

Thioketylen, 8¹⁾

Radikalanionen von α -Thioxoketonen („Monothiosemidione“)

Brigitte Köpke und Jürgen Voß*

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

Eingegangen am 3. November 1981

Durch *in-situ*-Elektroreduktion werden α -Thioxoketone in die Radikalanionen („Monothiosemidione“) **5** übergeführt. Aus deren ESR-Spektren lassen sich Rückschlüsse über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ziehen. Die zentrale CO–CS-Gruppe enthält den überwiegenden Teil der Spindichte. – Nur bei **5a–g** treten meßbare Protonen-HFS-Aufspaltungen auf, und zwar für die Protonen der Thiobenzoyl- nicht aber der Benzoylgruppen. Bei **5h–j** beobachtet man ¹³C-Satelliten der CS- und CH₃-Kohlenstoffatome. Aus letzteren erhält man π -Spinpopulationen am Thiocarbonyl-C-Atom von 0.82 (**5h**) bzw. 0.54 (**5j**).

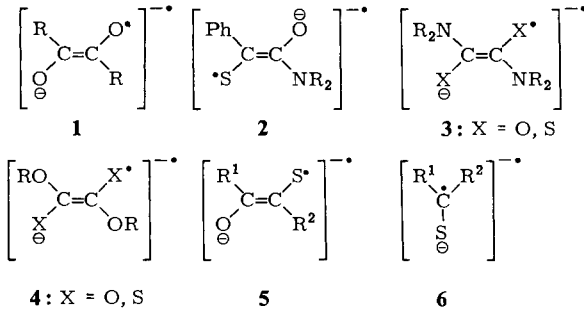
Thioketyls, 8¹⁾

Radical Anions of α -Thioxoketones (“Monothiosemidiones”)

Radical anions (“monothiosemidiones”) **5** are obtained by *in-situ* electroreduction of α -thioxoketones. Conclusions about the spin density distribution are drawn from their ESR spectra. The unpaired electron is mainly located in the central CO–CS group. – Only **5a–g** exhibit proton hfs splittings, and that for the protons of the thiobenzoyl but not of the benzoyl group. ¹³C-satellites of the CS- and CH₃-carbon atoms are observed in the spectra of **5h–j**. From the latter π -spin populations of the thiocarbonyl carbon atom of 0.82 (**5h**) and 0.54 (**5j**), respectively, are calculated.

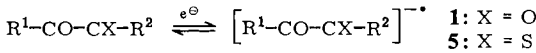
Die Radikalanionen der α -Dicarbonylverbindungen (**1**), von G. A. Russell als Semidione bezeichnet, sind ausführlich ESR-spektroskopisch untersucht worden. Außer aromatischen^{2,3)}, heteroaromatischen^{4,5)} und araliphatischen Vertretern^{6–8)} wurden insbesondere auch zahlreiche aliphatische Semidione studiert. Dabei galt das Interesse in der bicyclischen Reihe der Wechselwirkung (Kopplung) des freien Elektrons mit weit vom Spinlabel entfernten Protonen^{9,10)}. An mono-^{9,11)} und acyclischen Vertretern^{5,12–15)} wurden Untersuchungen zur Elektronenstruktur, Konformation und den Komplexbildungseigenschaften der Semidione durchgeführt.

Über Schwefelderivate von **1** ist dagegen bisher nicht berichtet worden. Aus der Reihe der „Monothiosemidione“ sind nur die Phenylglyoxyl- (**2**)¹⁶⁾ und Oxalsäurederivate **3**^{17,18)} und **4**¹⁹⁾ in der Literatur beschrieben. Nachdem neuerdings α -Thioxoketone leichter zugänglich geworden sind²⁰⁾, haben wir deren Radikalanionen **5** erzeugt und ihre ESR-Spektren aufgenommen, um Vergleiche mit **1–4** und mit den Thioketylen **6** anzustellen.



Elektrochemische Bildung der Radikalanionen und ESR-spektroskopische Ergebnisse

Zunächst wurde die Bildung der Monothiosemidione **5a–j** sowie – zum Vergleich – der Semidione **1a, c, e** und **f** polarographisch und cyclovoltammetrisch untersucht, um die Reduktionspotentiale und, als Maß für die Persistenz, die Peakstromverhältnisse $i_{pa} : i_{pc}$ zu erhalten.



	a	b	c	d	e
R ¹	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	4-tBuC ₆ H ₄
R ²	Ph	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	3, 5-tBu ₂ C ₆ H ₃	4-tBuC ₆ H ₄

	f	g	h	i	j
R ¹	tBu	tBu	Ph	4-tBuC ₆ H ₄	tBu
R ²	Ph	4-tBuC ₆ H ₄	tBu	tBu	tBu

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Da wir durch *in-situ*-Elektroreduktion auf dem Plateau der ersten Stufe ($E_{1/2}^{(1)}$) ESR-spektroskopisch Radikalanionen nachweisen konnten, handelt es sich hierbei um eine Einelektronenreduktion. Die in einigen Fällen beobachtete zweite Reduktionsstufe ($E_{1/2}^{(2)}$) schreiben wir der Bildung von Dianionen zu.

Erwartungsgemäß stellt man fest, daß Diarylderivate am leichtesten, dagegen das aliphatische Monothioipivalil am schwierigsten zu reduzieren sind. Bei den Arylalkylderivaten, die eine Mittelstellung einnehmen, bewirkt der Arylrest neben der Thiocarbonylgruppe eine geringe Verschiebung von $E_{1/2}^{(1)}$ nach positiven Werten gegenüber den Isomeren mit dem Arylrest neben der Carbonylgruppe. Vergleicht man die Halbstufenpotentiale aus Tab. 1 mit denen einfacher Thioketone²¹⁾, so zeigt sich, daß letztere stärker negative $E_{1/2}$ -Werte aufweisen (tBu₂C=S –1.91 V, Ph-CS-tBu –1.43 V), d. h. weniger leicht ein zusätzliches Elektron aufnehmen. Das ist darauf zurückzuführen, daß in den Thioketylen **6** das freie Elektron im Gegensatz zu den Thiosemidionen **5**

nicht delokalisiert werden kann. Diese ähneln dagegen den Verbindungen **2** (Ph – CS – CO – NMe₂ $E_{1/2} = -0.98 \text{ V}^{16}$).

Tab. 1. Polarographische Halbstenpotentiale für die Bildung ($E_{1/2}^{(1)}$) und Weiterreduktion ($E_{1/2}^{(2)}$) von **1** und **5** sowie cyclovoltammetrische Peakstromverhältnisse $i_{pa} : i_{pc}$ für die erste Stufe

Verb.	$E_{1/2}^{(1)}$ [V] ^{a)}	$i_{pa} : i_{pc}$ ^{b)}		$E_{1/2}^{(2)}$ [V] ^{a)}
1a ^{c)}	-1.17	0.98	1.01	-1.65
5a	-0.73	0.82	1.07	-0.84
5b	-0.77	1.07	1.10	-1.16
1c ^{c)}	-1.29	0.83	0.95	-1.75
5c	-0.89	0.78	0.91	-1.27
5d	-0.84			
1e	-1.22	0.77	0.97	-1.76
5e	-0.77	0.58	0.68	-1.20
1f	-1.35	0.98	0.96	-1.94
5f	-0.93	0.95	0.93	-1.24
5g	-0.97	1.15	1.35	-1.23
5h	-0.98	0.92	0.98	-1.17
5i	-1.00	0.93	0.92	-1.22
5j	-1.17	0.79	0.98	-

^{a)} Gemessen in Acetonitril mit Tetrapropylammonium-perchlorat als Leitsalz; bezogen auf die gesätt. Kalomelektrode. – ^{b)} Gemessen bei 50 und 500 mVs⁻¹ Vorschubgeschwindigkeit. –

^{c)} *Buchta* und *Evans*³⁾ fanden in DMSO für **1a** $E_{1/2}^{(1)} = -1.04$, $E_{1/2}^{(2)} = -1.76$ und für **1c** $E_{1/2}^{(1)} = -1.20$, $E_{1/2}^{(2)} = -1.96 \text{ V}$ gegen die gesätt. Kalomelektrode

Vergleicht man die Halbstenpotentiale von α -Diketonen mit denen der α -Thiooxoketone, so weisen wiederum letztere niedrigere Reduktionspotentiale auf. Der Ersatz der Carbonylgruppe durch die Thiocarbonylgruppe erleichtert stets die Aufnahme eines Elektrons, weil die C=S-Gruppe leichter polarisierbar ist als die C=O-Gruppe^{19,21–25}.

Die cyclovoltammetrischen Peakstromverhältnisse zeigen, daß alle Thiosemidione außer **5d** kinetisch stabil sind. Trotz der geringeren Persistenz gibt aber auch **5d** ein ESR-Spektrum. Bei **5g** tritt eine Besonderheit auf: i_{pa}/i_{pc} ist signifikant größer als eins. Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß vor der Elektronenübertragung eine chemische Reaktion eintritt²⁶.

Durch *in-situ*-Elektroreduktion in Dimethylformamid wurden die Radikalanionen **1** und **5** erzeugt und ihre ESR-Spektren aufgenommen. Die Kopplungskonstanten und g -Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Waren die Spektren gut aufgelöst, so ließen sie sich einwandfrei simulieren, und die Kopplungskonstanten konnten genau bestimmt werden.

Es stellte sich heraus, daß Arylprotonen nur mit dem Elektronenspin koppeln, wenn sie zu einer Thiobenzoylgruppe gehören. Dies konnte für die Diarylderivate (Monothiobenzile) durch die Untersuchung der unsymmetrischen Vertreter **5b** und **d**, die auch eine Zuordnung zu den einzelnen Ringpositionen ermöglichte, gezeigt werden und ist evident bei den Aryl-Alkyl-Thiosemidionen **5f–i**.

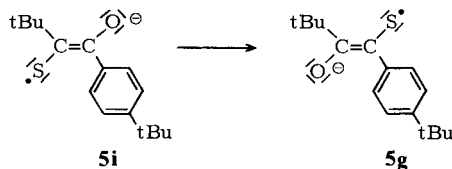
Tieftemperaturmessungen an **5f** und **g**, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, Austauschprozesse, z. B. behinderte Rotationen, nachzuweisen, führten bis -60°C zu keiner Veränderung der Spektren.

Die sehr schmalen Singulets (Halbwertsbreite der Linien ca. 0.2 mT), die bei der Messung an **5h–j** auftreten, erlaubten den einfachen Nachweis von ^{13}C -Satelliten (s. Tab. 2), wobei die größere Kopplungskonstante von einem ^{13}C -Atom herrührt und aufgrund unserer Erfahrungen an den Thioketylen **6**²¹⁾ der Thiocarbonylgruppe zugeordnet wurde, während die kleinere wegen der Intensität der Satellitenlinien von drei ^{13}C -Atomen herrührt und demgemäß auf Methyl-C-Atome der *tert*-Butylgruppen zurückgeht.

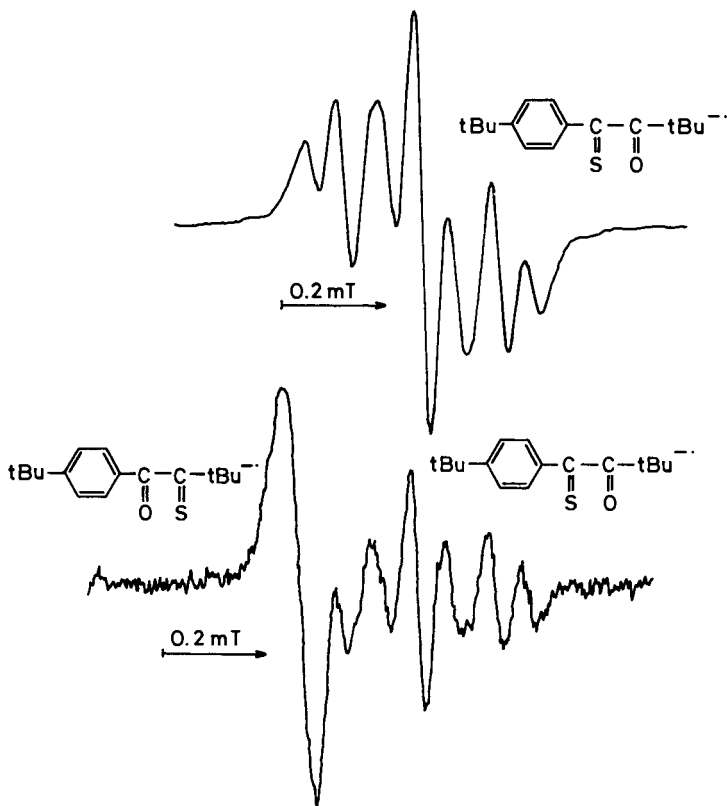
Tab. 2. ESR-Parameter bei Thiosemidionen **5** und einigen Semidionen **1**

Verb.	$a_1^{\text{H(a)}}$	$a_2^{\text{H(b)}}$	$a_3^{\text{H(c)}}$	$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$	a_{CS}^{C}	$a_{\text{CH}_3}^{\text{C}}$	g -Wert
1a ^{d)}	0.101	0.036	0.109				2.00509
5a ^{e)}	0.14	0.05	0.14				2.01136
5b	0.144	0.057	0.150	0.010			2.01106
1c ^{d)}	0.105	0.035	–	0.013			2.00502
5c ^{e)}	0.16	0.04	–				2.01093
5d	0.115	–	0.119				2.01135
1e	0.101	0.036	–				2.00507
5e	0.134	0.054	–	0.019			2.01123
1f ^{d)}	0.154	0.051	0.170	0.017			2.00507
5f	0.170	0.067	0.185				2.00994
1g	0.154	–	–				2.00501
5g	0.160	0.063	–	0.005			2.00993
5h	–	–	–		1.642	0.983	2.01162
5i	–	–	–			1.008	2.01145
1j ^{f)}	–	–	–	0.034	(0.38) ^{f)}	0.24	
5j	–	–	–		1.333	0.45	2.01033

a) *ortho*-Protonen der Thiobenzoylgruppe. – b) *meta*-Protonen der Thiobenzoylgruppe. – c) *para*-Proton der Thiobenzoylgruppe. – d) Kopplungskonstanten in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten^{2,3,7)}. – e) **5a** und **e** gaben intensitätsschwache, schlecht aufgelöste ESR-Spektren; die Kopplungskonstanten konnten daher nur ungenau ermittelt werden. – f) **1j** wurde von *Rusell* und *Underwood*^{12,13)} untersucht; die Autoren ordnen $a^{\text{C}} = 0.38$ nicht den Carbonyl-, sondern den quartären C-Atomen zu.



Bei der Erzeugung und ESR-spektroskopischen Messung von **5i** tritt eine Besonderheit auf: **5i** lagert sich während der Elektrolyse in das Isomere **5g** um. Man beobachtet zunächst zwei Spektren (s. Abb.): ein Singulett bei $g = 2.01145$ (**5i**) und das Multipllett von **5g** bei höherem Feld; nach kurzer Zeit verschwindet **5i** fast völlig. Eine Verunreinigung des Thioketons durch sein Isomeres – nach der Darstellungsweise ohnehin unwahrscheinlich – konnten wir chromatographisch nicht nachweisen. Über den Mechanismus der Umlagerung, die auf einen Platzwechsel von Schwefel- und Sauerstoffatomen im Radikalanion hinausläuft, können wir bisher keine Aussagen machen. Bei der Elektrolyse von **5h** tritt keine Isomerisierung zu **5f** auf; ebensowenig wird **5g** zu **5i** umgelagert.



ESR-Spektrum von **5g** (oben) sowie von **5i** (Singulett) und dem daraus entstehenden **5g** (unten)

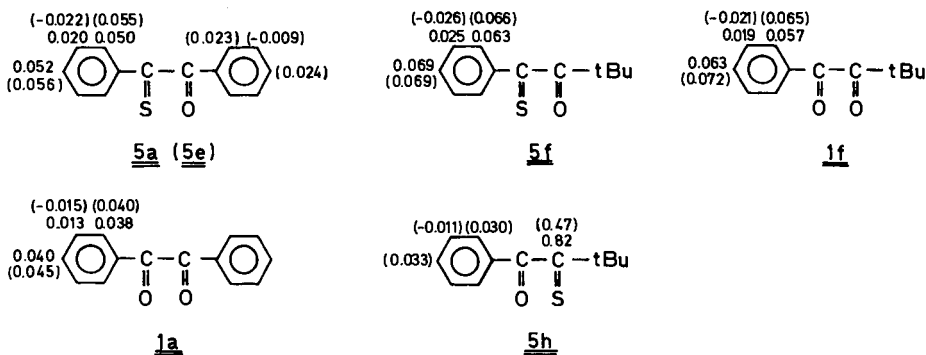
Spindichteverteilung in Thiosemidion-Radikalanionen

Ausgangspunkt für die Diskussion der Spindichteverteilung sind die mit Hilfe der *McConnell*-Gleichung $a_{\mu}^H = -2.7 \rho_{\mu}^{\pi}$ aus den Protonenkopplungskonstanten berechneten Spinpopulationen an den Zentren μ der Phenylringe. In Schema 1 sind diese experimentellen Spinpopulationen in den Thiosemidionen und zum Vergleich in einigen Semidionen angegeben. Die Anwesenheit einer *tert*-Butylgruppe als Ringssubstituent ist zwar nicht ganz ohne Einfluß auf die Spindichteverteilung, jedoch konnten für **5a** Daten von **5e**, dessen Spektrum besser aufgelöst ist und daher genauere Kopplungskonstanten liefert, übernommen werden, da die Unterschiede nur gering sind.

Die Summe der Spinpopulationen an den aromatischen Resten beträgt in allen Fällen nur ca. 0.1; das Radikalelektron hat demnach seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der funktionellen CO – CS-Gruppe. Dies Ergebnis wird durch eine *McLachlan*-MO-Rechnung reproduziert, die wir für **5a** und **f** durchgeführt haben. Die theoretischen Spindichten sind in Klammern in den Formeln angegeben. Coulomb- und Bindungsintegrale für die Carbonylgruppe, $h_O = 1.5$, $k_{CO} = 1.6$, wurden von *Dehl* und

Fraenkel²⁾ übernommen. Für die Thiocarbonylgruppe wählten wir $h_S = 1.1$, $k_{CS} = 1.0$, Werte, die sich bei Thiobenzophenon und Thiofluoren²⁷⁾ sowie bei α -Thiooxyphenylacetamid- (2)¹⁶⁾ und α, β -ungesättigten Thioketyl-Radikalanionen²²⁾ bewährt haben.

Schema 1. Experimentelle und (theoretische) π -Spinpopulationen bei Monothiosemidionen und Semidionen



Auch mit leicht veränderten Parametern h_S und h_{CS} erhält man noch akzeptable Übereinstimmungen. Das Bindungsintegral für die zentrale C-C-Bindung ($k_{CC} = 0.7$) mußte – wie beim Benzil-Radikalanion²⁾ – kleiner als 1.0 gewählt werden. Dies entspricht einer geschwächten π -Bindung zwischen diesen beiden Zentren und bestätigt die Beobachtung, daß die beiden Hälften des π -Bindungssystems weitgehend entkoppelt sind und keine Gleichverteilung der Spinpopulation auftritt.

Im Benzil-Radikalanion **1a** sind die Spindichten in den aromatischen Resten geringer als im Thiobenzoylrest von **5a**; gleichwohl ist die resultierende Spindichte $\rho_{\text{F}}^{\pi} = 1 - \sum \rho_{\mu}^{\pi} = 0.822$ in der CO-CO-Gruppe geringer als in der CO-CS-Gruppe ($\rho_{\text{F}}^{\pi} = 0.889$), weil in **1a** beide Benzolringe Spindichte enthalten.

McLachlan-MO-Rechnungen am Benzoylderivat **5h**, das keine Protonenkopplungen aufweist, so daß die McConnell-Gleichung nicht angewendet werden kann, belegen, daß im Phenylring dieser Verbindung wesentlich weniger Spindichte zu finden ist als im Phenylring der Thiobenzoylgruppe von **5f**, obwohl sie theoretisch nicht völlig verschwindet.

Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß innerhalb der funktionellen Gruppe am Thiocarbonyl-C-Atom die höchste Spindichte vorherrscht, wie wir auch bei anderen Thioketylen festgestellt haben^{1,21)}.

Einen unabhängigen experimentellen Wert für die Spindichte ρ_{C}^{π} an den Kohlenstoffatomen erhält man unter Voraussetzung freier Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppe aus den gemessenen Kopplungskonstanten a_{Me}^{C} der Methyl-C-Atome nach $a_{\text{Me}}^{\text{C}} = 2.4 \cdot \rho_{\text{C}}^{\pi} \cdot 0.5^{21)}$. Es ergibt sich für **5h** $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.82$ und für **5i** $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.84$, überraschend hohe Werte für die Spindichte an einem einzigen Zentrum in einem großen Molekül mit ausgedehntem π -Elektronensystem. Vergleicht man jedoch die ¹³C-Kopplungskonstanten von **5h** und **i** mit der des zentralen C-Atoms im üblicherweise als Referenzverbindung benutz-

ten Tri-*tert*-butylmethyl-Radikal²⁸⁾ ($a^{13\text{C}} = 1.07 \text{ mT}$), so stellt man fest, daß sie nur um ca. 10% voneinander abweichen. Dementsprechend sollten auch die Spinpopulationen etwa von der gleichen Größenordnung sein. Für Tri-*tert*-butylmethyl hat eine INDO-Rechnung²⁹⁾ am zentralen C-Atom $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.8 - 0.9$ ergeben. – Wir halten die hohen experimentellen ρ_{C}^{π} -Werte bei **5h** und **i** für zuverlässiger als die kleineren *McLachlan*-Werte (**5h**: $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.474$).

Aus der Methyl-¹³C-Kopplungskonstante im Thiopivalil-Radikalanion **5j** erhält man $\rho_{\text{C}}^{\pi} = 0.54$ für das Thiocarbonyl-C-Atom. Dieser erheblich niedrigere Wert im Vergleich zu den aromatischen Verbindungen stimmt mit dem *McLachlan*-MO-Wert (0.54) überein.

Die beobachteten Kopplungskonstanten der Thiocarbonyl-C-Atome a_{CS}^{π} sind nicht ohne weiteres zur Bestimmung der Spindichten ρ_{C}^{π} geeignet, weil sie nach *Karplus* und *Fraenkel*³⁰⁾ von den Spinpopulationen der benachbarten Atome abhängen, die ebenso wenig bekannt sind wie ρ_{C}^{π} selbst.

Auch die isotropen *g*-Faktoren liefern keine zuverlässigen Aussagen über die Spindichte ρ_{S}^{π} am Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe, wie wir am Beispiel einfacher Thioketyle gezeigt haben^{1,21)}, und wir zögern, die von *Bock* und Mitarbeitern³¹⁾ angegebene, empirisch gewonnene, lineare Beziehung zwischen ρ_{S}^{π} und *g*-Wert anzuwenden, weil ihre Gültigkeit für Thiyle und Thioketyle zweifelhaft ist²¹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Untersuchungen.

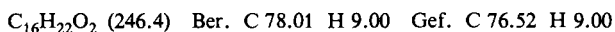
Experimenteller Teil

Die elektroanalytischen Messungen²³⁾ sowie die Aufnahme und Simulierung der ESR-Spektren^{23,32)} erfolgten in der früher von uns beschriebenen Weise.

1,2-Diphenyl-1,2-ethandion (Benzil) (1a) und *1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandion (Anisil) (1c)* sind im Handel erhältlich.

1,2-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,2-ethandion (1e)^{20,33,34)}, *3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2-butandion (1f)*³⁵⁾, *2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandion (Pivalil) (1j)*³⁶⁾, *1,2-Diphenyl-2-thioxoethanon (Monothiobenzil) (5a)*³⁷⁾, *1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2-thioxoethanon (5b)*³⁸⁾, *1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-thioxoethanon (4,4'-Dimethoxymonothiobenzil) (5c)*³⁹⁾, *2-(3,5-Di-tert-butylphenyl)-1-phenyl-2-thioxoethanon (5d)*²⁰⁾, *1,2-Bis(4-tert-butylphenyl)-2-thioxoethanon (4,4'-Di-tert-butylmonothiobenzil) (5e)*²⁰⁾, *3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-thioxo-2-butanon (5f)*²⁰⁾, *1-(4-tert-Butylphenyl)-3,3-dimethyl-1-thioxo-2-butanon (5g)*^{20,40)}, *3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-thioxo-1-butanon (5h)*²⁰⁾, *1-(4-tert-Butylphenyl)-3,3-dimethyl-2-thioxo-1-butanon (5i)*²⁰⁾ und *2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-3-hexanon (Monothiopivalil) (5j)*⁴¹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

1-(4-tert-Butylphenyl)-3,3-dimethyl-1,2-butandion (1g) wurde analog **1f**³⁵⁾ hergestellt. Gelbes Öl nach schichtchromatographischer Reinigung (PSC-Kieselgel-Fertigplatten, Merck; Laufmittel Essigsäure-ethylester/Petrolether (60 – 70 °C) 1 : 1) und anschließender Destillation im Kugelrohr bei 105 – 115 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 1674, 1699 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.23$ (s, 9H, tBu); 1.27 (s, 9H, tBu); 7.5 (A₂B₂-System, 4H, Aryl).



Der zu niedrige C-Gehalt ist auf eine Verunreinigung zurückzuführen, die spektroskopisch nicht zu identifizieren war, bei der ESR-Messung jedoch nicht störte.

- 1) 7. Mittel.: *D. Helling, C.-P. Klages und J. Voß*, *J. Phys. Chem.* **84**, 3638 (1980).
- 2) *R. Dehl und G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **39**, 1793 (1963).
- 3) *R. C. Buchta und D. H. Evans*, *Anal. Chem.* **40**, 2181 (1968).
- 4) *E. T. Strom, G. A. Russell und J. H. Schoeb*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2004 (1966).
- 5) *A. J. Elliot und J. K. S. Wan*, *Can. J. Chem.* **56**, 2499 (1979).
- 6) *G. A. Russell und E. T. Strom*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 744 (1964).
- 7) *G. A. Russell, E. T. Strom, E. R. Talaty und S. A. Weiner*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1998 (1966).
- 8) *E. T. Strom*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2065 (1966).
- 9) *G. A. Russell und K. Y. Chang*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4381 (1965).
- 10) *G. A. Russell, K. Y. Chang und C. W. Jefford*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4381 (1965).
- 11) *G. A. Russell, G. R. Underwood und D. C. Lini*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6636 (1967).
- 12) *G. A. Russell und G. R. Underwood*, *J. Phys. Chem.* **72**, 1074 (1968).
- 13) *G. A. Russell, D. F. Lawson, H. L. Malkus, R. D. Stephens, G. R. Underwood, T. Takano und V. Malatesta*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5830 (1974).
- 14) *G. A. Russell und J. L. Gerlock*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5838 (1974).
- 15) *G. A. Russell, G. Wallraf und J. L. Gerlock*, *J. Phys. Chem.* **82**, 1161 (1978).
- 16) *W. Schmüser und J. Voß*, *J. Chem. Res.* **1978**, (S) 149, (M) 1901.
- 17) *J. Voß*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1220.
- 18) *J. Voß*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1231.
- 19) *J. Voß, K. Thimm und L. Kistenbrügger*, *Tetrahedron* **33**, 259 (1977).
- 20) *B. Hahn, B. Köpke und J. Voß*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 10, und dort zitierte Literatur.
- 21) *C.-P. Klages und J. Voß*, *Chem. Ber.* **113**, 2255 (1980).
- 22) *W. Schmüser und J. Voß*, *J. Chem. Res.* **1980**, (S) 262, (M) 3361.
- 23) *J. Voß und F.-R. Bruhn*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.
- 24) *J. Voß und K. Schlapkohl*, *Tetrahedron* **31**, 2982 (1975).
- 25) *J. Voß, W. Schmüser und K. Schlapkohl*, *J. Chem. Res.* **1977**, (S) 144, (M) 1801.
- 26) *A. Weißberger und B. W. Rossiter*, *Electrochemical Methods, in Physical Methods of Chemistry*, Bd. 1, Teil 2 A, Wiley Interscience, New York 1971.
- 27) *L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti und G. Placucci*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 162.
- 28) *D. Griller und K. U. Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6715 (1974).
- 29) *P. J. Krusic und R. C. Bingham*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 230 (1976).
- 30) *D. M. Karplus und G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).
- 31) *H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach*, *Chem. Ber.* **113**, 289 (1980).
- 32) *C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmüser und J. Voß*, *J. Phys. Chem.* **83**, 738 (1979).
- 33) *H. Kwart und M. M. Baevsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 580 (1958).
- 34) *M. Weiss und M. Appel*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3666 (1948).
- 35) *R. C. Fuson, H. Gray und J. J. Gouza*, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1937 (1939).
- 36) *M. S. Newman und A. Arkell*, *J. Org. Chem.* **24**, 385 (1959).
- 37) *B. Saville und M. Steer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 616.
- 38) *C. Bak und K. Praefcke*, *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 1655 (1980).
- 39) *C. Bak und K. Praefcke*, *Chem. Ber.* **112**, 2744 (1979).
- 40) Verbindung **5g** wird in Lit.²⁰⁾ fälschlicherweise als 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-3,3-dimethyl-2-thio-2-butanon bezeichnet.
- 41) *N. Jacobsen, P. deMayo und A. C. Weedon*, *Nouv. J. Chim.* **2**, 331 (1978).

[384/81]