

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, 95¹⁾**1,2-Dithiolan – Bindungsmodell für α -Liponsäure**Hans Bock*, Udo Stein²⁾ und Andrzej SemkowInstitut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

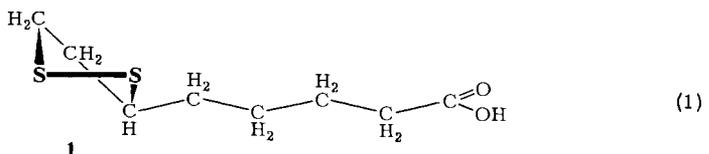
Eingegangen am 18. Dezember 1979

Die biochemische Wirkgruppe von α -Liponsäure (**1**) – ein gesättigter Fünfring mit zwei benachbarten Schwefelzentren – findet sich in 1,2-Dithiolan (**2**) wieder, welches ungewöhnliche Moleküleigenschaften besitzt: Entsprechend dem geringen Torsionswinkel von etwa 30° zwischen den Schwefel-Elektronenpaaren n_S sind die beiden n_S -Ionisierungen um 1.72 eV aufgespalten. Infolge der niedrigen ersten Ionisierungsenergie läßt sich – wie auch aus α -Liponsäure selbst – durch selektive Oxidation mit $AlCl_3$ in H_2CCl_2 ein beständiges Radikalkation $(H_2C)_3S_2^{\bullet\oplus}$ erzeugen, dessen temperaturabhängiges ESR-Spektrum eine Einebnung der Disulfid-Bindung sowie ein Umklappen der abgewinkelten Methylen-Brücke innerhalb der ESR-Zeitskala anzeigt. Geometrieoptimierte closed- und open shell-SCF-Berechnungen stützen die Spektrenzuordnung und geben Einblick in die Ladungsverteilung von Fünfring-Disulfiden.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, 95¹⁾**1,2-Dithiolane – Bonding Model for α -Lipoic Acid**

The biochemically active group of α -lipoic acid (**1**) – a saturated five-membered ring containing two adjacent sulfur centers – is retained in 1,2-dithiolane (**2**), which displays unusual molecular properties: in accordance with the small dihedral angle of ca. 30° between the sulfur lone pairs n_S , the two n_S ionizations are splitted by 1.72 eV. Due to the low first ionization energy, selective oxidation using $AlCl_3$ in H_2CCl_2 yields – also from α -lipoic acid itself – a stable radical cation $(H_2C)_3S_2^{\bullet\oplus}$, the temperature-dependent ESR spectrum of which evidences the planarization of the disulfide bond and a flickering of the twisted methylene bridge within the ESR time scale. Geometry-optimized closed and open shell SCF calculations support the assignment of the spectra and provide insight into the charge balance of five-membered ring disulfides.

α -Liponsäure (**1**) spielt als Coenzym eine wichtige Rolle, z. B. bei der oxidativen Decarboxylierung von Brenztraubensäure³⁾. Hierbei wird die SS-Bindung unter gleichzeitigem „Atom-Transfer“⁴⁾ reduktiv geöffnet und oxidativ geschlossen. Stets erfolgt die reduktive und/oder nucleophile Öffnung der SS-Brücke in gesättigten Fünfring-Disulfiden



fiden wesentlich rascher als in offenkettigen Derivaten⁵⁾. Als Ursache wird Torsionsspannung angenommen⁵⁾, die sich im kleinen Torsionswinkel $\text{CSSC} = 35^\circ$ ^{6,7)} zu erkennen gibt.

Insgesamt überstreichen die SS-Bindungsabstände in Verbindungen $(\text{X})\text{S}-\text{S}(\text{X})$ den weiten Bereich⁶⁾ von 188 (FSSF) bis zu 258 pm (in S_4N_4). Vergleicht man – um elektronische Substituenteneffekte weitgehend auszuschließen – nur Kohlenstoff-Disulfide $(\text{C}_R)\text{S}-\text{S}(\text{C}_R)$, so resultiert eine zufriedenstellende Regressionsgerade in Funktion des Torsionswinkels⁸⁾ (Abb. 1).

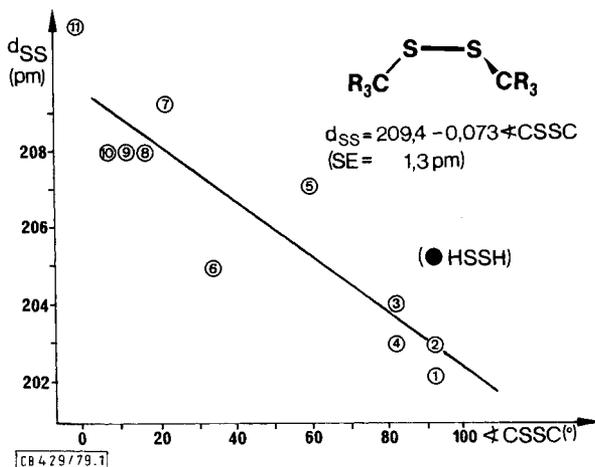


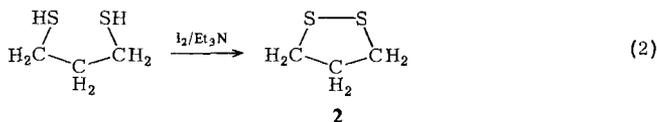
Abb. 1. Korrelation der Bindungslängen d_{SS} (pm) von Kohlenstoff-Disulfiden $(\text{C}_R)\text{S}-\text{S}(\text{C}_R)$ mit deren Torsionswinkeln $\text{CS}-\text{SC}$ (\circ). Es bedeuten^{6,8)}: ① $\text{C}_R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ② $\text{C}_R = \text{C}_6\text{H}_5$, ③ $\text{C}_R = \text{CH}_3$, ④ $\text{C}_R = \text{C}_2\text{H}_5$, ⑤ 1,2-Dithian-3,6-dicarbonsäure, ⑥ Liponsäure, ⑦ 1,2-Dithiolan-4-carbonsäure, ⑧ Arantoin, ⑨ Gliotoxin, ⑩ Sporidesmin und ⑪ Naphthaceno[5,6-cd':11,12-c'd']bis[1,2]dithiol („Tetrathiatetracen“)

Der Regression (Abb. 1) ist zu entnehmen: Der $(\text{C})\text{S}-\text{S}(\text{C})$ -Bindungsabstand beträgt bei gekreuzten Schwefel-Elektronenpaaren ($\text{CSSC} \approx 90^\circ$) etwa 202 pm, wird mit abnehmendem Torsionswinkel immer länger und erreicht bei Einebnung ($\text{CSSC} \approx 0^\circ$) etwa 210 pm. In gleicher Richtung sinken die SS-Streckschwingungsfrequenzen⁸⁾ $\tilde{\nu}_{\text{SS}}$ (cm^{-1}) = $482 + 0,36 \cdot (\text{CSSC})$, SE = 2,6²⁾, sowie die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien $\tilde{\nu}_{\text{m}}^{n \rightarrow \pi^*}$ (cm^{-1}) = $26370 + 150 \cdot (\text{CSSC})$, SE = 930²⁾, und nimmt die Aufspaltung der n_S -Ionisierungsenergien $\Delta \text{IE}_{1,2}$ zu^{9,10)}. Diese Befunde lassen sich qualitativ mit zunehmend ungünstiger Ladungsanhäufung im Bereich der elektronenreichen SS-Bindung deuten, die bei optimaler Anordnung der Schwefel-Elektronenpaare n_S ($\text{CSSC} \approx 90^\circ$)¹¹⁾ oder durch Elektronenakzeptor-Substituenten wie $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ ¹²⁾ verringert werden kann.

α -Liponsäure mit ihrem relativ kleinen Torsionswinkel CSSC sollte daher eine vergleichsweise elektronenreiche SS-Bindung aufweisen. Für eine Untersuchung weiterer Moleküleigenschaften ist als einfachere Modellverbindung höherer Symmetrie der Grundkörper 1,2-Dithiolan (2) vorzuziehen.

A. Das Photoelektronen-Spektrum von 1,2-Dithiolan und seine Zuordnung

Trotz der erheblichen Polymerisationstendenz¹³⁻¹⁵) kann 1,2-Dithiolan (**2**) in Substanz erhalten werden, wenn man die Iod-Oxidation von 1,3-Propanedithiol mit Triethylamin als Inhibitor unter Ausschluß von Licht und Luft durchführt.



Die Aufnahme des PE-Spektrums (Abb. 2) gelingt durch rasches Abziehen des Lösungsmittels mit der Hochvakuumpumpe des Spektrometers unter gelindem Erhitzen (vgl. Exp. Teil).

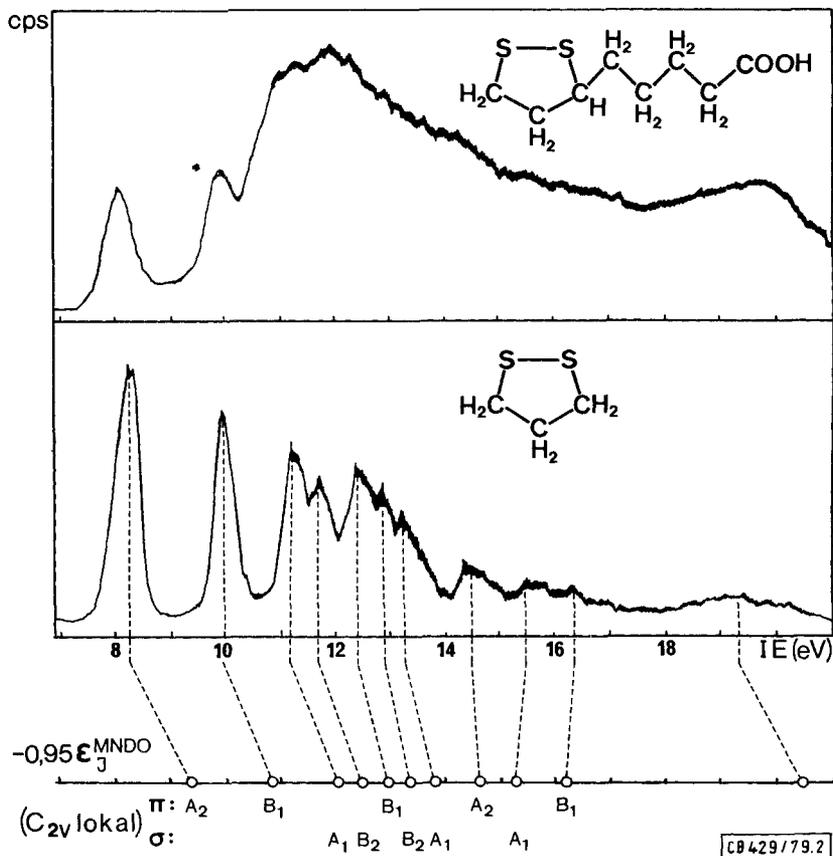
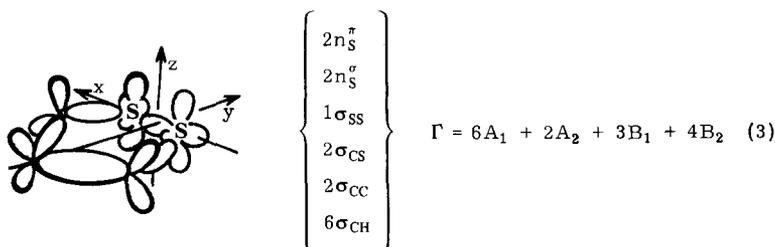
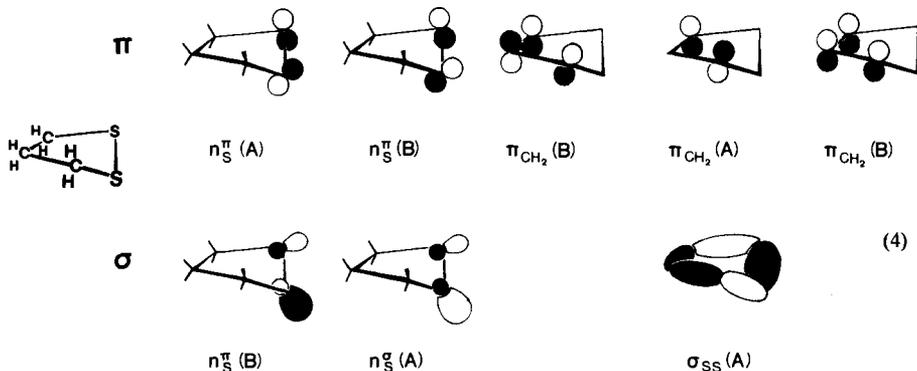


Abb. 2. He(I)-PE-Spektren von 1,2-Dithiolan (**2**) ($IE_n^y = 8.25/9.97/11.2/11.6/12.4/12.8/13.4/14.5/15.5/16.4$ und 19.0 eV) sowie von α -Liponsäure (**1**)¹⁰). Die Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ wird qualitativ unter Annahme lokaler C_{2v} -Symmetrie erläutert (s. Text)

Wie ersichtlich (Abb. 2), ist das Ionisationsmuster von 1,2-Dithiolan im Gegensatz zu dem der α -Liponsäure völlig aufgelöst: Man erkennt 11 der insgesamt für 30 Valenzelektronen zu erwartenden 15 Ionisierungsbanden, die restlichen Radikalkation-Zustände mit überwiegenden $2s_C$ -Anteilen liegen außerhalb des He(I)-Meßbereiches bis 21.21 eV¹⁶⁾. Die Zuordnung erfolgt via Koopmans-Korrelation [$IE_n = 2.34 + 0.9 \cdot (-\epsilon_j^{MND0})$, SE = 0.1 eV] anhand von MNDO-Eigenwerten nach vorangegangener Geometrieoptimierung (vgl. Exp. Teil) und läßt sich qualitativ mit einem Bindungsoptional-Modell erläutern. Unter der vereinfachenden Annahme von C_{2v} -Symmetrie liefert Ausreduktion des Bindungs-Basisatzes die irreduziblen Darstellungen (3).



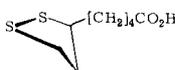
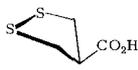
Von den resultierenden Basisorbital-Kombinationen sind die fünf der Symmetrierassen A_2 und B_1 vom π -Typ; die restlichen zehn (C_{2v} : $6A_1 + 4B_2$) beschreiben das σ -Gerüst, z. B. (4).

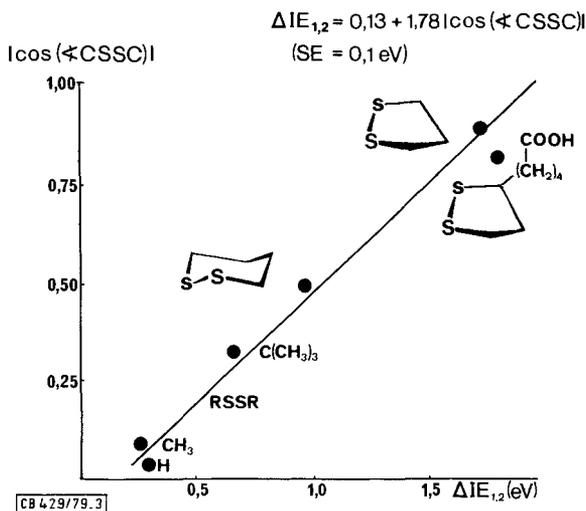


Berücksichtigt man zusätzlich die Mischung gleichsymmetrischer Basisorbital-Kombinationen nach Störung 2. Ordnung¹⁷⁾, so ergeben sich Molekülorbitale wie σ_{SS} (4), welche die Verteilung der positiven Ladung in den durch Ionisation resultierenden Radikalkation-Zuständen (Abb. 2) qualitativ wiedergeben¹⁸⁾.

Nach der getroffenen Zuordnung entstehen die beiden niedrigsten Radikalkation-Zustände von 1,2-Dithiolan durch Ionisierung der Disulfid- π -Elektronenpaare, die wegen des kleinen Torsionswinkels $CSSC < 30^\circ$ ⁶⁾ kaum σ -Gerüstanteile enthalten. Die Energiedifferenz $\Delta IE_{1,2} = 1.72$ eV ist – zusammen mit dem vergleichbaren Wert für α -Liponsäure – die größte bislang bekannte Aufspaltung für Disulfide (Tab. 1).

Tab. 1. Differenzen der n_S -Ionisierungsenergien $\Delta IE_{1,2}$ (eV) von Disulfiden XS-SX

XS-SX	Lit.	$\angle XSSX$	IE_1	IE_2	$\Delta IE_{1,2}$	$\overline{IE}_{1,2}$
$H_3CS-SCH_3$	9)	84.7°	8.97	9.21	0.24	9.09
$(H_3C)_3CS-SC(CH_3)_3$	9)	110°	8.17	8.82	0.65	8.50
	9)	60°	8.36	9.31	0.95	8.84
	10)	35°	8.06	9.89	1.79	8.98
	10)	26°	8.25	9.97	1.72	9.11
BrS-SBr	12)	83.5°	9.60	9.85	0.25	9.73
HS-SH	9,12)	90.6°	10.01	10.28	0.27	10.19
ClS-SCl	12)	84.8°	10.10	10.30	0.20	10.20
FS-SF	12)	87.9°	10.84	11.25	0.41	11.05

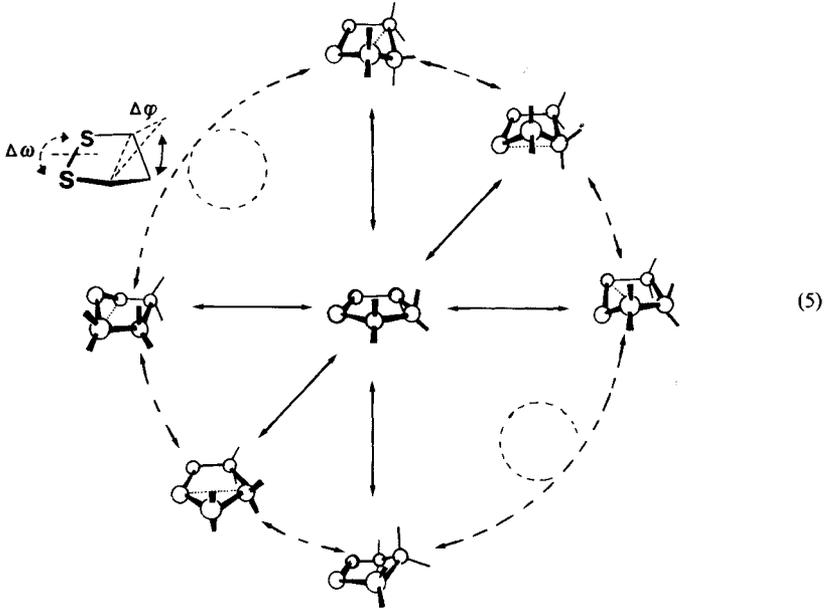
Abb. 3. Korrelation der Aufspaltung von Schwefelelektronenpaar-Ionisierungen $\Delta IE_{1,2}$ mit dem Torsionswinkel $|\cos(\angle CSSC)|$ für Disulfide

Den Meßdaten für Disulfide (Tab. 1) ist zu entnehmen: In der Reihe $X = Cl > Br > H > F$ bleibt bei vergleichbarem Torsionswinkel $XSSX$ die Differenz $\Delta IE_{1,2}$ etwa konstant, obwohl die Elektronenakzeptor-Wirkung von X (Tab. 1: $IE_{1,2}$) zunimmt und der SS -Bindungsabstand bis auf 188 pm in Difluordisulfan absinkt⁶⁾. In der Reihe der Dialkyldisulfide ist – mit geringer Abweichung beim tert-Butyl-Derivat – die Elektronendonator-Wirkung (Tab. 1: $\overline{IE}_{1,2} \approx \text{konst.}$) vergleichbar, und es wird daher besonders deutlich, wie stark mit sinkendem Torsionswinkel $CSSC$ die Aufspaltung $\Delta IE_{1,2}$ ansteigt. Auftragen von $\Delta IE_{1,2}$ gegen den Cosinusbetrag des Torsionswinkels liefert eine

Regressionsgerade mit relativ geringer Standardabweichung (Abb. 3). Diese kann zugleich als weitere Bestätigung der Zuordnung der beiden ersten Radikalkation-Zustände zu den S-Elektronenpaar-Ionisierungen von Disulfiden dienen: Eine Korrelation zwischen erster und dritter Ionisierungsenergie, wie sie bei Einschubung eines σ_{SS} -Zustandes zu erwarten wäre^{9,12)}, liefert wesentlich größere Abweichungen. Mit der Einschränkung, daß in Disulfiden von C_2 -Struktur die oft benachbarten Radikalkation-Zustände $\tilde{A}(n\dot{S})$ und $\tilde{B}(\sigma_{SS})$ zur gleichen Symmetrierasse gehören, lassen sich aus der Korrelation (Abb. 3) unbekannte Torsionswinkel von Disulfiden aus deren Aufspaltungen $\Delta E_{1,2}$ abschätzen^{9,10,19)}.

B. Gesamtenergie-Hyperfläche für die Fluktuation in 1,2-Dithiolan

Die beiden isomeren Fünfringe $(CH_2)_3S_2$ sollten formal jeweils $\binom{5}{2} \binom{4}{1} = 6$ ausgezeichnete Konformationen aufweisen, welche sich durch Pseudorotation [(5): $\Delta\omega \leftarrow \dots \rightarrow$] oder Durchklappen [(5): $\Delta\phi \leftrightarrow$] ineinander überführen lassen, für 1,2-Dithiolan in (5) dargestellt.



Diese grob vereinfachte Beschreibung der insgesamt $3 \times 11 - 6 = 27$ Freiheitsgrade umfassenden Molekülbewegung des gesättigten Fünfringes²⁰⁾ erlaubt andererseits, die Barriere abzuschätzen, die beim „Aneinander-vorbei-Drehen“ der Schwefel-Elektronenpaare zu überwinden ist.

Bekanntlich weisen sterisch ungehinderte Disulfide Torsionswinkel ω nahe 90° auf (vgl. Abb. 1); übereinstimmend werden für Strukturen mit dieser offenbar günstigen Ladungsverteilung Minima der Gesamtenergie berechnet^{21,22)}. Für 1,2-Dithiolan ist zusätzlich die Ringspannung zu berücksichtigen, welche kalorimetrisch zu $\approx 17 \text{ kJ/mol}$ ²³⁾ und UV-spektroskopisch zu $\approx 27 \text{ kJ/mol}$ ²⁴⁾ ermittelt wurde.

Die nach (5) vereinfachte Gesamtenergie-Hyperfläche (Abb. 4) wurde mit dem semiempirischen CNDO-Verfahren, welches bereits bei $N_2H_4^{25}$, $S_2F_2^{12}$ oder $P_5H_5^{26}$ bekannte Strukturdaten zufriedenstellend reproduziert hatte, wie folgt berechnet: Optimierte werden jeweils die Winkel CCS und CCC – und damit gleichzeitig auch der Bindungsabstand d_{SS} – während d_{CH} , d_{CC} , d_{CS} und $\angle HCH$ nur anfangs für die planare Molekülkonformation variiert und die hierbei erhaltenen Minimumswerte als in etwa konstant angenommen und beibehalten wurden.

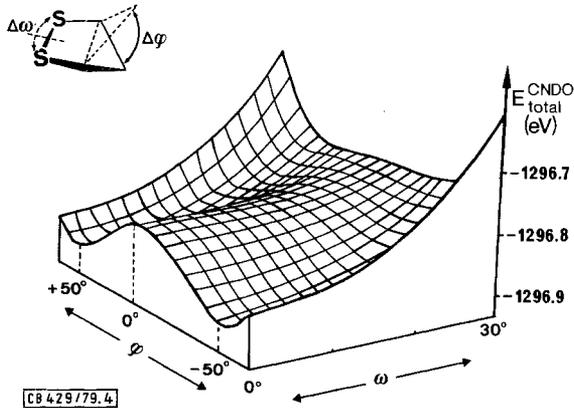


Abb. 4. CNDO-Gesamtenergie-Hyperfläche für die nach (5) vereinfachte Fluktuation von 1,2-Dithiolan (2)

Die für 1,2-Dithiolan näherungsweise berechnete Gesamtenergie-Hyperfläche (Abb. 4) zeigt zwei deutlich ausgeprägte „Minimumstäler“ bei Winkeln $\varphi = \pm 50^\circ$. Deren „Talsohlen“ werden überraschenderweise bei $\omega \approx 0^\circ$ und nicht bei $\omega \approx 35^\circ$ ausgewiesen, während die restlichen berechneten Strukturparameter mit Mittelwerten aus den bekannten Röntgen-Strukturen von Liponsäure⁷⁾ und von 1,2-Dithiolan-4-carbonsäure²⁷⁾ (vgl. Abb. 1) zufriedenstellend übereinstimmen, s. in (6).

	d_{SS}	d_{CS}	d_{CC}	$\angle SSC$	$\angle SCC$	$\angle CCC$	
exp.	210 pm	184 pm	151 pm	94.6°	107.0°	112.7°	(6)
CNDO	215 pm	187 pm	146 pm	94.3°	112.7°	113.5°	

Ein Kalottenmodell von 1,2-Dithiolan läßt erkennen, daß die Methylengruppen-Brücke nur bei weitgehend eingeebnetem Fünfring leicht beweglich ist. Abknicken setzt die Flexibilität des Molekülmodells erheblich herab, und insbesondere der „Durchklapp“-Vorgang wird zunehmend erschwert. Bei größeren Torsionswinkeln ω stehen zudem die CH_2 -Gruppen nahezu ekliptisch. Aus dem Verlauf des Hyperflächen-Ausschnittes (Abb. 4) folgt, daß Durchklappen wie Pseudorotation eine vergleichbare und mit nur ≈ 10 kJ/mol unerwartet kleine Barriere aufweisen. Im Bereich kleiner Torsionswinkel sollte somit die Molekülbeweglichkeit nicht behindert sein – ein Befund, der mit der röntgenographisch ermittelten Vorzugskonformation $\omega \approx 35^\circ$ nur dann vereinbar wäre, wenn im festen Zustand z. B. Packungseffekte wirksam würden. Das

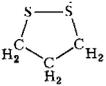
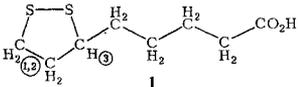
„Aneinander-vorbei-Drehen“ von Schwefelelektronenpaaren sollte nach den Berechnungen (Abb. 4) auch⁹⁾ in ringgespannten Fünfring-Disulfiden wie 1,2-Dithiolan ohne nennenswertem Energie-Aufwand möglich sein.

C. ESR-Spektren der Radikalkationen von 1,2-Dithiolan und α -Liponsäure

Radikalkationen von Dialkyldisulfiden sind bislang nur in Sonderfällen beobachtet worden. So ließ sich $\text{H}_3\text{CS}^{\oplus}\text{SCH}_3$ durch γ -Bestrahlung erzeugen^{28,29)}. Hinzuweisen ist hier auch auf die intra-³⁰⁾ oder intermolekulare³¹⁾ Stabilisierung von $\text{R}_2\text{S}^{\oplus}$ -Radikalkationen zu Komplexen $\text{R}_2\text{S}^{\oplus}\text{SR}_2$.

Für gesättigte Fünfring-Disulfide sollte die Abgabe eines Elektrons günstig sein, da so die hohe Elektronendichte der SS-Bindung herabgesetzt, der S-S-Abstand verkürzt und zugleich über Einebnung die Ringspannung vermindert werden könnte. Die relativ zum offenkettigen Diethyldisulfid von 8.70 auf 8.06 eV erniedrigte erste Ionisierungsenergie der α -Liponsäure (1) (Abb. 2 und 3) oder auch das hohe Reduktionspotential von -1.92 V für das α -Liponsäure-Radikalkation⁴⁾ ließen eine Oxidation mit AlCl_3 in H_2CCl_2 ³²⁾ aus folgendem Grund möglich erscheinen: Obwohl für dieses selektive Redoxsystem eine (vertikale) erste Ionisierungsenergie unter 8 eV erforderlich wäre³²⁾, ist hier noch die vorstehend diskutierte adiabatische Relaxation in Lösung einzubeziehen. Diese sollte den Radikalkationen-Zustand zusätzlich soweit stabilisieren, daß die adiabatische erste Ionisierungsenergie unter 8 eV absinkt und so Radikalkationen in Lösung erzeugbar sein sollten. Die Zuordnung der aufgenommenen ESR-Spektren zu den Radikalkationen von 1,2-Dithiolan (Abb. 5) und α -Liponsäure (Abb. 6) läßt sich aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit (Abb. 5 und 7), durch Computersimulation (Abb. 6) oder anhand der g -Faktoren (Tab. 2) stützen.

Tab. 2. Kopplungskonstanten a_X (mT) und g -Faktoren der Radikalkationen von 1,2-Dithiolan und α -Liponsäure (in Klammern Zahl der koppelnden Atome)

M^{\oplus}	T	$a_{\text{H},1}$	$a_{\text{H},2}$	$a_{\text{H},3}$	$a_{33\text{S}}$	g
 2	180 K	1.625 (2)	0.39 (2)		1.33 (1)	2.0183
	270 K	0.95 (4)				2.0183
 1	210 K	1.225 (1)	1.06 (1)	0.775 (1)		2.0183

Folgende Details der ESR-Spektren seien hervorgehoben: Die Äquivalenz der Wasserstoffe im 1,2-Dithiolan-Radikalkation bei 270 K (Abb. 5, B) belegt eine im zeitlichen Mittel planare Struktur um die beiden Schwefelzentren, dagegen erfolgt bei 180 K (Abb. 5, A) das „Durchklappen“ der $(\text{CH}_2)_3$ -Brücke relativ zur ESR-Zeitskala von etwa 10^{-5} s³³⁾ zu langsam. Im α -Liponsäure-Radikalkation (Abb. 6) ist die Protonen-äquivalenz durch die Seitenketten-Störung aufgehoben; die kleinste Kopplung (Tab. 2) dürfte dem der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoff zuzuordnen sein. Allgemein werden nur die Kopplungen a_{H} in Nachbarstellung zur Disulfid-Brücke

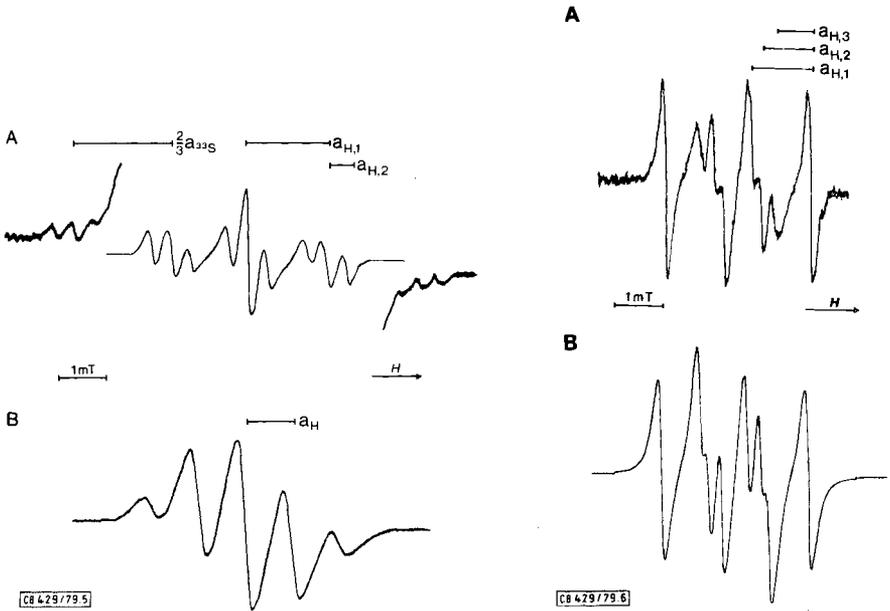
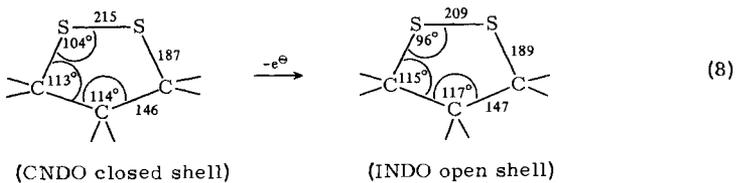
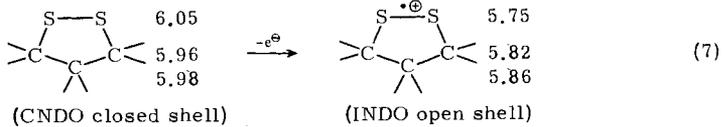


Abb. 5. ESR-Spektrum von 1,2-Dithiolan-Radikalkation ($2 \cdot \oplus$), erzeugt mit AlCl_3 in H_2CCl_2 bei 180 K (A) und 270 K (B)

Abb. 6. ESR-Spektrum des mit AlCl_3 in H_2CCl_2 erzeugten Radikalkations der α -Liponsäure ($1 \cdot \oplus$) bei 210 K (A) sowie seine Simulation (B) mit 3 Kopplungen a_H (Tab. 2)

– $\text{H}_2\text{CS} \cdot \oplus \text{SCHR}$ – beobachtet, ein Befund, der sich mit einem Hyperkonjugationsmodell erläutern läßt. Die hierzu notwendige Annahme, daß sich die Hauptspindichte an den Schwefelzentren befindet, ist mit den großen g -Faktoren³³⁾, der ^{33}S -Kopplung (Tab. 2) sowie auch den beträchtlichen Linienbreiten³³⁾ im Einklang. Begleitende INDO-open shell-Rechnungen ergeben übereinstimmend, daß die positive Ladung weitgehend in der Disulfid-Gruppierung lokalisiert ist, wie in (7) angegeben. Eine Geometrie-Optimierung für das 1,2-Dithiolan-Radikalkation ergibt das Minimum der INDO open shell-Gesamtenergie bei den in (8) aufgeführten Strukturparametern.



Ein Vergleich mit den CNDO-closed shell-Werten für das Neutalmolekül (6) zeigt, daß insbesondere der Bindungsabstand d_{SS} verkürzt wird. Die Rechenresultate stützen zugleich die postulierte adiabatische Relaxation des Radikalkations: Für das Gesamtenergieminimum resultieren ein Torsionswinkel $\omega \approx 0^\circ$ und ein Abknickwinkel $\varphi \approx 36^\circ$. Für diese Radikalkation-Struktur stimmt auch das berechnete Verhältnis der Kopplungskonstanten $a_{H,1}/a_{H,2}$ [s. (9)] mit dem ESR-spektroskopisch ermittelten

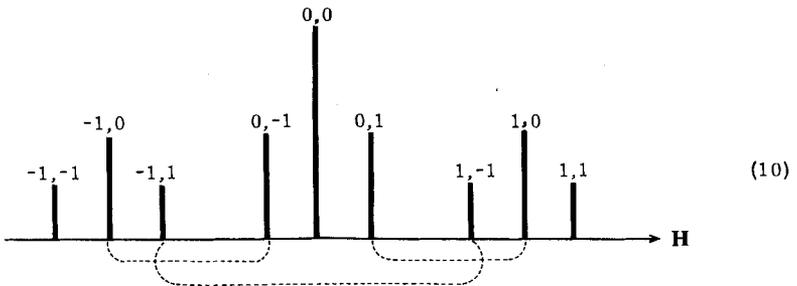
ω			0°						10°	20°	30°
φ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	0°	0°	0°	
$\frac{a_{H,1}}{a_{H,2}}$	1	1.3	1.8	2.8	4.5	10	25	2	3	12	

(9)

$a_{H,1}/a_{H,2} = 4.2$ (Tab. 2) überein. Im Gegensatz hierzu ist die ^{33}S -Kopplung weitgehend winkelunabhängig und wird zu $a_{^{33}\text{S}}^{\text{INDO}} = 1.32 \text{ mT}$ berechnet.

D. ESR-Bestimmung der Fluktuationsbarriere im 1,2-Dithiolan-Radikalkation

Das ESR-Spektrum des 1,2-Dithiolan-Radikalkations ($2 \cdot \ominus$) ist temperaturabhängig (Abb. 5 und 7). Hierbei koaleszieren die in (10) gestrichelt verbundenen Linien.



Bei dem zugrundeliegenden Umklappvorgang tauschen die gestrichelt verbundenen Signale (---) jeweils ihre Quantenzahlen, und es wird am Koaleszenzpunkt innerhalb dieser Protonen-Paare im zeitlichen Mittel nicht mehr unterschieden³⁴.

Aus dem Temperaturverhalten (10) läßt sich die Aktivierungsenergie E_A , die das Radikalkation zum Durchschwingen der Methylenbrücke benötigt, wie folgt abschätzen: Für die Geschwindigkeitskonstante K_T oberhalb der Koaleszenztemperatur gilt

$$K_T = \frac{(a_1 - a_2)^2}{8\Delta\text{LB}} \quad \begin{array}{l} a_{1,2} = \text{Kopplungskonstanten unterhalb Koaleszenz} \\ \Delta\text{LB} = \text{Linienverbreiterung} \end{array} \quad (11)$$

ΔLB (mT)	ΔLB (Hz)	k (Hz)	$\ln k$	Temp.	$1/T$
0.23	$3.5 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^8$	18.97	200	$5 \cdot 10^{-3}$
0.14	$2.1 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^8$	19.34	215	$4.65 \cdot 10^{-3}$
0.12	$1.8 \cdot 10^7$	$2.9 \cdot 10^8$	19.49	220	$4.5 \cdot 10^{-3}$

(12)

Bei der ESR-Spektrenauswertung^{35,36} ist eine möglichst genaue Bestimmung der Verbreiterung ΔLB der Linie $(-1,0)$ relativ zu $(-1, -1)$ wichtig. Nach (11) werden die in (12) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Exp. Teil) erhalten.

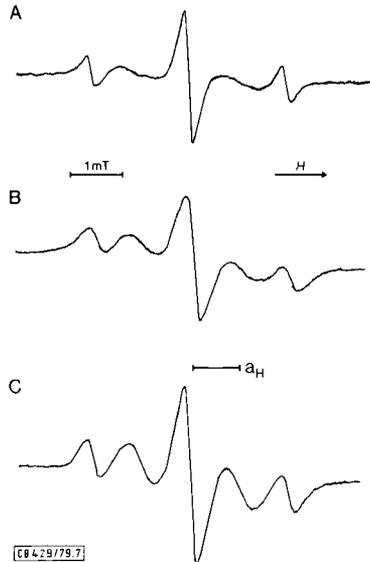


Abb. 7. ESR-Spektrum des 1,2-Dithiolan-Radikalkations (2^{\oplus}) bei 200 K (A), 215 K (B) und 220 K (C)

Aus der Arrhenius-Korrelation $\ln k/(1/T)^{37}$ ergibt sich die Aktivierungsenergie $E_A \approx 8.4$ kJ/mol, bei der Auswertung $\ln(K \cdot T/(1/T))$ nach Eyring³⁷ $E_A \approx 7.5$ kJ/mol. Die ESR-spektroskopisch bestimmte Barriere für das Durchschwingen im Radikalkation ist damit geringer als die für die gleichartige Umklapp-Bewegung im Neutalmolekül berechnete. Vergleichbarkeit beider Größen vorausgesetzt, ließe sich die erniedrigte Barriere auf die Einebnung der CSSC-Bindungen bei der Oxidation von Fünfring-Disulfiden zurückführen.

Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Lösungen von 1,2-Dithiolan (2) in Benzol wurden durch Iod-Oxidation von 1,3-Propandithiol in großer Verdünnung unter Zugabe von Triethylamin als Inhibitor hergestellt¹⁴. Die Reinheit läßt sich durch UV ($\tilde{\nu} = 30300$ cm^{-1} (Methanol; $\epsilon = 147$) und NMR [$\tau = 7.70$ (t, 2H, 6 Hz) sowie 8.65 (m, 4H)] sicherstellen.

Das *PE-Spektrum* des instabilen 1,2-Dithiolans (**2**) wurde wie folgt aufgenommen: Eine vor-konzentrierte kalte Lösung wird am PE-Spektrometer Perkin Elmer PS 16 durch dessen Hochvakuumpumpe weiter eingeeengt. Nach Abdampfen des Benzols – erkennbar am Verschwinden seines PES-Ionisierungsmusters – schließt sich unter Erwärmen mit einem 50 °C-Wasserbad sofort

die Messung an. Um die Zersetzung von **2** möglichst gering zu halten, wird die Glasapparatur mit Al-Folie umwickelt. Das PE-Spektrum wird wie das der α -Liponsäure mit den Peaks $Xe(^2P_{3/2}) = 12.13$ eV und $Ar(^2P_{3/2}) = 15.76$ eV geeicht.

Das *1,2-Dithiolan-Radikalkation* ($2 \cdot \ominus$) wird aus dem Rückstand einer mit Iod oxidierten Lösung nach vollständigem Abdampfen von Benzol durch sofortige Zugabe von H_2CCl_2 und mehr als der stöchiometrischen Menge $AlCl_3$ erzeugt. Dabei löst sich der zähflüssige Eindampfrückstand nur langsam und unter Bildung zweier Phasen, von denen die untere dunkle das 1,2-Dithiolan-Radikalkation enthält. Diese ist bei Raumtemperatur stabil; die Lösung zeigt noch nach wochenlangem Stehenlassen das unveränderte ESR-Spektrum. Hingewiesen sei darauf, daß auch 1,3-Propandithiol mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ unter kräftiger HCl-Entwicklung $2 \cdot \ominus$ bildet; als weitere Oxidationsmittel eignen sich $SbCl_5$ oder $NOBF_4$ in Lösungsmitteln wie Chlorethan oder Nitromethan.

Das *α -Liponsäure-Radikalkation* ($1 \cdot \ominus$) wird ebenfalls mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ erzeugt. Das Radikalkation ist selbst bei 210 K nur wenige Stunden haltbar. Bei Aufwärmen auf Raumtemperatur verschwindet das ESR-Signal sofort; möglicherweise reagiert das $AlCl_3$ mit der Carboxyl-Seitenkette.

Die ESR-Spektren registrierte ein Varian E9 mit Tieftemperatur-Zubehör E257 (Meßfrequenz 9.5 GHz, Magnetfeldstärke 330 mT, Feldmodulation 100 KHz). Die Eichung erfolgte mit Fremy's Salz ($^2a_N = 2.618$ mT). Die von Peak zu Peak gemessene Linienbreite ist zur K_T -Diskussion mit $\sqrt{3}/2$ zu multiplizieren³³).

CNDO-closed shell- und INDO-open shell-Rechnungen wurden mit Standard-Programmen am Hochschul-Rechenzentrum der Universität Frankfurt durchgeführt.

Literatur

- 1) 94. Mitteil.: *H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms und P. Hawker*, Chem. Ber. **113**, 3196 (1980), vorstehend. Zugleich 42. Mitteil. über Radikalionen.
- 2) Teil der Dissertation *U. Stein*, Univ. Frankfurt 1980.
- 3) Vgl. z. B. *F. Hucho*, Angew. Chem. **87**, 614 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 591 (1975), oder *U. Schmidt, P. Grafen, K. Altland und H. W. Goedde*, Adv. Enzymol. **32**, 423 (1969).
- 4) *J. K. Howie, J. H. Houts und D. T. Sawyer*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6323 (1977).
- 5) *J. L. Kice* in Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry (Ed. *A. Senning*), Vol. I, S. 201 f. und angegebene Literatur, Dekker Inc., New York 1971.
- 6) *P. H. Lauer* in Lit.⁵⁾, Vol. III, S. 112 f. und angegebene Literatur, 1972.
- 7) *M. Stroud und C. H. Carlisle*, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 304 (1972).
- 8) *H. E. van Wart und H. A. Scheraga*, J. Phys. Chem. **80**, 1812, 1832 (1976).
- 9) *H. Bock und G. Wagner*, Angew. Chem. **84**, 119 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 150 (1972), sowie Chem. Ber. **107**, 68 (1974).
- 10) *M. F. Guimon, C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo*, Tetrahedron Lett. **1975**, 441.
- 11) Vgl. z. B. *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, S. 131 f. und angegebene Literatur, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- 12) *B. Solouki und H. Bock*, Inorg. Chem. **16**, 665 (1977).
- 13) *C. Field und R. B. Barbee*, J. Org. Chem. **34**, 36 (1969).
- 14) *D. N. Harpp und J. G. Gleason*, J. Org. Chem. **35**, 3259 (1970).
- 15) Vgl. auch *R. H. Cragg und A. F. Weston*, Tetrahedron Lett. **1973**, 655.
- 16) Vgl. z. B. *H. Bock und B. G. Ramsey*, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973).
- 17) Vgl. z. B. *E. Heilbronner und H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I, S. 168 f., 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 18) Vgl. hierzu *H. Bock*, Angew. Chem. **89**, 636 f. (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 618 f. (1977).

- 19) Vgl. auch z. B. *J. P. Snyder* und *L. Carlsen*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2931 (1977), oder *M. F. Guimon*, *C. Guimon*, *F. Metras* und *G. Pfister-Guillouzo*, ebenda **98**, 2078 (1976), sowie zit. Lit.
- 20) *G. Herzberg*, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton 1966.
- 21) *J. Gillbro*, *Phosphorus Sulfur* **4**, 133 (1978).
- 22) *I. H. Hillier*, *V. R. Saunders* und *J. F. Wyatt*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1970**, 2066.
- 23) *S. Sunner*, *Nature (London)* **176**, 217 (1955).
- 24) *J. A. Barltrop*, *P. M. Hayes* und *M. Calvin*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4348 (1954).
- 25) *H. Bock*, *W. Kaim*, *A. Semkow* und *H. Nöth*, *Angew. Chem.* **90**, 308 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978).
- 26) *H. Bock*, *H. Müller*, *A. Semkow* und *M. Baudler*, unveröffentlicht.
- 27) Vgl. z. B. *O. Foss* und *O. Tjomsland*, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1810 (1958), oder *O. Foss*, *K. Johnson* und *T. Reistad*, ebenda **18**, 2345 (1964).
- 28) *J. Gillbro*, *Chem. Phys.* **4**, 476 (1974).
- 29) *R. L. Petersen*, *D. J. Nelson* und *M. C. R. Symons*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 225.
- 30) *W. K. Musker*, *T. L. Wolford* und *P. B. Roush*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6416 (1978), sowie zit. Lit.
- 31) *K.-D. Asmus*, *D. Bahnemann*, *C.-H. Fischer* und *D. Veltwisch*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5322 (1979), sowie *K. Asmus*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 436 (1979), und dort zit. Lit.
- 32) Vgl. z. B. *H. Bock* und *W. Kaim*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2343, oder *J. Organomet. Chem.* **135**, C14 (1977), sowie die Zusammenfassung *H. Bock*, *G. Brähler*, *W. Kaim*, *M. Kira*, *B. Roth*, *A. Semkow*, *U. Stein* und *A. Tabatabai* in *Computational Methods in Chemistry*, Plenum Press, New York 1980.
- 33) Vgl. z. B. *K. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, *Elektron-Spinresonanz*, Springer Verlag, Heidelberg 1970.
- 34) Vgl. z. B. *N. M. Atherton*, *Electron Spin Resonance: Theory and Application*, Ellis Horwood Ltd; Wiley & Son, New York 1973.
- 35) *J. H. Freed* und *G.K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **39**, 326 (1963).
- 36) *G. K. Fraenkel*, *J. Phys. Chem.* **71**, 139 (1967).
- 37) *A. Hudson* und *G. R. Luckhurst*, *Chem. Rev.* **69**, 191 (1969).

[429/79]