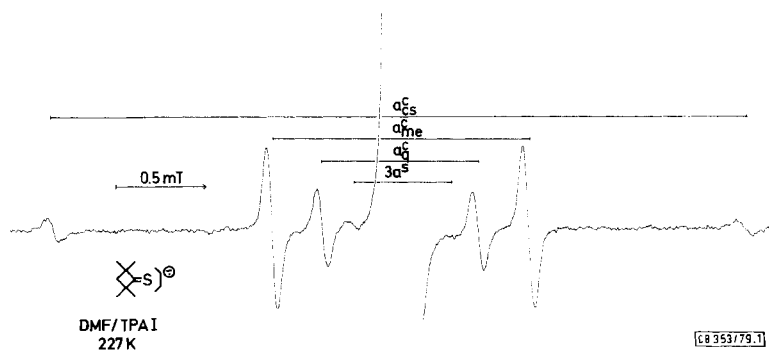
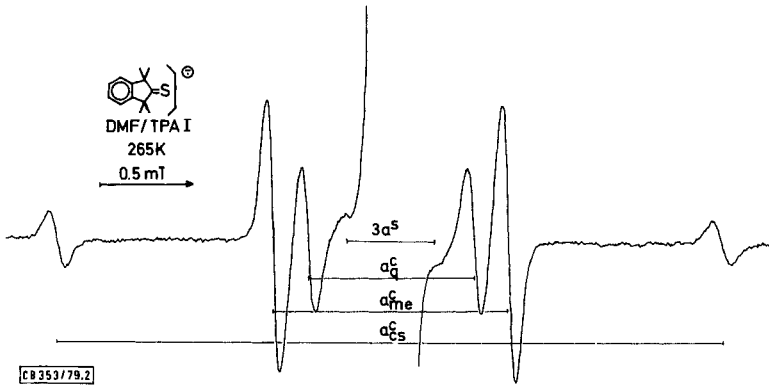


Abb. 1. ESR-Spektrum von **3a**^{•-} bei großer Verstärkung

Abb. 2. ESR-Spektrum von $3k^-$ bei großer VerstärkungTab. 2. Isotrope ESR-Parameter von aliphatischen Thioketylen in Acetonitril (a in mT)

Verb.	$T(K)$	a_{CS}^C	a_q^C ^{a)}	a_{me}^C ^{b)}	a^S	a^H	g
1 ^{c)}	298	4.19	0.80	0.80	0.16	0.015	2.00610
2	298	4.05	d)	1.77 (2C)	d)	0.217 (1H) 0.583 (1H)	2.00568
3a	298	3.96	0.87	1.44	0.19	e)	2.00608
3b	298	3.62	0.84	1.28	d)	0.029	2.00587
3c	258	4.34	0.68	0.93	d)	e)	2.00621
	213	4.34	0.72	1.35	d)	e)	
3d	298	4.10	0.82	1.3	d)	e)	2.00621
3e	215	4.67	d)	1.75 ^{f)} (2C)	d)	e)	2.00600
3f	244	4.30	0.80	1.29	d)	g)	2.00617
3g	242	4.30	0.76	1.34	d)	g)	2.00611
3h	243	4.30	0.74	1.31	d)	g)	2.00614
3i	240	4.43	d)	0.87 ^{f)} (4C)	d)	g)	2.00615
3k	298	3.600	0.882	1.262	0.15	0.02	2.00607
4a	233	3.347 ^{h)}	0.920	1.783	0.22	0.013	2.00663
4b	200 ⁱ⁾	d)	d)	d)	d)	0.052 (12H)	2.0127
5a ^{c)}	217	3.50	d)	d)	d)	e)	2.00635
5b ^{c)}	212	2.02	d)	d)	d)	g)	2.0122

- a) Kopplungskonstante des zur Thiocarbonylgruppe benachbarten quartären C-Atoms. – b) Kopplungskonstante eines zur Thiocarbonylgruppe β -ständigen Methyl- oder Methylen-C-Atoms. – c) Die Messungen wurden auch an 1-C, 5a-C und 5b-C durchgeführt. – d) Eine Kopplungskonstante konnte nicht gemessen werden, da andere Signale die entsprechenden Satelliten überdecken. – e) Keine Aufspaltung zu beobachten. – f) Die Zuordnung dieser Kopplungskonstanten ist wegen der unbekanntenen Konformation nicht sicher. – g) Multipllett, nicht analysiert. – h) $a_{CO}^C = 0.34$ mT. – i) In Dimethylformamid/Acetonitril (3:1).

werden²⁶⁾. Deshalb wird für alle in dieser Arbeit untersuchten Spezies $a_{CS}^C > 0$ vorausgesetzt. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen^{27,28)} folgt für a_q^C ein negatives, für a_{me}^C ein positives Vorzeichen. Für die Protonen-Kopplungskonstanten a^H

kann aus den vorliegenden ESR-Untersuchungen das Vorzeichen nicht bestimmt werden. Da diese Kopplungen keine beim heutigen Wissensstand zu verwertende Informationen über die Strukturen der betreffenden Spezies enthalten, wurde meist auf die Analyse der Protonenmultipletts verzichtet, zumal man bei **3i**⁻, **5a**⁻ und **5b**⁻ ein Gemisch mehrerer Konformationen annehmen muß, so daß eine Zuordnung der Kopplungen praktisch unmöglich wird. Auch bei erniedrigter Temperatur (bis 210 K) konnte kein ESR-Spektrum der Dicyclopropyl-thioketyle **7**⁻ und **8**⁻ sowie des β,γ -ungesättigten Thioketyls **6**⁻ erhalten werden. Nur ein unstrukturiertes Signal ($g = 2.0059$) geringer Intensität wurde bei der Elektrolyse des 3-Thietanthions **3j** bei 208 K erhalten, das bei 225 K jedoch schon wieder verschwand. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den für diese Spezies gemessenen cyclovoltammetrischen Peakstromverhältnissen, die die niedrigsten aller untersuchten Verbindungen sind.

Charakteristische Merkmale der ESR-Spektren aliphatischer Thioketyle sind die großen Thiocarbonyl-C-Kopplungskonstanten (3.6–4.7 mT) und kleinen Schwefelkopplungskonstanten (≈ 0.2 mT). Leider sind gerade die Kopplungskonstanten a_{CS}^C und a^S von vornherein am wenigsten geeignet, Aufschluß über die Spinpopulationen ρ_C^{π} und ρ_S^{π} zu geben, da beide Kopplungskonstanten nach der Karplus-Fraenkel-Gleichung²⁷⁾ für das >C=S -Fragment in einem aliphatischen Thioketyl über unbekannt Parameter Q_M^N von beiden Spinpopulationen abhängen:

$$\begin{aligned} a^S &= Q_S^S \rho_S^{\pi} + Q_C^S \rho_C^{\pi} \\ a^C &= Q_C^C \rho_C^{\pi} + Q_S^C \rho_S^{\pi} \end{aligned}$$

Außerdem ist nicht bekannt, welcher Anteil an den beobachteten Größen auf „out-of-plane“-Schwingungen zurückzuführen ist, die z. B. nach ab-initio-Berechnungen beim *tert*-Butyl-Radikal für ca. 50% der beobachteten Kopplung verantwortlich sind²⁹⁾. Aus diesen Gründen ist es auch nicht möglich, aus der Variation der Größe a_{CS}^C mit der Struktur des Radikals auf eine Variation der C-Spinpopulation ρ_C^{π} zu schließen, ohne vorher Aufschluß über die Strukturabhängigkeit der σ - π -Parameter Q_M^N und über das Schwingungsverhalten jeder Spezies erlangt zu haben.

An dieser Stelle sei deshalb nur konstatiert, daß die relativ geringe Variation (1.1 mT) der Kopplungskonstante a_{CS}^C vom Vierring **3a**⁻ zum Achtring **3e**⁻ gegen eine nichtplanare Gleichgewichtsgeometrie der >C=S -Gruppe spricht, da in einem solchen Fall ein größerer Einfluß der Ringgröße zu erwarten wäre. Dasselbe Argument wurde von Russell und Mitarbb.³⁰⁾ für die analogen Ketyle benutzt, deren Kopplungskonstanten a_{CO}^C 4.3 bis 5.0 mT betragen (Vierring- bis Siebenring-Ketyl). Auch hier liegt das Minimum von a_{CO}^C beim Fünfring-Ketyl. Eine weitere Diskussion der Frage nach der Gleichgewichtsgeometrie wird im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der ESR-Parameter erfolgen (s. u.).

Nach der Stoneschen Theorie³⁰⁾ des g -Wertes von Radikalen besteht ein enger Zusammenhang zwischen dieser Größe und der Schwefel- π -Spinpopulation ρ_S^{π} . Eine quantitative Ausnutzung dieser Beziehung ist jedoch, wie eine Untersuchung der anisotropen ESR-Parameter zeigt²⁶⁾, bei Thioketylen schwieriger, als bisher angenommen wurde^{6b,31)}, da sie die Kenntnis der Energie und der Wellenfunktion mehrerer angeregter Zustände des Radikalanions voraussetzt. Eine erstaunlich gute empirische Korrela-

tion besteht jedoch zwischen den g -Faktoren und den McLachlan-Spinpopulationen ρ_S^π in einer Reihe von anderen schwefelhaltigen Radikalkationen und -anionen³²⁾.

$$\Sigma\rho_S = -202.98 + 101.34 g$$

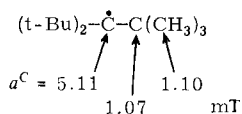
(Standardabweichung SE = 0.048 ρ -Einheiten)

Für g -Werte von 2.0060 bis 2.0062 (s. Tab. 2) erhält man damit $\rho_S^\pi = 0.31$ bis 0.33. Es läßt sich jedoch eine Reihe von Thiylradikalen in der Literatur finden, deren g -Werte den nach obiger Gleichung zu errechnenden Maximalwert von 2.013 weit überschreiten³³⁾, so daß Zweifel angezeigt sind, ob Spezies mit endständigem Schwefel durch diese Gleichung auch zutreffend charakterisiert werden.

Einen weitgehend einwandfreien Zugang zu π -Spinpopulationen eröffnen hingegen die Kopplungskonstanten der quartären C-Atome a_q^C und der Methyl-C-Atome a_{me}^C . Nach der Theorie von Karplus und Fraenkel²⁷⁾ kann man für die Kopplungskonstante a_q^C Proportionalität zu ρ_C^π annehmen:

$$a_q^C = Q_q^C \rho_C^\pi$$

Als „Referenzverbindung“ für Q_q^C benutzt man am sinnvollsten das Tri-*tert*-butylmethyl-Radikal³⁴⁾:



Die Spinpopulation am zentralen Kohlenstoffatom dieser Spezies ist nicht bekannt. Anzunehmen, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Alkylgruppen vernachlässigbar gering ist, stellt unseres Erachtens eine nicht von vornherein gerechtfertigte Näherung dar. Es erscheint uns jedoch vertretbar, davon auszugehen, daß der Effekt der Hyperkonjugation im Tri-*tert*-butylmethyl-Radikal und im *tert*-Butylradikal von vergleichbarer Größe ist. Für die Spinpopulation am zentralen C-Atom in letzterer Verbindung ergibt eine INDO-Berechnung³⁵⁾ $\rho_C^\pi = 0.8 - 0.9$. Legt man diesen Wert auch für unsere Referenzverbindung zugrunde, so erhält man für Q_q^C 1.19 bis 1.34 mT und damit für die Spinpopulation ρ_C^π in $\mathbf{1}^-$:

$$\rho_C^\pi = 0.60 - 0.67$$

Die Variation der Größe a_q^C in der Reihe der aliphatischen Thioketyle ohne weitere funktionelle Gruppen (Tab. 2), besonders der große Wert für $\mathbf{3a}^-$, ist vermutlich auf die Strukturabhängigkeit des Parameters Q_q^C , der u. a. von der Hybridisierung des quartären C-Atoms und von seinem Substitutionsgrad bestimmt wird²⁸⁾, zurückzuführen.

Die Methyl-C-Kopplungskonstante a_{me}^C ist eine Funktion des Diederwinkels Θ (15).

Unter Vernachlässigung eines kleinen winkelunabhängigen Beitrags kann man schreiben:

$$a_{me}^C = Q_{me}^C \rho_C^\pi \cos^2 \Theta,$$

bzw., wenn eine thermische Mittelung über verschiedene Konformationen stattfindet, wie z. B. bei der freien Rotation der *tert*-Butylgruppen in $\mathbf{1}^-$:

$$a_{me}^C = Q_{me}^C \rho_C^\pi \langle \cos^2 \Theta \rangle$$

„Eicht“ man wieder mit Hilfe des Tri-*tert*-butylmethyl-Radikals, so ergibt sich, mit $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.8 - 0.9$ für die Referenzverbindung:

$$\mathbf{1}^{\cdot-}: \rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.58 - 0.65$$

Von vergleichbarer Größe ist, wenn dieses Vorgehen gerechtfertigt ist, auch die Spinpopulation im Di-*tert*-butylketyl³⁹⁾, für welches $a_{\text{me}}^{\text{C}} = a_{\text{q}}^{\text{C}} = 0.77$ mT gefunden wurde.

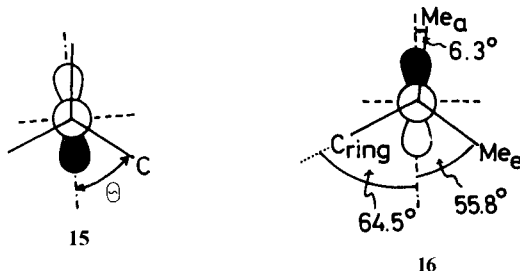
Berechnet man umgekehrt mit dem aus der anisotropen ¹³C-Kopplung²⁶⁾ bestimmten Wert $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.66$ für $\mathbf{1}^{\cdot-}$ die Größe Q_{me}^{C} nach obiger Gleichung, so erhält man unter der Annahme freier Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppen ($\langle \cos^2 \Theta \rangle = 1/2$):

$$Q_{\text{me}}^{\text{C}} = 2.4 \text{ mT,}$$

nahe dem aus NMR-Kontaktverschiebungen von 4-Alkylanilin-Nickel-Komplexen gefundenen Wert von 2.3 mT²⁸⁾.

Eine Zuordnung anhand von Signalintensitäten, wie sie bei den Vier- und Fünfring-Thioketylen $\mathbf{3a}^{\cdot-}$, $\mathbf{3b}^{\cdot-}$ und $\mathbf{3k}^{\cdot-}$ getroffen werden kann, ist bei den Cycloalkanthioketylen $\mathbf{3e-i}$ und beim Thiofenchon-Radikalanion $\mathbf{2}^{\cdot-}$ nicht möglich, da Hauptsignal und Satelliten sich stark überlappen. Die den Spektren zu entnehmenden ¹³C-Kopplungskonstanten zwischen 0.68 und 0.82 mT wurden deshalb, da von ähnlicher Größe wie a_{q}^{C} in $\mathbf{3a}^{\cdot-}$, $\mathbf{3b}^{\cdot-}$ und $\mathbf{3k}^{\cdot-}$, auch hier den quartären C-Atomen zugeschrieben.

Eine Röntgenstrukturanalyse³⁶⁾ von 4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthion ($\mathbf{3h}$) zeigt für dieses Thioketon eine Sesselkonformation mit den folgenden für die Methyl-C-Kopplungskonstanten relevanten Diederwinkeln (16):



Hieraus errechnet sich mit $Q_{\text{me}}^{\text{C}} \cdot \rho_{\text{C}}^{\pi} = 1.6$ mT (wie bei $\mathbf{1}^{\cdot-}$):

$$\text{Me}_a: a^{\text{C}} = 1.58 \text{ mT}$$

$$\text{Me}_e: a^{\text{C}} = 0.506 \text{ mT}$$

$$\text{C}_{\text{ring}}: a^{\text{C}} = 0.296 \text{ mT}$$

Obleich die quantitative Übereinstimmung schlecht ist und auf deutlich veränderte effektive Diederwinkel in den Radikalanionen hinweist, kann doch die Zuordnung der Kopplungskonstanten von ca. 1.3 mT in $\mathbf{3f-3h}^{\cdot-}$ sowie im Tieftemperaturspektrum von $\mathbf{3e}^{\cdot-}$ zu den axialen Methylgruppen als abgesichert gelten.

Für einen schnellen Austausch zwischen axialen und äquatorialen Positionen der Methylgruppe, wie er für $\mathbf{3e}^{\cdot-}$ bei hinreichend hoher Temperatur zu erwarten ist, errechnet man als Mittelwert aus dem bei 213 K gemessenen $a_{\text{me},a}^{\text{C}} \approx 1.32$ mT und dem oben berechneten $a_{\text{me},e}^{\text{C}} \approx 0.51$ mT: $(a_{\text{me}}^{\text{C}})_{\text{mittel}} = 0.92$ mT, in guter Übereinstimmung mit dem bei 258 K erhaltenen Wert.

Wegen der großen Zahl der Freiheitsgrade sind die strukturellen Verhältnisse bei den höheren Homologen $3\mathbf{d}^{\cdot-}$ und $3\mathbf{e}^{\cdot-}$ sowie bei $3\mathbf{i}^{\cdot-}$ zu kompliziert, als daß eine entsprechende Betrachtung sinnvoll wäre.

Das Radikalanion des 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1-on-3-thions $4\mathbf{a}^{\cdot-}$ ist bei Raumtemperatur nur kurzzeitig und mit geringer Intensität zu beobachten. Es ist unter diesen Bedingungen begleitet von einer zweiten Spezies unbekannter Struktur mit $g = 2.007$. Bei Abkühlung auf $T < 250$ K nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis sowie die Lebensdauer von $4\mathbf{a}^{\cdot-}$ bedeutend zu. Das Spektrum (Abb. 3) erlaubt jetzt die Bestimmung aller Kopplungskonstanten mit Ausnahme der ^{17}O -Kopplung.

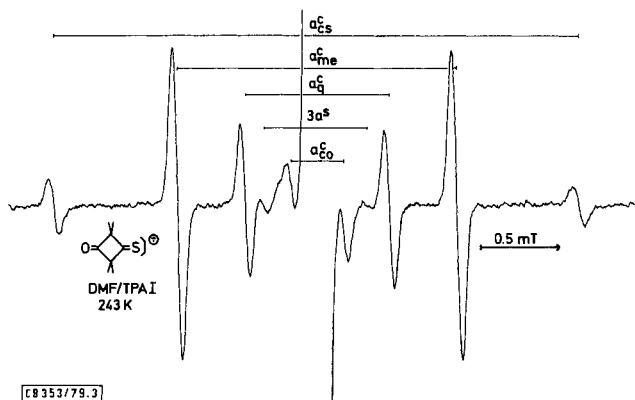
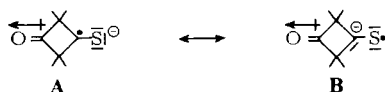


Abb. 3. ESR-Spektrum von $4\mathbf{a}^{\cdot-}$ bei großer Verstärkung

Der Feldeffekt der Carbonylgruppe (vgl. den Abschnitt über $E_{1/2}$, S. 2259 ff.) sollte in $4\mathbf{a}^{\cdot-}$ und $5\mathbf{a}^{\cdot-}$ eine Abnahme der C- π - und eine Zunahme der S- π -Spinpopulation bewirken, da er die Grenzformel **B** gegenüber **A** begünstigt.

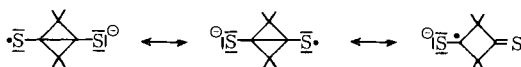


Die relativ großen g -Werte (2.00663 und 2.00635) und kleinen Kopplungskonstanten a_{CS}^{C} (3.35 und 3.50) dieser Spezies scheinen die Vorhersage auf den ersten Blick zu bestätigen. Tatsächlich sind die Verhältnisse komplizierter. Mit $a^{\text{S}} = 0.22$ mT ist die Schwefelkopplungskonstante in $4\mathbf{a}^{\cdot-}$ praktisch nicht größer als für andere Thioketyle. Die anisotrope Kopplungskonstante für das Thiocarbonyl-C-Atom in $5\mathbf{a}^{\cdot-}$ ist mit 3.95 mT nur unbedeutend geringer als beispielsweise für $3\mathbf{k}^{\cdot-}$ (4.14 mT). a_{q}^{C} und a_{me}^{C} sind mit 0.92 und 1.783 mT in $4\mathbf{a}^{\cdot-}$ sogar noch größer als in $3\mathbf{a}^{\cdot-}$ (0.871 und 1.435 mT). Was sich jedoch mit einiger Sicherheit für diese interessanten Spezies aussagen läßt, ist eine Abnahme der C- σ -Spinpopulation (a_{CS}^{C}) und eine Zunahme der S- π -Spinpopulation (g -Wert), verglichen mit Thioketylen ohne weitere funktionelle Gruppen. Die Kopplungskonstante a_{CO}^{C} von ± 0.34 mT ist vermutlich auf Spinpolarisationseffekte zurückzuführen. Auf eine wesentliche Delokalisierung des Elektrons in das C=O- π^* -Orbital ist daraus nicht zu schließen.

Die Radikalanionen der 1,3-Cyclobutandithione **4b**⁻ und **5b**⁻ sind nur bei sehr tiefen Temperaturen (200 – 220 K) stabil genug, um die Registrierung ihrer ESR-Spektren zu erlauben¹⁾. **4b**⁻ liefert dabei ein Multiplett von – wie die Simulation bestätigt – 12 äquivalenten Protonen ($a^H = 0.052$ mT) bei einem g -Wert von 2.0127, der also erheblich größer ist als bei allen anderen gemessenen Thioketylen (2.006 – 2.007). Die homologe Spezies **5b**⁻ ($g = 2.0122$, nicht analysiertes Protonenmultiplett von mindestens zwei Sätzen äquivalenter Protonen) erlaubt die Bestimmung einer ¹³C-Kopplungskonstante von $a^C = 2.20$ mT. Die Zuordnung dieser Größe zu zwei äquivalenten Thiocarbonyl-C-Atomen wird durch die Untersuchung der thiocarbonyl-¹³C-angereicherten Variante **5b-C**⁻ bestätigt: Hier lassen sich die Signale von Spezies registrieren, die zwei Thiocarbonyl-¹³C-Atome besitzen. Die Signalamplituden von Satelliten 2. Generation (I_2 , 2 ¹³C-Atome) und Satelliten 1. Generation (I_1 , 1 ¹³C-Atom) verhalten sich wie 0.26 : 1; das aus dem Anreicherungsgrad $p = 0.31$ berechnete Verhältnis beträgt, in recht guter Übereinstimmung damit:

$$\begin{aligned} I_2/I_1 &= p^2/2p(1-p) && \text{(für die Summe aller vier)} \\ &= 0.225 && \text{bzw. zwei Satelliten)} \end{aligned}$$

Trotz der ungewöhnlich hohen g -Werte von **4b**⁻ und **5b**⁻ handelt es sich, wie wir durch ein Isotopen-Verdünnungsexperiment zeigen konnten¹⁾, nicht um 1,2-Semidithione, die durch Einbau von „CS“ entstanden sein könnten, sondern tatsächlich um 1,3-Cyclobutandithion-Radikalanionen, in denen das ungepaarte Elektron über beide C=S-Gruppen delokalisiert ist. Man muß jedoch, um die hohen g -Werte der beiden Spezies zu erklären, annehmen, daß eine 1,3-Wechselwirkung die Spindichteverteilung zugunsten des Schwefels verändert, wie man es im Valenzstrichbild durch eine Bindung zwischen den Atomen C-1 und C-3 darstellen kann:



Demnach kann man **4b**⁻ und **5b**⁻ als Homosemidithione auffassen.

Interessant wäre zu erfahren, ob das einfach besetzte Orbital in **4b**⁻ bzw. **5b**⁻ von B_{3g} - oder B_{1u} -Symmetrie ist. Leider konnten die Kopplungskonstanten a_q^C und a_{mes}^C , die zur Entscheidung dieser Frage den größten diagnostischen Wert besitzen, da die betreffenden C-Atome in der Knotenebene des B_{3g} - π^* -Orbitals liegen würden, wegen der großen Zentralliniensbreite nicht gemessen werden.

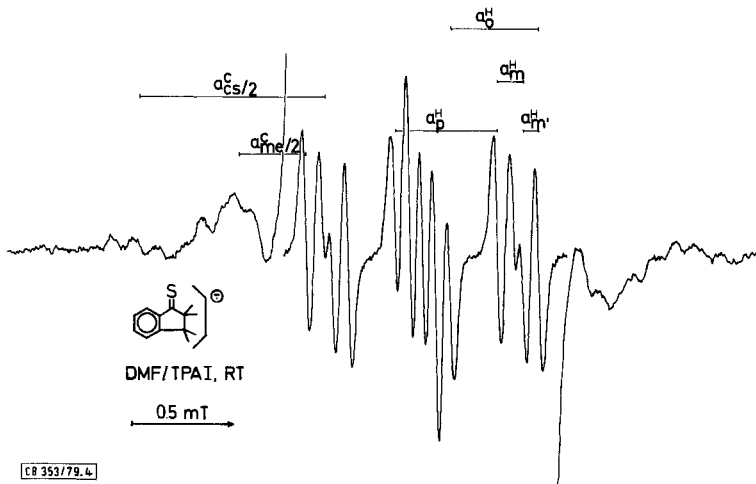
Tab. 3 enthält die an den aromatischen Thioketon-Radikalanionen **9**⁻ – **11**⁻ gemessenen g -Werte und Kopplungskonstanten.

Die Ringprotonen-Kopplungskonstanten von **9a**⁻ und **9b**⁻ einerseits und **10**⁻ (Abb. 4) andererseits zeigen eine Abnahme der Gesamtspinpopulation in der funktionellen Gruppe ρ_F bei Einebnung des π -Systems an. $\rho_F = 1 - \Sigma \rho_\mu^\pi$, μ = Ring-C-Atom; ρ_2^π bis ρ_6^π sind aus den entsprechenden Kopplungskonstanten nach der *McConnell*-Gleichung mit $Q^H = -2.7$ mT bestimmt, ρ_1^π ist gleich Null gesetzt, da Untersuchungen an 1-¹³C-Nitrobenzol³⁷⁾ und HMO/*McLachlan*-Rechnungen an Thiobenzoessäureestern³¹⁾ nahelegen, daß diese Spinpopulation vernachlässigbar gering ist.

Tab. 3. ESR-Parameter von **9**–**11**^{••} (Kopplungskonstanten in mT)

Verb.	T(K)	a_{CS}^C	Ringprotonen- Kopplungskonstanten			$\rho_F^{a)}$	Weitere Kopp- lungskonstanten	g
			a_o^H	a_m^H	a_p^H			
9a	298	–	0.337	0.110	0.44	0.67	$a_{me}^H = 0.017$ mT	2.0070
9b	298	2.13 ^{b)}	0.338	0.116	–	0.67 ^{c)}	$a_{me}^C = 0.485$ mT ^{d,e)} von 215 bis 285 K	2.0067
10	255	1.87	0.443	0.079 0.134	0.502	0.56	$a_{me}^C = 0.656$ mT ^{e)}	2.00625
11	235	1.81 ^{f)}	0.254	0.082	0.285 ^{g)}	0.57	–	2.00693

a) $\rho_F = 1 - \sum_{1-6} \rho_{\mu}^{\pi}$, μ = Ring-C-Atom. – b) An **9b-C1**^{••} bestimmt. – c) Von **9a**^{••} übernom-
men. – d) An **9b-C2**^{••} bestimmt. – e) α -Methylgruppen. – f) An **11-C**^{••} bestimmt. – g) Von
Diphenylthioethyl^{6c)} übernommen.

Abb. 4. ESR-Spektrum von **10**^{••} mit ¹³C-Satelliten bei großer Verstärkung

Dieser Trend spiegelt sich auch in den Werten für a_{me}^C , die einen direkten Zugang zu den Thiocarbonyl-C-Spinpopulationen ermöglichen: Mit $Q_{me}^C = 2.4$ mT (s. oben) und der Annahme freier Drehbarkeit für die der Thiocarbonylgruppe benachbarte *tert*-Butylgruppe in **9b**^{••}, die aufgrund der Konstanz von a_{me}^C zwischen 215 und 285 K erlaubt ist, errechnet man für die Thiocarbonyl-C-Spinpopulation:

$$\mathbf{9b}^{\bullet\bullet}: \rho_C^{\pi} = 0.40$$

Für **10**^{••} erhält man beim Vergleich mit dem aliphatischen Thioketyl **3k**^{••} ($\rho_C^{\pi} = 0.63$, $a_{me}^C = 1.26$ mT):

$$\mathbf{10}^{\bullet\bullet}: \rho_C^{\pi} = 0.33$$

Die Restpopulationen für den Schwefel betragen 0.27 bei **9b**^{••} und 0.23 bei **10**^{••}. Sie liegen damit in derselben Größenordnung wie bei aliphatischen Thioketylen, was auch die g -Werte nahelegen.

Aarons und *Adam*^{6c)} haben versucht, mit Hilfe der PPP-Methode die Thiocarbonyl-C- und -S-Spinpopulationen im Thiobenzophenon-Radikalanion zu berechnen. Ihr Ergebnis, $\rho_C^S = 0.042$ und $\rho_S^S = 0.649$, ist nach unseren Befunden nicht akzeptabel: Weder der g -Wert von $11^{-\cdot}$ noch die Tatsache, daß die ^{33}S -Kopplung wegen ihrer Kleinheit nicht beobachtet werden konnte, deutet auf eine gegenüber aliphatischen Thiokeytlen wesentlich erhöhte Schwefel-Spinpopulation hin.

Aus der anisotropen Thiocarbonyl-C-Kopplungskonstanten²⁶⁾ errechnet man für die Spinpopulation an diesem C-Atom $\rho_C^S = 0.43$, mit den von *Aarons* und *Adam* angegebenen Ringprotonen-Kopplungen erhält man $\rho_H = 0.57$, so daß für den Schwefel $\rho_S^S = 0.14$ resultiert, in guter Übereinstimmung mit den HMO/*McLachlan*-Ergebnissen von *Lunazzi* und Mitarbb.^{6c)} ($\rho_S^S = 0.15$).

Nach unseren Ergebnissen nimmt also die Kohlenstoff-Spinpopulation der Thiocarbonylgruppe bei Verknüpfung mit einem oder zwei Aryl-Resten ab, die Schwefelpopulation ändert sich nur geringfügig.

Obwohl das magnetisch aktive Isotop ^{77}Se ($I = 1/2$) mit 7.5% im natürlichen Isotopengemisch relativ stark vertreten ist, wurde bisher weder in den Radikalanionen von Selenobenzoesäure-*O*-alkylestern³⁸⁾ noch denen von Selenobenzamiden³⁹⁾ eine isotrope ^{77}Se -Kopplung ESR-spektroskopisch festgestellt. Leider muß das gleiche von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Selenoketylen $13^{-\cdot}$ und $14^{-\cdot}$ gesagt werden. Sogar das zu 33% mit ^{77}Se angereicherte 14-Se (Abb. 5) führte nicht zum gewünschten Erfolg.

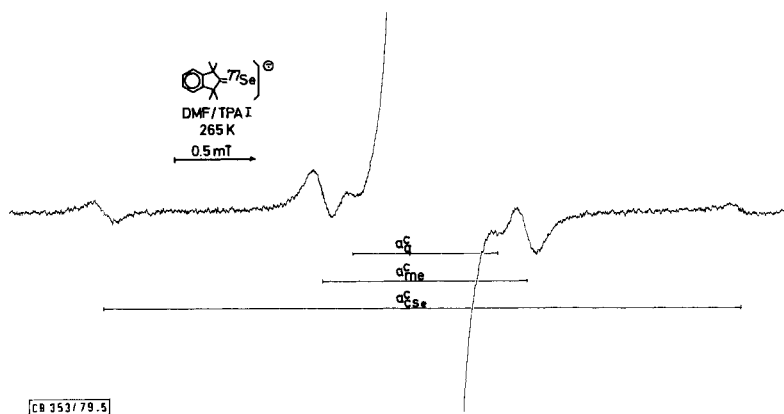


Abb. 5. ESR-Spektrum von $14\text{-Se}^{-\cdot}$ mit ^{13}C -Satelliten

Die isotropen C-Kopplungskonstanten a_q^C und a_{me}^C (s. Tab. 4), die ein Maß für die Spinpopulation am Selenocarbonyl-C-Atom darstellen, sind von den entsprechenden Kopplungen in den analogen Thiokeytlen $1^{-\cdot}$ und $3\mathbf{k}^{-\cdot}$ nur sehr wenig verschieden. Offenbar ist die π -Spindichteverteilung praktisch unabhängig davon, ob es sich beim Heteroatom um Schwefel oder Selen handelt. Der verglichen mit den analogen Thiokeytlen viel höhere g -Faktor (Tab. 4) ist auf die etwa 4.4mal so große Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Selen zurückzuführen.

Tab. 4. ESR-Parameter von $13^{-\cdot}$ und $14^{-\cdot}$

Verbindung	$T(K)$	$a_{C_{Se}}^C$	a_q^C	a_{me}^C	g
13	213	4.70	0.83	0.83	2.0177
14	265	3.99	0.90	1.27	2.0175

Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der ESR-Observablen

Von allen untersuchten Thioketylen erlaubt nur das Radikalanion des Cyclobutanthions $3a^{-\cdot}$ eine genaue Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit aller ESR-Parameter, da es relativ stabil ist und die Satellitensignale so gut getrennt sind, daß sie eine exakte Bestimmung der Kopplungskonstanten ermöglichen (s. Abb. 1). Die Freiheit der Wahl zwischen verschiedenen Lösungsmitteln wird stark eingeschränkt durch die Bedingungen, daß es polar, aprotonisch und inert sein und außerdem genügend Leitsalz lösen muß.

In Propionitril war die Radikalkonzentration so gering, daß nur der g -Wert bestimmt werden konnte. Abb. 6 zeigt den Zusammenhang zwischen den ESR-Observablen von $3a^{-\cdot}$ und den Akzeptorzahlen AN , die die elektrophilen Eigenschaften eines Lösungsmittels charakterisieren⁴⁰⁾.

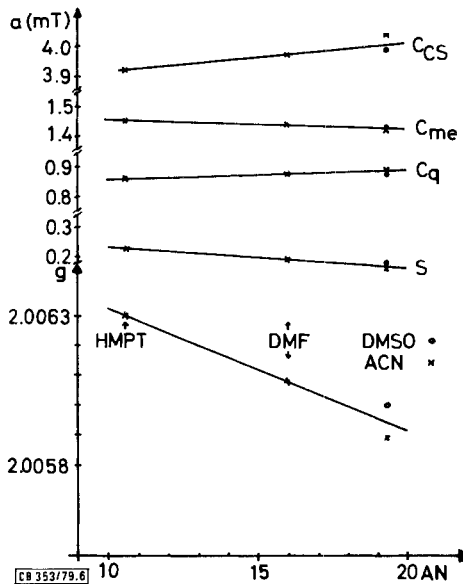


Abb. 6. Lösungsmittelabhängigkeit der ESR-Observablen von $3a^{-\cdot}$ bei Raumtemperatur
 HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid, gesättigt mit Tetrapropylammoniumperchlorat
 DMF = Dimethylformamid mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Tetrapropylammoniumiodid
 DMSO = Dimethylsulfoxid mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Tetrapropylammoniumiodid
 ACN = Acetonitril mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Tetrapropylammoniumiodid

Eine einfache Betrachtung von Valenzstrichformeln vermag die Veränderungen des g -Wertes sowie der Kopplungskonstanten a^S , a_{CS}^C und a_q^C zu erklären:



Ein Elektronenpaarakzeptor, der am Schwefel angreift, stabilisiert die Grenzformel **D** und erniedrigt damit g und a^S , erhöht a_{CS}^C und a_q^C . Unerklärlich bleibt uns die geringe, aber signifikante und reproduzierbare Abnahme der Methyl-C-Kopplung a_{me}^C , die der Spinpopulation am Thiocarbonyl-C-Atom proportional sein und dementsprechend steigen sollte.

Auch in einem einfachen MO-Modell sind die beobachteten Effekte erklärlich. Ein Akzeptor wirkt wie ein vergrößertes Coulomb-Integral h_S für das Schwefel-p-Atomorbital: Das π -Orbital wird mit steigender Differenz $h_C - h_S$ zunehmend am Schwefel, das π^* -Orbital zunehmend am Kohlenstoffatom lokalisiert, so daß dieselben Veränderungen von g -Wert und Kopplungskonstanten resultieren, doch kann auch dieses Modell das Verhalten von a_{me}^C nicht erklären.

Die Korrelation zwischen den verschiedenen Kopplungskonstanten und der Differenz $g - g_e = \Delta g$ ($g_e = g$ -Wert des freien Elektrons) lassen sich durch die folgenden vier Gleichungen wiedergeben, die jeweils die Ausgleichsgeraden durch fünf Punkte repräsentieren:

$$\begin{aligned} a_{CS}^C &= (4.97 \pm 0.13) - (264.7 \pm 34.9) \cdot \Delta g \\ a_q^C &= (1.064 \pm 0.049) - (51.5 \pm 13.1) \cdot \Delta g \\ a_{me}^C &= (1.241 \pm 0.046) + (50.63 \pm 12.34) \cdot \Delta g \\ a^S &= (-0.373 \pm 0.078) + (148.5 \pm 20.8) \cdot \Delta g \end{aligned}$$

Von besonderem Interesse sind die erste und die vierte Gleichung: Die Achsenabschnitte sind dabei nämlich die Kopplungskonstanten in einem fiktiven Thioketyl, das ausschließlich durch Grenzformel **D** wiedergegeben wird, da nach der Stoneschen Theorie³⁰ aus $\Delta g = 0$ auch $\rho_S^{\ominus} = 0$ folgt. Demnach sind dann a_{CS}^C und a^S identisch mit den *Karplus-Fraenkel*-Parametern Q_C^C und Q_S^S :

$$\begin{aligned} a_{CS}^C \Big|_{\Delta g = 0} &= Q_C^C = 5.0 \text{ mT} \\ a^S \Big|_{\Delta g = 0} &= Q_S^S = -0.37 \text{ mT} \end{aligned}$$

Es verdient festgehalten zu werden, daß diese Werte sich nicht auf andere Q -Parameter, auf Abschätzungen von Spinpopulationen oder auf so unsichere Grundlagen wie halbempirische MO-Rechnungen stützen. Es wird lediglich vorausgesetzt, daß der lineare Zusammenhang zwischen a^S bzw. a_{CS}^C und Δg bis $\Delta g = 0$ extrapoliert werden kann. Da jedoch fraglich ist, ob diese Parameter auch für andere als Vierring-Thioketyle gelten, weil man eine Abhängigkeit von der Hybridisierung am Thiocarbonyl-C-Atom annehmen muß und da das Schwingungsverhalten der betreffenden Spezies eine wesentliche Rolle für die Größe der Kopplungskonstanten spielt, sei das Problem der σ - π -Parameter hier nicht weiter behandelt.

Die Frage, ob das *tert*-Butyl-Radikal eine ebene Gleichgewichtsgeometrie besitzt oder ob es ein Doppelminimum auf der „out-of-plane-bending“-Koordinate aufweist, wird noch diskutiert^{29,41}). Als gesichert kann gelten, daß eine negative Temperaturab-

hängigkeit der Kopplungskonstante des trigonalen C-Atoms ein starker Hinweis auf einen nichtplanaren Grundzustand des betreffenden Radikals ist, wenn Matrix- bzw. Lösungsmiteleinflüsse ausgeschlossen werden können. Qualitativ kann man dieses Verhalten durch eine mit der Temperatur zunehmende Population von Schwingungsniveaus erklären, die eine große Wahrscheinlichkeitsamplitude bei der planaren Geometrie besitzen. Legt man dagegen ein harmonisches Oszillatorpotential zugrunde, wie es z. B. für das Methyl-Radikal geschehen ist⁴²⁾, errechnet man für alle Temperaturen eine positive T -Abhängigkeit der betreffenden ¹³C-Kopplungskonstante.

Die Ergebnisse unserer Messungen an den Spezies $3\mathbf{a}^{\cdot-}$ und $3\mathbf{k}^{\cdot-}$ sind in den folgenden Ausgleichsgeraden-Gleichungen zusammengefaßt (Kopplungskonstanten, Beträge in mT):

$3\mathbf{a}^{\cdot-}$, in Dimethylformamid/Acetonitril (3:1), bei 173–275 K:

$$\begin{aligned} a_{\text{CS}}^{\text{C}} &= (3.75 \pm 0.02) + (7.8 \pm 0.8) 10^{-4} T \\ a_{\text{q}}^{\text{C}} &= (0.969 \pm 0.001) - (3.4 \pm 0.6) 10^{-4} T \\ a_{\text{me}}^{\text{C}} &= (1.543 \pm 0.006) - (3.8 \pm 0.3) 10^{-4} T \end{aligned}$$

$3\mathbf{a}^{\cdot-}$, in reinem Dimethylformamid bei 206–292 K:

$$\begin{aligned} a_{\text{CS}}^{\text{C}} &= (3.71 \pm 0.02) + (9.4 \pm 0.6) 10^{-4} T \\ a_{\text{q}}^{\text{C}} &= (0.93 \pm 0.01) - (1.9 \pm 0.5) 10^{-4} T \\ a_{\text{me}}^{\text{C}} &= (1.52 \pm 0.01) - (2.7 \pm 0.5) 10^{-4} T \\ a^{\text{S}} &= (0.13 \pm 0.02) + (2.0 \pm 0.8) 10^{-4} T \\ dg/dT &= 10^{-6}/\text{K} \end{aligned}$$

$3\mathbf{k}^{\cdot-}$, in reinem Dimethylformamid bei 230–291 K:

$$\begin{aligned} a_{\text{CS}}^{\text{C}} &= (3.44 \pm 0.03) + (5.4 \pm 1.1) 10^{-4} T \\ a_{\text{q}}^{\text{C}} &= (0.98 \pm 0.01) - (3.5 \pm 0.3) 10^{-4} T \\ a_{\text{me}}^{\text{C}} &= (1.37 \pm 0.01) - (3.9 \pm 0.4) 10^{-4} T \end{aligned}$$

Die Geradensteigungen $d(a_{\text{CS}}^{\text{C}})/dT$ sind positiv und geben damit nach dem oben gesagten keinen Hinweis auf Nichtplanarität der >C-S -Gruppe, obgleich gerade das Vierring-Thioaketyl $3\mathbf{a}^{\cdot-}$ für eine pyramidale Thiocarbonylgruppe prädestiniert ist, da auf diesem Wege die Baeyer-Spannung verringert werden könnte und bei dieser Verbindung die sterische Wechselwirkung zwischen Methylgruppen und Schwefelatom bei pyramidaler Verzerrung relativ gering bleiben sollte.

Wie bei der Thiocarbonyl-C-Kopplung ist auch bei der Schwefelkopplung die Zunahme mit steigender Temperatur auf den steigenden s-Charakter des π^* -Orbitals am Schwefel zurückzuführen. Wie zu erwarten, ist $d(a_{\text{q}}^{\text{C}})/dT$ negativ, da a_{q}^{C} selbst negativ ist und durch zunehmenden s-Anteil des quartären C-Atoms am π^* -Orbital zu positiven Werten tendiert. Die Variation des g -Wertes ist mit $10^{-6}/\text{K}$ gering und kann – ebenso wie die von a_{me}^{C} – ohne quantitative Berechnungen nicht diskutiert werden.

Um dem Einwand vorbeugend zu begegnen, daß es sich bei den beobachteten Temperaturabhängigkeiten nur um mittelbare Einflüsse handelt, die von einer Veränderung der Wechselwirkung zwischen Radikalanion und Lösungsmittel herrühren, sei noch einmal darauf hingewiesen, daß mit steigendem a_{CS}^{C} auch a_{q}^{C} zunimmt und a^{S} sowie g abnehmen, während mit steigender Temperatur eine Zunahme von a_{CS}^{C} , a^{S} und g , aber eine Abnahme von a_{q}^{C} verbunden ist. Demnach müssen also tatsächlich zwei verschiedene Mechanismen für die beobachteten Veränderungen verantwortlich sein: auf der einen Seite eine Störung der elektronischen Struktur durch Variation der Lösungsmittel-

polarität, auf der anderen Seite eine Veränderung der Populationen von Schwingungsniveaus durch Variation der Temperatur.

Die Interpretation insbesondere der ^{13}C -Kopplungskonstanten erlaubt die Schlußfolgerung, daß es sich bei aliphatischen Thio- und Selenoketylen eher um Sulfido- bzw. Selenidoalkyl-Radikale als um Thiyle bzw. Selenyle handelt⁹⁾. Die wichtigsten Valenzstrukturen sind demnach solche mit dem ungepaarten Elektron in einem Thio- bzw. Selenocarbonyl-C-Atomorbital:



INDO-Rechnungen am Radikalanion von 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanthion (**3a**), die *Semkow*⁴³⁾ durchgeführt hat, ergeben in Übereinstimmung mit diesem Bild eine große negative Ladung am Schwefel (Elektronenpopulation 6.6 – 6.7) und ein fast neutrales Thiocarbonyl-C-Atom (4.0 – 4.1).

Diese Ladungs- und Spindichteverteilung, die der in aliphatischen Ketylen ähnelt, überrascht zunächst angesichts der geringen Differenz der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Schwefel bzw. Selen. Fraglich ist jedoch, ob sich das Konzept der Elektronegativitäten auf geladene Spezies mit ungepaarten Elektronen anwenden läßt⁴⁴⁾. Ausschlaggebend ist hier offenbar die größere Polarisierbarkeit von Schwefel und Selen, die die Aufnahme der negativen Ladung erleichtert. Nach der oben erwähnten INDO-Rechnung ist dabei der Einschluß von Schwefel-d-Orbitalen als Polarisationsfunktionen sehr wichtig.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen sowie ein Doktorandenstipendium (C.-P. Klages). Den Herren cand.-chem. *F. Näumann* und *K. Stender* danken wir für ihre Mithilfe bei der Darstellung von **11-C** und **14**.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Geräte 257 oder 297 der Fa. Perkin-Elmer, KBr-Preßlinge oder Filme. – UV/S-Spektren: Spektralphotometer Perkin-Elmer 200. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Varian T 60 bzw. Bruker WH 270, Tetramethylsilan interner Standard. – Die elektroanalytischen Messungen³⁹⁾ und die Aufnahme der ESR-Spektren^{39, 45)} erfolgten in der früher beschriebenen Weise. Potentiale wurden gegen $\text{Ag}/0.1 \text{ N AgNO}_3/\text{Acetonitril}$ gemessen und auf die gesättigte Kalomelektrode, deren Potential um -0.34 V gegenüber obiger Referenzelektrode verschoben ist, umgerechnet.

2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanthion⁸⁾ (**1**), 2,2,4,4-Tetramethyl- ^{33}S -3-pentanthion⁹⁾ (**1-S**), 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-thion (Thiofenchon)⁸⁾ (**2**), 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanthion¹²⁾ (**3a**), 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanthion¹²⁾ (**3b**), 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanthion¹²⁾ (**3c**), 2,2,7,7-Tetramethylcycloheptanthion¹²⁾ (**3d**), 2,2,8,8-Tetramethylcyclooctanthion¹²⁾ (**3e**), 2,2,4,6,6-Pentamethylcyclohexanthion¹²⁾ (**3f**), 4-Isopropyl-2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthion¹²⁾ (**3g**), 4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthion¹²⁾ (**3h**), 5,6,8,9-Tetrahydro-6,6,8,8-tetramethyl-7H-benzocyclohepten-7-thion¹²⁾ (**3i**), 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon¹⁰⁾ (**4a**), 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutanandithion¹⁰⁾ (**4b**), 14-Thioxodispiro[5.1.5.1]tetradecan-7-on¹¹⁾ (**5a**), 14-Thioxo[7,14- $^{13}\text{C}_2$]dispiro[5.1.5.1]tetradecan-7-on¹⁾ (**5a-C**), Dispiro[5.1.5.1]tetradecan-7,14-dithion¹¹⁾ (**5b**), [7,14- $^{13}\text{C}_2$]Dispiro[5.1.5.1]tetradecan-7,14-

dithion¹⁾ (**5b-C**), 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanselon¹⁷⁾ (**13**), Adamantanthion⁴⁶⁾ und 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-thion (Thiocampher)⁸⁾ sind in der Literatur beschrieben.

Mit Petrolether ist im folgenden stets die bei 60–70°C siedende Fraktion gemeint.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon: Zu 40 g 2-Indanon⁴⁷⁾ (0.3 mol), 210 g Methyljodid (1.48 mol) und 15 g Benzyltriethylammoniumchlorid („TEBA“) tropft man unter kräftigem Rühren und unter Außenkühlung mit Leitungswasser so schnell 150 ml 50proz. Natronlauge, daß das Gemisch gerade siedet. Man rührt noch 1 h nach, gießt dann in ein Gemisch von 100 ml Wasser und 100 ml Petrolether und trennt die organische Phase ab. Nach Waschen mit Wasser, verd. Salzsäure und Wasser, Trocknen mit Magnesiumsulfat, Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 55 g 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon (97%) als schwach bräunliche Kristallmasse. Das Präparat ist laut ¹H-NMR-Spektrum nur sehr geringfügig verunreinigt, für die Schwefelung jedenfalls rein genug. – Sublimation (Bad 65°C, Wasserstrahlvakuum) ergibt farblose Nadeln, Schmp. 74–75°C (Lit.¹⁵⁾ 75–76°C).

Dispiro[cyclopropan-1,1'-indan-3',1''-cyclopropan]-2'-on

Wie vorstehend bringt man 8.0 g 2-Indanon (60 mmol) mit 88 g 1,2-Dibromethan (40 ml, 0.47 mol) zur Reaktion. Als Katalysator dienen 4 g TEBA, als Base 100 ml 50proz. Kalilauge. Nach einer kurzen Anlaufzeit beginnt das Gemisch heftig zu sieden (keine Außenkühlung). Nach Abklingen der Reaktion rührt man noch 5 h und arbeitet dann wie oben, aber mit Ether, auf. Man erhält 11 g Rohprodukt (98%), laut ¹H-NMR noch mit 2-Indanon verunreinigt. Umkristallisation aus Methanol ergibt das analysenreine Produkt in Form von farblosen Kristallen: 7.5 g (67%), Schmp. 88°C, keine Lit.-Angabe. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (AA'BB'-Syst., 8H), 6.92 (AA'BB'-Syst., 4H).

C₁₃H₁₂O (184.2) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.50 H 6.51

1,2,5-Trimethylbicyclo[3.3.1]non-2-en-9-thion (6): Die Lösung von 2.0 g 1,2,5-Trimethylbicyclo[3.3.1]non-2-en-9-on⁴⁸⁾ (11.2 mmol) in 15 ml absol. Methanol wird mit 2.0 g Trimethylorthoformat (2 ml, 19 mmol) versetzt und bei 0°C 1.5 h mit H₂S und HCl gesättigt. Dann wird auf 50 g Eis/Wasser-Gemisch gegossen und mit Petrolether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Säulenchromatographie des Rohprodukts an 160 g Kieselgel mit Petrolether ergibt 0.95 g orangefarbenes Öl (44%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20 (3H, Me), 1.32 (3H, Me), 1.5–2.2 (m, 6H, –[CH₂]₃–), 1.63 (d, 3H, 2-Me, ⁴J_{HH} = 2 Hz), 2.3 (m, 2H, 4-H₂), 5.6 (m, 1H, =CH). – UV/S (Isooctan): 500–510 nm (ε = 9.9), 270 (800), 233 (9440).

C₁₂H₁₈S (194.3) Ber. C 74.17 H 9.34 S 16.50 Gef. C 73.72 H 9.31 S 16.75

2,2,4,4-Tetramethyl-3-thietanthion (3j): 3.3 g 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thietanon⁴⁹⁾ (23 mmol) werden, wie bei **6** beschrieben, mit H₂S und HCl umgesetzt. Nach der Chromatographie bleiben 0.50 g (14%) orangefarbene, sehr flüchtige Kristalle, Schmp. 50–51°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7 (Me). – UV/S (Isooctan): 490 nm (ε = 10), 330 (182), 237 (3860), 211 (15700), 206 (s, 15400).

C₇H₁₂S₂ (160.3) Ber. C 52.45 H 7.55 S 40.00 Gef. C 52.48 H 7.86 S 39.67

1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanthion (3k): Aus 2.3 g 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon (12 mmol) erhält man wie bei **6** (Reaktionsdauer hier 10 h) 0.90 g orangefarbene Kristalle (37%), Schmp. 42°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.38 (12H, Me), 7.12 (4H, arom. H). – UV/S (Isooctan): 527 nm (ε = 8.1), 503 (8.8), 320 (s, 11.1), 261 (3170), 255 (3950), 231 (9660), 207 (12500).

C₁₃H₁₆S (204.3) Ber. C 76.42 H 7.89 S 15.69 Gef.⁵⁰⁾ C 75.60 H 8.00 S 15.48

Dispiro[2.1.2.2]nonan-4-thion (**7**)⁵¹): 1.36 g *Dispiro[2.1.2.2]nonan-4-on*⁵²) (10 mmol) in 20 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan werden mit 5 g Natriumhydrogencarbonat (60 mmol) und dann unter Rühren bei 273 K innerhalb von 6 h mit insgesamt 7 g P_4S_{10} versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt noch 65 h, versetzt mit Wasser und Petrolether, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet (Magnesiumsulfat). Säulenchromatographie des Rohprodukts mit Petrolether an Kieselgel ergibt ein zitronengelbes kristallines Produkt, Schmp. 38–40°C, Ausb. 0.30 g (20%). – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.28 (AA'BB'-Syst., 8H, Cyclopropyl-H), 2.16 (4H). – UV/S (Isooctan): 459 nm ($\epsilon = 15$), 276 (8230), 240 (9130), 203 (5950).

$C_9H_{12}S$ (152.3) Ber. C 71.00 H 7.94 S 21.06 Gef.⁵⁰) C 69.87 H 8.07 S 20.78

Dispiro[cyclopropan-1,1'-indan-3',1''-cyclopropan]-2'-thion (**8**)⁵¹): Die Lösung von 3.7 g des Ketons (s. oben) (20 mmol) und 4.8 g 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid ((4-Methoxyphenyl)thionophosphinsulfid-Dimeres)¹⁴) (**12**) (11 mmol) in 20 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan wird unter Stickstoff 25 min auf Siedetemp. erhitzt. Nach dem Abkühlen arbeitet man wie bei 7 auf. Beim Eindampfen der gelben Fraktionen der Säulenchromatographie erhält man 3.4 g (85%) eines gelben kristallinen Produkts, das sich infolge Polymerisation jedoch nur teilweise wieder lösen läßt. Umkristallisation aus Methanol ergibt ein stabileres Produkt in derben zitronengelben Nadeln, Schmp. 79–80°C. Beim längeren Liegen bei Raumtemp. werden die Kristalle – auch bei Lichtausschluß – trübe und brüchig. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.8$ (AA'BB'-Syst., 8H, Cyclopropyl-H), 6.9 (AA'BB'-Syst., 4H, arom. H). – UV/S (Isooctan): 454 nm ($\epsilon = 13.7$), 324 (3780), 281 (6820), 273 (6690), 267 (s, 5510), 230 (11000), 207 (35000).

$C_{13}H_{12}S$ (200.3) Ber. C 77.95 H 6.04 S 16.01

Gef. C 77.53 H 6.00 S 16.09

Polymeres: Gef. C 76.54 H 5.88 S 15.66

2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanthion (**9a**): Man sättigt eine Lösung von 16.2 g 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanon⁵³) (0.10 mmol) in 100 ml absol. Methanol bei 273 K mit H_2S und HCl und hält die Sättigung durch einen langsamen Strom 30 h aufrecht. Dann gießt man auf Eis, ethert aus und wäscht die etherische Phase nacheinander mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Der tiefviolette ölige Rückstand wird an einer Drehbandkolonne i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Reines Thioketon geht bei 105–108°C/11 Torr über. Ausb. 10.2 g (57%), violettes Öl. – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.38$ (9H, t-Bu), 7.18 (5H, arom. H). – IR (Film): 1112, 757, 698 cm^{-1} (ss).

$C_{11}H_{14}S$ (178.3) Ber. C 74.10 H 7.91 S 17.98 Gef. C 74.35 H 7.90 S 17.68

9a ist offenbar schon einmal dargestellt worden⁵⁴), jedoch ohne daß spektroskopische oder analytische Belege angegeben wurden.

1-(4-tert-Butylphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanthion (**9b**)⁵¹): Man stellt aus 4.7 g 4-tert-Butylbrombenzol⁵⁵) (22 mmol) und 0.35 g Lithiumschnitzeln (50 mmol) in 25 ml absol. Ether in der gewohnten Weise die Aryllithiumlösung her. Dazu tropft man in 10 min ohne äußere Kühlung 1.83 g Pivalonitril (2.4 ml, 22 mmol). Die Lösung siedet und färbt sich gelb. Nach Abkühlen auf Raumtemp. tropft man die Lösung von 1.67 g CS_2 (1.33 ml, 22 mmol) in 5 ml Ether unter Eiskühlung zu. Nach 10 min wird auf Eis gegossen, die wäbr. Phase schnell 3mal mit Ether gewaschen und dann 10 min auf 60–70°C erwärmt. Es wird abgekühlt und das abgeschiedene Öl mit Petrolether abgetrennt. Man erhält nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat aus der organischen Phase 3 g Thion **9b** (58%) als rotvioletten Feststoff. Schmp. 69°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.27$ (9H, t-Bu), 1.35 (9H, t-Bu), 7.07 (4H, arom. H). – UV/S (Isooctan): 565 nm ($\epsilon = 147$), 308 (5560), 226 (s, 10200), 215 (s, 11200).

$C_{15}H_{22}S$ (234.4) Ber. C 76.86 H 9.46 S 13.68 Gef. C 76.81 H 9.85 S 13.68

2,2,3,3-Tetramethyl-1-indanthion (10)⁵¹⁾: Die Lösung von 0.50 g 2,2,3,3-Tetramethyl-1-indanon⁵⁶⁾ (2.6 mmol) und 1.0 g P₄S₁₀ in 5 ml Pyridin wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man in ein Gemisch von Eis und halbkonz. Salzsäure und extrahiert mit Petrolether. Die organische Phase wird mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und eingedampft. Das Rohprodukt kann durch Filtrieren über Kieselgel (Petrolether) gereinigt werden. Man erhält 0.38 g blaurotes Öl (72%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15 (6H, Me), 1.18 (6H, Me), 7–8 (m, arom. H). – UV/S (Isooctan): 622 nm (ε = 2.5), 574 (13.0), 546 (13.2), 328 (s, 8480), 321 (9000), 306 (9340), 297 (s, 8600), 249 (s, 1650), 234 (6240), 229 (6700), 210 (s, 7210), 205 (s, 8100).

C₁₃H₁₆S (204.3) Ber. C 76.42 H 7.89 S 15.69 Gef. C 76.36 H 7.90 S 15.67

1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon-hydrazon: Die Lösung von 40 g 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon (0.21 mmol) und 50 ml 85proz. Hydrazinhydratlösung in 120 ml Diethylenglycol wird 12 h gekocht. Man fügt weitere 50 ml Hydrazinhydratlösung zu und kocht weitere 5 h. Dann gießt man auf Eis, ethert aus und wäscht die organische Phase 3mal mit Wasser. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Abziehen des Ethers erhält man 43 g eines Produkts, das laut ¹H-NMR-Spektrum zu etwa 30% aus der Ausgangsverbindung besteht; das reine Hydrazon wird durch Kristallisation aus Ligroin erhalten. Ausb. 13 g (30%), Schmp. 106°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (6H, Me), 1.57 (6H, Me), 5.2 (breit, 2H, NH₂), 7.1 (4H, arom. H).

C₁₃H₁₈N₂ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85 Gef. C 76.86 H 9.03 N 13.20

1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon-triphenylphosphoranyliden-hydrazon⁵¹⁾: Zu einer Lösung von 21 g Triphenylphosphan (80 mmol) in 250 ml absol. Benzol tropft man bei 0°C innerhalb von 30 min die Lösung von 12.8 g Brom (4.1, 80 mmol) in 50 ml Benzol. Man rührt noch 30 min und fügt dann tropfenweise innerhalb 1 h ein Gemisch von 16 g 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon-hydrazon (80 mmol) und 17.6 g Triethylamin (174 mmol) in 50 ml Benzol zu. Nach 3 h filtriert man das ausgefallene Triethylammoniumbromid ab, wäscht gründlich mit Benzol aus und dampft die vereinten Filtrate ein. Das Rohprodukt (44.3 g) wird aus Dichlormethan/Petrolether (2:1) umkristallisiert: Gelbliches, mikrokristallines Pulver, Ausb. 27 g (73%), Schmp. 168.5–170°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (6H, Me), 1.80 (6H, Me), 7.10 (4H, Phenylen-H), 7.2–8.0 (m, 15H, Phenyl-H).

1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanselon (14)⁵¹⁾: 7.0 g des vorstehenden Phosphoranylidenhydrazons (15 mmol) und 2.72 g graues Selen (35 mol) werden unter Rühren in einer Sublimierapparatur 3 h auf 170°C erhitzt. Das tiefblaue Sublimat wird mit Chloroform gelöst und der Rückstand nach Abziehen des Chloroforms mit wenig Petrolether extrahiert. Die blaue Lösung wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert. Das reine Selenoketon bildet dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 42–44°C. Ausb. 2.36 g (60%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.45 (12H, Me), 7.12 (4H, arom. H). – UV/S (Cyclohexan): 667 nm (ε = 34), 636 (30), 297 (s, 2500), 269 (10600), 208 (s, 12000).

C₁₃H₁₆Se (251.2) Ber. C 62.15 H 6.42 Gef. C 62.14 H 6.59

[carboxyl-¹³C]Pivalinsäure⁵¹⁾: Man setzt 20.7 g [¹³C]Bariumcarbonat (20% ¹³C) (105 mmol) mit 30 ml Perchlorsäure (60proz., 280 mmol) um. Das [¹³C]Kohlendioxid wird über eine aus 15.7 g 2-Chlor-2-methylpropan (18.6 ml, 170 mmol) und 4.13 g Magnesium (170 mmol) in 150 ml Ether dargestellte, auf 263 K gekühlte, stark gerührte Grignardlösung geleitet. Das ¹³CO₂ darf nur langsam freigesetzt werden, da die Reaktion exotherm ist. Man zersetzt mit verd. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und destilliert unter Normaldruck. Das bei 120–164°C übergende Destillat (5.9 g) und der Destillationsrückstand (0.4 g) werden vereinigt: 6.3 g (60%) rohe Pivalinsäure. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (s und d (ca. 3:1), ³J_{C,H} = 4.6 Hz, 9H, Me), 9.9 (1H, OH).

[cyan-¹³C]Pivalonitril wird nach *Lohaus*⁵⁷⁾ aus der rohen ¹³C-angereicherten Pivalinsäure (6.3 g, 62 mmol) mit 9.9 g Chlorsulfonylisocyanat (6 ml, 70 mmol) gewonnen. Destillation an einer Drehbandkolonne ergibt zwei Fraktionen: 0.53 g (Sdp. 80–100 °C) und 2.85 g (Sdp. 100–106 °C); 60%.

Die niedrigsiedende Fraktion ist laut ¹H-NMR zu etwa 30% mit Hexamethylethan aus der Grignard-Reaktion verunreinigt: IR (Film): $\nu_{C\equiv N} = 2090$ und 2117 cm^{-1} (ca. 1:4). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35$ (s und d (ca. 3.5:1), ³J_{C,H} = 5.4 Hz).

2,2,4,4-Tetramethyl-[3-¹³C]-3-pentanthion (**1-C**)⁵¹⁾: Aus der niedrigsiedenden, verunreinigten Fraktion der [cyan-¹³C]Pivalonitril-Darstellung (0.53 g, 4.4 mmol) werden nach der von *Barton* und Mitarbb.⁸⁾ angegebenen Vorschrift 0.12 g **1-C** (17%) erhalten.

IR (Film): Man beobachtet ¹³C-Satelliten bei der starken Bande mit $\nu = 1116\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = -23\text{ cm}^{-1}$) und bei der schwachen Bande mit $\nu = 684\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = -19\text{ cm}^{-1}$). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.38$ (s und d, ³J_{C,H} = 3.6 Hz).

1-(4-*tert*-Butyl-[2,3,5,6-^D₄]phenyl)-2,2-dimethyl-[1-¹³C]-1-propanthion (**9b-C1**)⁵¹⁾: Man arbeitet wie bei der Darstellung der unmarkierten Verbindung **9b**. Aus 0.42 g [cyan-¹³C]Pivalonitril (0.55 ml, 5 mmol) erhält man 0.30 g (25%) Thion **9b-C1**. Schmp. 63–64 °C (nicht umkristallisiert). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.37$ (9H), 1.45 (9H, s und d, ³J_{C,H} = 4.3 Hz).

4-*tert*-Butyl-[carboxyl-¹³C-2,3,5,6-^D₄]benzoesäure⁵¹⁾: Aus 9.36 g [¹³C]Bariumcarbonat (20% ¹³C) (47 mmol) mit Perchlorsäure freigesetztes, mit Schwefelsäure getrocknetes [¹³C]Kohlendioxid wird auf eine bei 77 K in einem Schlenk-Rohr eingefrorene Grignard-Lösung aus 13 g 1-Brom-4-*tert*-butyl-[2,3,5,6-^D₄]benzol (60 mmol) kondensiert. Beim Entfernen der Kühlung reagiert die auftauende etherische Lösung mit dem ¹³CO₂. Verdampfendes Kohlendioxid wird in einem Ballon aufgefangen und kann erneut aufkondensiert werden usw. Man arbeitet wie üblich auf. 4.5 g (53%), Schmp. 155–158 °C (Lit.⁵⁸⁾ 165 °C).

4-*tert*-Butyl-[carbonyl-¹³C-2,3,5,6-^D₄]benzoylchlorid: Zur Verhinderung eines H-D-Austausches bei der folgenden Reaktion wird das saure Proton der oben dargestellten Benzoesäure durch dreimaliges Lösen in 2 ml Ethan-[D]ol und Eindampfen gegen Deuterium ersetzt. Dann werden 4.4 g (25 mmol) der angereicherten Säure mit 3 ml Thionylchlorid und 3 Tropfen DMF 14 h unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Überschüssiges Chlorierungsmittel wird abdestilliert, und die letzten Reste werden i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Das rohe Säurechlorid wird ohne Destillation weiter verarbeitet.

4,4'-*Di-tert*-butyl-[carbonyl-¹³C-2,3,5,6-^D₄]benzophenon: Das Säurechlorid wird mit 3.7 g AlCl₃ (28 mmol) in 8 ml 1,2-Dichlorethan vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man dann 3.3 g *tert*-Butylbenzol (25 mmol) zu, rührt 3 h, gießt auf Eis und extrahiert dreimal mit Dichlormethan. Die Extrakte werden mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein dunkelrotes, sirupöses Produkt, das aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle kristallisiert wird: 1.54 g (20%), schwach gelber Feststoff, Schmp. 128–131 °C (Lit.⁵⁹⁾ 134–135.5 °C).

4,4'-*Di-tert*-butyl-[thiocarbonyl-¹³C-2,3,5,6-^D₄]thiobenzophenon (**11-C**)⁵¹⁾: Die Schwefelung mit **12**¹⁴⁾ erfolgt wie bei Verbindung **8**. Aus 0.45 g des entsprechenden Benzophenons (1.5 mmol) wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Essigester (20:1) 0.10 g (22%) **11-C** erhalten. Unmarkiertes 4,4'-*Di-tert*-butylthiobenzophenon (**11**) erhielten wir in derselben Weise aus dem Keton.

1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-([¹³C][^D₃]methyl)-1-propanthion (**9b-C2**)⁵¹⁾: Die Lösung von 1.63 g 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-1-propanon⁶⁰⁾ (8 mmol) in 30 ml absol. Toluol wird mit 0.31 g Natriumamid (8 mmol) 3 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und spült die

gelbe Lösung zur Entfernung von Ammoniak mit Stickstoff. Man kühlt auf 0 °C und fügt 1.0 g [¹³C,^D₃]Methyliodid (90% ¹³C) (7.6 mmol) in 5 ml Toluol zu. Nach 15 min Rühren bei 0 °C erwärmt man langsam auf 120 °C und kocht 30 min (Bildung eines weißen Niederschlags von Natriumiodid, Entfärbung der Lösung). Man fügt 2.0 g **12** zu und erhitzt 3.5 h unter Rückfluß. Dann wird abgekühlt, mit Wasser gewaschen und nach Einengen zunächst mit Dichlormethan, dann noch einmal mit Tetrachlormethan an Kieselgel säulenchromatographiert. Man erhält 0.55 g rot-weißes kristallines Produkt (30%), Schmp. 61 – 63 °C (nicht umkristallisiert).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.33 (9H), 1.45 (6H, ³J_{C,H} = 4.6 Hz).

1,1,3,3-Tetramethyl-⁷⁷SeJ-2-indanselon (14-Se)⁵¹: Ein Gemisch aus 172 mg grauem ⁷⁷Se (33%) (Rohstoff-Einfuhr-GmbH, Düsseldorf) und 1.0 g 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon-triphenylphosphoranyliden-hydrazone (2.2 mmol) wird unter Rühren in einer Sublimationsapparatur 1.5 h auf 180 – 190 °C erhitzt. Das Sublimat wird mit Petrolether extrahiert, das Filtrat über eine kurze Säule (10 cm × 1 cm Ø) (Kieselgel, Petrolether) chromatographiert. Man erhält 90 mg (33%) Selon als blaues Öl, das erst in der Kühltruhe erstarrt (Schmp. von reinem Selon **14**: 42 – 44 °C). Die offensichtlich noch vorhandene Verunreinigung stört aber bei der ESR-Untersuchung des Selenoketyls nicht.

Literatur

- ¹) 4. Mittel.: L. Kistenbrügger, C.-P. Klages und J. Voß, J. Chem. Res. **1979**, (S) 320, (M) 3656.
- ²) N. Hirota und S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4424 (1960).
- ³) ^{3a}) R. L. Ward, J. Chem. Phys. **36**, 2230 (1962). – ^{3b}) N. K. Ray, R. K. Gupta und P. T. Narasimhan, Mol. Phys. **10**, 601 (1966). – ^{3c}) N. Hirota, J. Am. Chem. Soc. **89**, 32 (1967). – ^{3d}) G. A. Russell und G. R. Underwood, J. Phys. Chem. **72**, 1074 (1968). – ^{3e}) J. E. Bennett, B. Mile und A. Thomas, J. Chem. Soc. A **1968**, 298. – ^{3f}) G. A. Russell, D. F. Lawson, H. L. Malkus und P. R. Whittle, J. Chem. Phys. **54**, 2164 (1971). – ^{3g}) V. Rautenstrauch und M. Geoffrey, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5035 (1976). – ^{3h}) N. Hirota, Metal Ketyls and Related Radical Ions, in: Radical Ions, Herausgeber E. T. Kaiser und L. Kevan, Interscience Publishers, New York 1968.
- ⁴) G. A. Russell, J. L. Gerlock und G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5209 (1972).
- ⁵) P. Neta und R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. **75**, 2277 (1971).
- ⁶) ^{6a}) E. G. Janzen und C. M. Dubose jr., J. Chem. Phys. **70**, 3372 (1966). – ^{6b}) H. C. Heller, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4288 (1967). – ^{6c}) L. J. Aarons und F. C. Adam, Can. J. Chem. **50**, 1390 (1972). – ^{6d}) F. C. Adam und L. J. Aarons, ebenda **50**, 1427 (1972). – ^{6e}) L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti und G. Placucci, J. Chem. Soc. B **1971**, 162.
- ⁷) C.-P. Klages und J. Voß, Angew. Chem. **89**, 743 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 725 (1977).
- ⁸) D. H. R. Barton, F. S. Guziec jr. und I. Shahak, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 1794.
- ⁹) C.-P. Klages und J. Voß, Angew. Chem. **89**, 744 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 726 (1977).
- ¹⁰) E. U. Elam und H. E. Davis, J. Org. Chem. **32**, 1562 (1967).
- ¹¹) Eastman Kodak Co. (Erf. E. U. Elam), Brit. Pat. 1, 137, 377 (18. Dez. 1968); [Chem. Abstr. **70**, 96253 d (1969)].
- ¹²) C.-P. Klages und J. Voß, J. Chem. Res. **1977**, (S) 146, (M) 1831.
- ¹³) R. Ahmed und W. Lwowski, Tetrahedron Lett. **1969**, 3611.
- ¹⁴) B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilson und S.-O. Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 223 (1978).
- ¹⁵) J. E. Starr und R. H. Eastman, J. Org. Chem. **31**, 1393 (1966).
- ¹⁶) H. J. Reich und J. M. Renga, Tetrahedron Lett. **1974**, 2747.
- ¹⁷) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly und F. S. Guziec jr., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2079.
- ¹⁸) R. S. Nicholson, Anal. Chem. **38**, 1406 (1966).
- ¹⁹) R. M. Elofson, F. F. Gadallah und L. A. Gadallah, Can. J. Chem. **47**, 3979 (1969).
- ²⁰) J. N. Murrell, Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967. – ^{20a}) S. 157. – ^{20b}) S. 24. – ^{20c}) S. 246.
- ²¹) V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc. **98**, 98 (1976).

- 22) C. D. Shirrell und D. E. Williams, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1974 (1974).
- 23) O. Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, Georg Thieme Publishers, Stuttgart 1975.
- 24) J. W. Smith, Electric Dipole Moments, Kap. 7, Butterworths, London 1955.
- 25) Chr. Gehrtsen, Physik, S. 179, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.
- 26) C.-P. Klages, Dissertation, Univ. Hamburg 1979; D. Helling, C.-P. Klages und J. Voß, Thioketyle, in Vorbereitung.
- 27) M. Karplus und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **35**, 1312 (1961).
- 28) L. M. Stock und M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc. **99**, 50 (1977).
- 29) T. A. Claxton, E. Platt und M. C. R. Symons, Mol. Phys. **32**, 1321 (1976).
- 30) A. J. Stone, Proc. R. Soc. London, Ser. A **271**, 424 (1963); A. J. Stone, Mol. Phys. **6**, 509 (1963).
- 31) J. Voß und K. Schlapkohl, Tetrahedron **31**, 2982 (1975).
- 32) G. Brähler, Dissertation, Univ. Frankfurt 1978; vgl. auch H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, Chem. Ber. **113**, 289 (1980).
- 33) 33a) Y. Kurita und W. Gordy, J. Chem. Phys. **34**, 282 (1961). – 33b) J. H. Hadley jr. und W. Gordy, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **74**, 216 (1977), und dort zitierte Literatur. – 33c) E. Sagstuen und Ch. Alexander jr., J. Chem. Phys. **68**, 762 (1978).
- 34) D. Griller und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6715 (1974).
- 35) P. J. Krusic und R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. **98**, 230 (1976).
- 36) Über diese Röntgenstrukturanalyse, die von G. Adiwidjaja, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, durchgeführt wurde, werden wir demnächst in anderem Zusammenhang berichten.
- 37) G. L. Swartz und W. M. Gulick jr., Mol. Phys. **30**, 869 (1975).
- 38) C.-P. Klages, W.-D. Malmberg und J. Voß, J. Chem. Res. **1979**, (S) 160, (M) 2072.
- 39) J. Voß und F.-R. Bruhn, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1931; F.-R. Bruhn, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1978.
- 40) V. Gutman, Elektrochim. Acta **21**, 661 (1976).
- 41) J. B. Lisle, L. F. Williams und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. **98**, 227 (1976); P. J. Krusic und P. Meakin, ebenda **98**, 228 (1976); L. Bonazzola, N. Leray und J. Roncin, ebenda **99**, 8348 (1977); J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris und M. Winter, Phys. Scr. **16**, 197 (1977).
- 42) B. T. Sutcliffe und C. Gaze, Mol. Phys. **35**, 525 (1978).
- 43) Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Bock und Dr. A. Semkow, Univ. Frankfurt, für die Kooperation.
- 44) M. J. S. Dewar, persönliche Mitteilung.
- 45) C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmäser und J. Voß, J. Phys. Chem. **83**, 738 (1979).
- 46) J. W. Greidanus, Can. J. Chem. **48**, 3530 (1970).
- 47) Organic Syntheses, Coll. Vol. V, S. 647, Herausgeber H. E. Baumgarten, John Wiley and Sons, New York 1973.
- 48) J. A. Marshall und D. A. Schaeffer, J. Org. Chem. **30**, 3642 (1965).
- 49) G. Claeson, A. Thalén und L. Schotte, Ark. Kemi **21**, 295 (1963).
- 50) Der zu niedrige C-Wert ist vermutlich auf Verflüchtigung der Substanz im Analysator zurückzuführen.
- 51) Die Reaktion wird unter N₂ ausgeführt.
- 52) P. Liverend und J.-M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 116.
- 53) M^{me} Ramart-Lucas und F. Salmon-Legagneur, C. R. Acad. Sci. **184**, 103 (1927).
- 54) M. Dagonneau und J. Vialle, Tetrahedron **30**, 415 (1974).
- 55) Organikum, 7. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.
- 56) E. Rothstein und M. A. Saboor, J. Chem. Soc. **1943**, 425.
- 57) G. Lohaus, Chem. Ber. **100**, 2719 (1967).
- 58) Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1971–1972.
- 59) S. J. Cristol, R. A. Hayes und H. L. Haller, J. Am. Chem. Soc. **68**, 913 (1946).
- 60) G. F. Hennion und L. A. Auspos, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1603 (1943).