

Thioketyle, 9¹⁾

ESR-Untersuchungen und semi-empirische MO-Rechnungen an aliphatischen Mono- und Dithiosemidion-Radikalanionen

Dirk Buddensiek, Brigitte Köpke und Jürgen Voß*

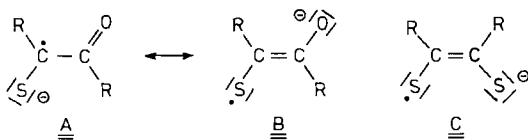
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 27. Oktober 1986

Aus den ESR-Spektren spezifisch mit ¹³C und ³³S markierter Derivate werden die Kopplungskonstanten dieser Kerne im Di-*tert*-butyl-monothiosemidion- ($1^{-\bullet}$) und -dithiosemidion-Radikalanion ($2^{-\bullet}$) bestimmt. Letzteres entsteht bei der Einelektronen-Reduktion von 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet. Aus den Kopplungskonstanten – insbesondere den anisotropen Werten – werden die Spindichten erhalten. – Mit Hilfe des semi-empirischen MNDO/CI- und MINDO 3/CI-Verfahrens unter Einbeziehung der Konfigurationswechselwirkung (CI) werden die Geometrien der betrachteten Moleküle sowie theoretische Spindichten ermittelt und den experimentellen Daten gegenübergestellt.

Das 3,4-Benzo-1,2-dithiet-Radikalkation wurde von Bock und Mitarbb.²⁾ als Zwischenstufe der schwefelkatalysierten Benzolchlorierung postuliert. 3-Phenyl-1,2-dithiet-Radikalkationen konnten sie bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit Dichlordisulfan/Aluminiumchlorid ESR-spektroskopisch nachweisen. Weitere 1,2-Dithiet-Radikalkationen wurden im Hinblick auf die Spindichte in der –S–S–Brücke ESR-spektroskopisch untersucht³⁾.

Radikalanionen aliphatischer α -Mono- und Dithiodiketone wurden aus 2-Mercaptoketonen und Kalium-*tert*-butylat erzeugt⁴⁾. Aus den Kopplungskonstanten der β -Protonen wurde eine Spindichteverteilung ermittelt, die am besten durch die Grenzformeln A und C charakterisiert wird.



Dies entspricht unseren Ergebnissen an Diaryl- und Aryl-*tert*-butyl-monothiosemidionen¹⁾. Ein deutliches Bild von der Spindichteverteilung in Mono- und Dithiosemidion-Radikalanionen, für das wir uns auch im Hinblick auf elektrochemische Reaktionen besonders interessierten, ist aber nur von den durch keine Tautomerie (Enthiolbildung) oder Delokalisierung (Arylreste) beeinflussen, offenkettigen Di-*tert*-alkyl-Derivaten zu erlangen. Da diese Verbindungen keine Protonenkopplungen aufweisen, haben wir isotonenmarkierte Vertreter untersucht, um aus ¹³C- und ³³S-Kopplungskonstanten Aufschlüsse zu erhalten. Hierzu waren ferner quantenchemische Rechnungen erforderlich, die über das früher verwendete¹⁾ HMO-Modell hinausgehen.

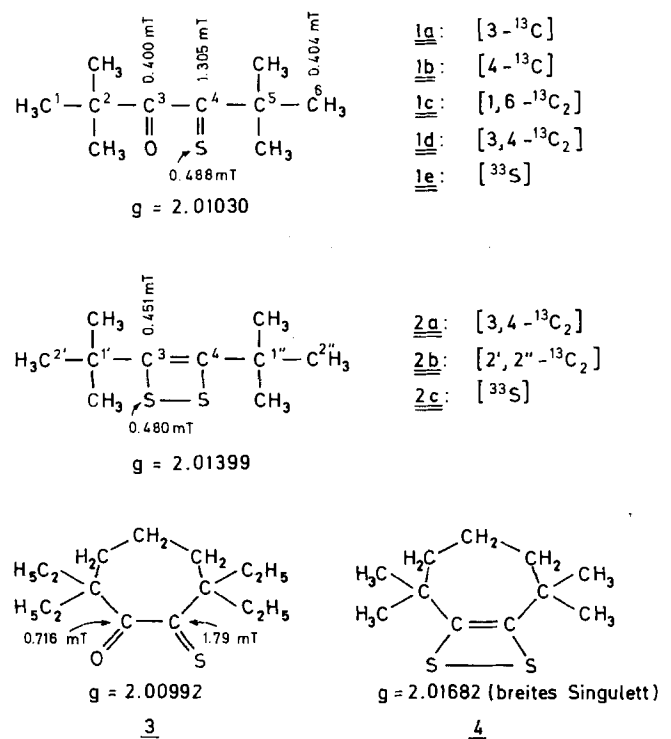
Thioketyle, 9¹⁾. – ESR Studies and Semi-empirical MO Calculations on Mono- and Dithiosemidione Radical Anions

Coupling constants of the ¹³C and ³³S nuclei are determined from the ESR spectra of specifically labelled di-*tert*-butyl-monothiosemidione ($1^{-\bullet}$) and -dithiosemidione ($2^{-\bullet}$) radical anions, the latter being formed on one-electron reduction of 3,4-di-*tert*-butyl-1,2-dithiete. Spin densities are calculated from these coupling constants and, especially, from the anisotropic values. – Using the semi-empirical MNDO/CI and MINDO3/CI methods including configurational interaction (CI) the geometries and theoretical spin densities are determined and discussed in terms of the experimental values.

ESR-Ergebnisse

In Schema 1 sind die isotropen Kopplungskonstanten und *g*-Werte der Radikalanionen angegeben, die wir durch in situ-Elektroreduktion der Thioxoketone 1 und 3 sowie Dithiete 2 und 4 in DMF erhalten haben.

Schema 1



Durch die Vermessung von [Carbonyl- ^{13}C]- (**1a**) und [Thiocarbonyl- ^{13}C]Monothiopivalil (**1b**) wurde die größere der beiden zentralen ^{13}C -Kopplungskonstanten eindeutig dem Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom zugeordnet sowie unsere früheren Angaben¹⁾ korrigiert. 2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-[1,6- $^{13}\text{C}_2$]-3-hexanon (**1c**) lieferte nur eine Methyl- ^{13}C -Kopplungskonstante; die erwartete zweite Aufspaltung ist offenbar geringer als die Linienbreite.

Die Unterschiede der Kopplungskonstanten und g -Werte von $1^{\cdot-}$ und $3^{\cdot-}$ führen wir in Übereinstimmung mit Russells⁴⁾ Befunden darauf zurück, daß $3^{\cdot-}$ in der *s-cis*-Konfiguration festgelegt ist, während bei $1^{\cdot-}$ freie Rotation um die C–C-Bindung möglich ist, wobei die *s-trans*-Konfiguration überwiegt, wie auch unsere theoretische Rechnung zeigt. Während $2^{+\cdot}$ als heterocyclisches Dithiet-Radikalkation anzusehen ist^{3,5)}, handelt es sich bei den entsprechenden Radikalanionen $2^{\cdot-}$ und $4^{\cdot-}$ wie bei den von Russell und Mitarbeitern⁴⁾ untersuchten Beispielen um offenkettige α -Dithion-Derivate. Hierfür sprechen die sehr hohen g -Werte und die MO-Ergebnisse sowie das ungewöhnliche Cyclovoltammogramm von **2** (Abb. 1). Im ersten Cyclus tritt eine irreversible Stufe ($E_1 = -2.0$ V gegen GKE) entsprechend der Reduktion zum unbeständigen Dithiet-Radikalanion auf. In den folgenden Cyclen – nach Öffnung des Dithietrings – beobachtet man eine quasireversible Stufe ($E_2 = -1.6$ V gegen GKE), die wir der Bildung des α -Dithion-Radikalanions zuordnen.

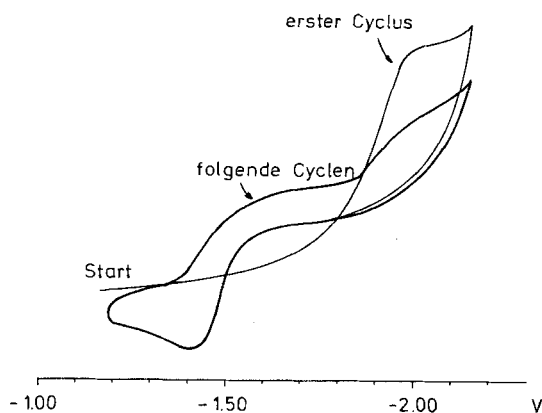


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiet (**2**, ohne Isotopenanreicherung)

Im ESR-Spektrum von $2b^{\cdot-}$ fehlt eine Aufspaltung durch die Methyl-Kohlenstoffatome; es ist also $A_{\text{CH}_3}^{\text{C}} \approx 0$. Den Unterschied im g -Wert von $2^{\cdot-}$ und $4^{\cdot-}$ führen wir wie bei $1^{\cdot-}$ und $3^{\cdot-}$ auf die verschiedenen Konfigurationen der beiden Radikalanionen zurück. Bei 201 K wurde von [3,4- $^{13}\text{C}_2$]Monothiopivalil (**1d**) das anisotrope Spektrum aufgenommen (Abb. 2), dessen Simulation mit unserem Programm ANISO die in Abb. 3 angegebenen Parameter lieferte. Die Schulter auf der Hochfeldseite ist auf nicht-axiale Symmetrie der g - und A -Tensoren zurückzuführen, wie der über die Diagonalelemente des g -Tensors gemittelte, von g_{iso} abweichende Wert \bar{g} zeigt. Zur Kontrolle wurden die Resonanzstellen $B_i = (h\nu_0/g_i\beta) - A_i m/g_i\beta$ mit $m = 1/2$ und den Hauptelementen g_i und A_i der g - und A -Tensoren

berechnet⁶⁾. Die so erhaltenen Stützpunkte belegen die Gültigkeit der Simulation.

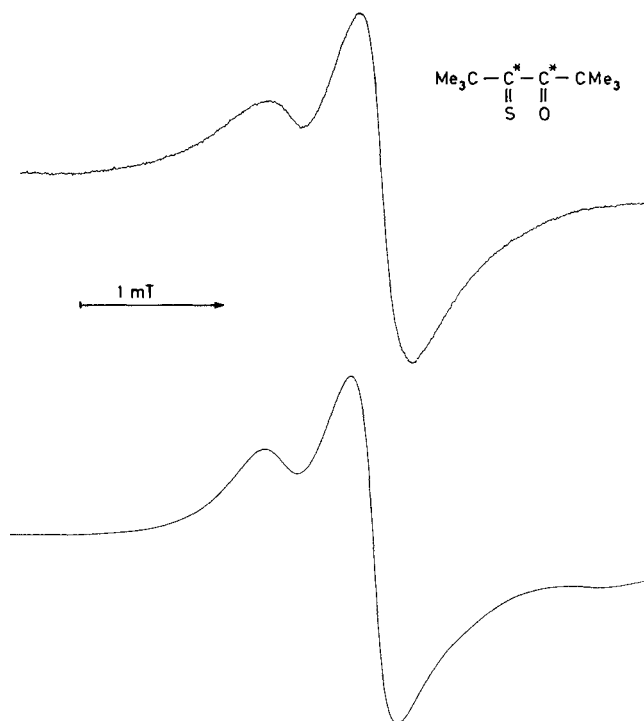


Abb. 2. Anisotropes ESR-Spektrum von **1d** $^{\cdot-}$ mit Simulation (unten)

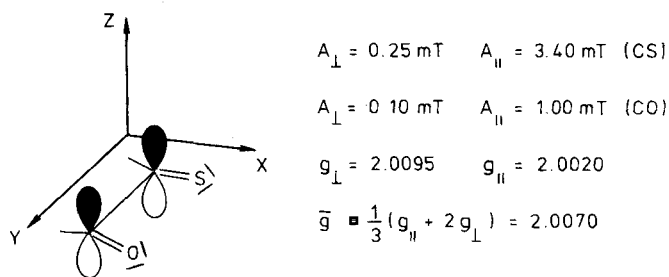


Abb. 3. Hauptachsen des g -Tensors von **1d** $^{\cdot-}$ mit gemessenen anisotropen Parametern

Der g -Tensor zeigt eine für π -Radikale typische Komponente nahe dem g -Wert des freien Elektrons g_e und zwei Komponenten, die positiv von g_e abweichen. Dies wurde von uns auch bei den g -Tensoren bestimmter Thioketyle beobachtet⁷⁾.

Der anisotrope Beitrag ΔH zur Linienbreitenvariation in einem Multiplett mit den Komponenten $\pm M_i$ ist in vielen Fällen⁸⁾

$$\Delta H = A + BM_i + CM_i^2 \quad \text{mit}$$

$$B = a_i \cdot \varrho^{\pi} \cdot \alpha \cdot b \cdot \Delta g$$

Da die gyromagnetischen Verhältnisse von ^{13}C - und ^{33}S -Kernen positiv und die g -Faktoranisotropie Δg für π -Radikale mit $\Delta g \approx 1/2(g_e - g_i)$ negativ sind, folgt für B dann ein negatives Vorzeichen, wenn $a_i \cdot \varrho^{\pi} \cdot b$ positiv wird und umgekehrt. Da b als positiv anzusehen ist⁸⁾, haben die iso-

tropen Kopplungskonstanten a , dann ein positives Vorzeichen, wenn die breitere Komponente auf der Hochfeldseite des Spektrums liegt. Dies ist bei den von uns beobachteten Kopplungskonstanten der Fall; a^C und a^S sind somit positiv.

Spindichteverteilung in $1^{-\cdot}$ und $2^{-\cdot}$

Die ^{13}C -Kopplungskonstante der zum Spinlabel β -ständigen Methylgruppen bieten gemäß der Heller-McConnell-Beziehung⁹⁾

$$a_{\text{CH}_3}^{\text{C}} = Q_{\text{CH}_3}^{\text{C}} \cdot Q_{\text{C}-\text{CH}_3}^{\text{C}} \cdot \langle \cos^2 \Theta \rangle$$

einen einwandfreien Zugang zur π -Spindichte $Q_{\text{C}-\text{CH}_3}^{\pi}$ am Spinlabel. Mit $Q_{\text{CH}_3}^{\text{C}} = 2.4 \text{ mT}^{6,10)}$ und unter der Annahme freier Drehbarkeit der *tert*-Butylgruppen ($\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5^{11)}$ erhält man für das Monothioipivalil-Radikalanion ($1^{-\cdot}$) $Q_{\text{CS}}^{\pi} = 0.34$. — Aus den isotropen und anisotropen Kopplungsparametern A_{\parallel} und A_{\perp} lassen sich die Diagonalelemente des axialen Tensors \tilde{B}_{exp} ermitteln⁷⁾. Für den Thio-carbonyl-Kohlenstoff ergibt sich $t_i^{\text{exp}} = +2.10$; für den Carbonyl-Kohlenstoff $t_i^{\text{exp}} = +0.60$. Durch Vergleich mit dem theoretischen, spurlosen Hyperfeintensor \tilde{B}_0 ($t_i^{\text{theor}} = 6.50$)¹²⁾ für die Einheits-Spindichte ergibt sich:

$$Q_{\text{CS}}^{\pi} = \frac{t_i^{\text{exp}}}{t_i^{\text{theor}}} = 0.32 \quad Q_{\text{CO}}^{\pi} = \frac{t_i^{\text{exp}}}{t_i^{\text{theor}}} = 0.09$$

in guter Übereinstimmung mit obigem Wert für Q_{CS}^{π} . Aus Q_{CO}^{π} errechnet sich nun eine isotrope Kopplungskonstante $a_{\text{CH}_3}^{\text{C}} = 0.11 \text{ mT}$ für die zweite [^{13}C]Methylgruppe in **1c**. Sie liegt damit in der Größenordnung der Linienbreite und kann deshalb nicht beobachtet werden (s. o.). Die π -Spindichte Q_{O}^{π} am Carbonyl-Sauerstoffatom kann mit Hilfe der Karplus-Fraenkel-Gleichung^{13,14)} ermittelt werden. Bei Vernachlässigung der π -Spindichte an den quartären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen ergibt sich:

$$a_{\text{CO}}^{\text{C}} = (S_{\text{C}} + 2 Q_{\text{CC}}^{\text{C}} + Q_{\text{CO}}^{\text{C}}) Q_{\text{CO}}^{\text{C}} + Q_{\text{CS}}^{\text{C}} Q_{\text{CS}}^{\pi} + Q_{\text{OC}}^{\text{C}} Q_{\text{O}}^{\pi}$$

Mit $S_{\text{C}} = 1.27 \text{ mT}$, $Q_{\text{CC}}^{\text{C}} \approx Q_{\text{CC}}^{\text{C}} = 1.44 \text{ mT}$, $Q_{\text{CO}}^{\text{C}} = 1.77 \text{ mT}$ und $Q_{\text{OC}}^{\text{C}} = 2.71 \text{ mT}^{13,15)}$ erhält man aus a_{CO}^{C} die Spindichte $Q_{\text{O}}^{\pi} = 0.15$. Setzt man die Gesamtspindichte in der funktionellen Gruppe $Q_{\text{F}}^{\pi} = 1$, so ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$Q_{\text{F}}^{\pi} = Q_{\text{CS}}^{\pi} + Q_{\text{CO}}^{\pi} + Q_{\text{S}}^{\pi} + Q_{\text{O}}^{\pi} = 1$$

eine Spindichte am Schwefel von $Q_{\text{S}}^{\pi} = 0.42$.

Eine Berechnung von Q_{S}^{π} aus der ^{33}S - (**1e**) oder der Thio-carbonyl- ^{13}C -Kopplungskonstante (**1b**) ist dagegen nicht möglich, weil beim Schwefel keine geeigneten σ - π -Polarisationsparameter Q bekannt sind. Verwendet man die bei Thianthren- und 1,4-Dithiin-Radikalkationen bewährte^{16,17)} Gleichung von Sullivan¹⁶⁾

$$a^{\text{S}} = Q_{\text{S}}^{\text{S}} \cdot Q_{\text{S}}^{\pi} \text{ mit } Q_{\text{S}}^{\text{S}} = 3.33 \text{ mT,}$$

in der keine Beiträge von Nachbaratomen zur Kopplung berücksichtigt sind, so erhält man den viel zu kleinen Wert $Q_{\text{S}}^{\pi} = 0.15$.

Da wir im Falle von $2^{-\cdot}$ weder Methylkohlenstoff-Kopplungskonstanten noch anisotrope Meßdaten haben, könnten wir nur auf vereinfachte Karplus-Fraenkel-Gleichungen zurückgreifen, um Spindichten zu erhalten. Diese liefern aber widerspruchsvolle Ergebnisse. Aus $a^{\text{S}} = 0.48$ folgt z. B. $Q_{\text{S}}^{\pi} = 0.48/3.33 = 0.14$ und als Konsequenz der Normierung $Q_{\text{CS}}^{\pi} = 0.36$, ein sehr hoher Wert, der zu einer meßbaren Methyl- ^{13}C -Kopplung

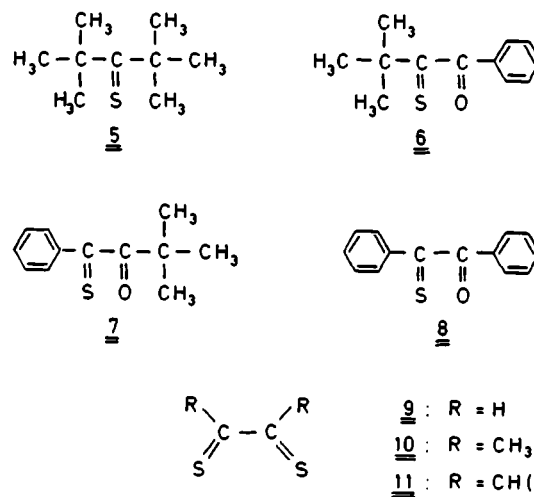
$$a_{\text{CH}_3}^{\text{C}} = Q_{\text{CH}_3}^{\text{C}} \cdot Q_{\text{CS}}^{\pi} \langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.43 \text{ mT}$$

führen müßte!

Die Auswertung von a_{CS}^{C} gelingt ebenfalls nur unter Vernachlässigung der Nachbaratombeiträge ($Q_{\text{CS}}^{\text{C}} = Q_{\text{SC}}^{\text{C}} = 0$) oder unter der Annahme, daß sie sich zufällig kompensieren ($Q_{\text{CS}}^{\text{C}} \cdot Q_{\text{CS}}^{\pi} = -Q_{\text{SC}}^{\text{C}} \cdot Q_{\text{S}}^{\pi}$) und liefert dann $Q_{\text{CS}}^{\pi} = 0.15$ und daraus $Q_{\text{S}}^{\pi} = 0.35$ mit der Folge $a_{\text{CH}_3}^{\text{C}} = 0.18 \text{ mT}$. Auch diese Aufspaltung müßte im ESR-Spektrum von **2b** $^{-\cdot}$ bei 20% ^{13}C -Anreicherung noch einwandfrei festzustellen sein. Die Spindichte Q_{CS}^{π} ist also wesentlich kleiner als 0.15, und die obigen Vereinfachungen sind offenbar nicht zulässig.

MO-Rechnungen

In Tab. 1 sind nach dem MNDO-CI- und MINDO 3/CI-Verfahren unter Optimierung der Geometrie des zentralen $-\text{C}-\text{CX}-\text{CS}-\text{C}$ -Gerüsts berechnete Bindungslängen zusammengestellt. — Für die Konfigurationswechselwirkung wurde das störungstheoretische Verfahren^{18–20)} verwendet. Zum Vergleich haben wir die bereits früher von uns untersuchten^{1,7,19)}, aber nicht quantenchemisch behandelten Thioketone **5–8** in die Betrachtungen einbezogen.



Soweit experimentelle Werte zur Verfügung stehen, ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung^{21,22)}. Zwar werden C=S-Doppelbindungslängen um durchschnittlich ca. 6 pm zu kurz errechnet — z. B. liefern Röntgenstrukturanalysen an 4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthon als Modell für **5** $d(\text{CS}) = 163.6 \text{ pm}^{10,23)}$, an 3',3',6',6'-Tetramethyl-1'-thiacyclohepteno[4',5'-c]-1,2-dithiet als Modell für **2** $d(\text{CS}) = 177.5 \text{ pm}^5)$ und an 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-3,3-dimethyl-2-thio-1-butanon als Modell für **6** $d(\text{CS}) =$

161.2 pm sowie $d(\text{CO}) = 122.1 \text{ pm}^{22)}$ – aber dennoch ist eine signifikante Verlängerung dieser Bindung um ca. 6 pm bei Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons festzustellen. Dies entspricht dem durch ab-initio-Rechnung erhaltenen Wert $d(\text{CS}) = 172.5 \text{ pm}$ für das Thioformaldehyd-Radikalanion²⁴⁾ im Vergleich zur mikrowellenspektroskopisch bestimmten Bindungslänge $d(\text{CS}) = 161.4 \text{ pm}$ im Thioformaldehyd-Molekül²⁵⁾. Auch die C=O-Bindungen sind in den Radikalanionen von **1** und **6–8** um ca. 2 pm länger als in den Neutralkmolekülen. Die zentralen C–C-Bindungen werden dagegen um 4–11 pm verkürzt. Demnach kommt der Grenzformel **B** neben **A** durchaus Gewicht zu.

Tab. 1. Theoretisch berechnete Bindungslängen d [pm] bei Thio-carbonylverbindungen und ihren Radikalanionen

Verb.	$d(\text{CS})$	$d(\text{CO})$	$d(\text{CC})^{\text{a)}$
5	157.6	—	—
5^{-•}	163.5	—	—
1	156.8	123.7	155.6
1^{-•}	163.0	126.0	144.2
2	173.4	—	137.4
2^{-•• b)}	170.4	—	138.1
6	156.0	122.8	152.8
6^{-•}	162.2	125.0	146.9
7	156.5	122.6	152.9
7^{-•}	162.3	124.5	148.6
8	156.4	122.8	158.8
8^{-•}	162.3	124.6	151.8

^{a)} C–C-Bindung zwischen der Carbonyl- und der Thiocarbonylgruppe oder im Dithiet-Ring. – ^{b)} Offenkettige Dithio-Semidionform, vgl. Text.

Für ein Dithiet-Radikalanion errechnet sich eine hohe positive Bildungsenthalpie von $+553 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Gegensatz zu nur $+41.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für das entsprechende Dithiosemidion²⁶⁾. In dieser offenkettigen Form muß **2^{-•}** demnach vorliegen. Bei seiner Bildung aus **2** treten nur geringe Veränderungen in den C–S- und C–C-Bindungslängen ein, was entsprechend Grenzformel **C** plausibel ist.

In Tab. 2 sind berechnete Kopplungskonstanten und Spindichten den experimentellen gegenübergestellt. Die Kopplungskonstante a^{X} erhielten wir nach²⁸⁾ $a^{\text{X}} = A_{\text{O}}^{\text{X}} \cdot c_{\text{ns}}^2$ aus den berechneten Kohlenstoff-2s- und Schwefel-3s-Koeffizientenquadraten c_{ns}^2 der SOMOs. Die Atomparameter $A_{\text{O}}^{\text{C}}(2\text{s}) = 111 \text{ mT}$ und $A_{\text{O}}^{\text{S}}(3\text{s}) = 97 \text{ mT}$ entstammen Lit.²⁹⁾. Wie beim Radikalanion **1^{-•}** ersichtlich, liefert die McLachlan-Variante der HMO-Näherung π -Spindichten, die mit den experimentell ermittelten Werten gut übereinstimmen. Dies gilt auch für die in Tab. 2 nicht aufgeführten Spindichten an den aromatischen Ringen von **6^{-•}–8^{-•}**, die mit Hilfe der McConell-Gleichung $q_{\text{it}}^{\pi} = a_{\mu}^{\text{H}}/2.7$ aus Protonenkopplungskonstanten bestimmt werden können¹⁾. Die semi-empirischen MINDO 3/CI- und MNDO/CI-Rechnungen führen zu akzeptablen Resultaten, wobei kein deutlicher Unterschied zwischen diesen beiden Varianten festzustellen ist. Rechnungen nach dem MNDOC/CI- und MINDO 3/UHF-Verfahren liefern dagegen ganz abweichende Ergebnisse²²⁾ und wurden daher nicht berücksichtigt.

Bei den Radikalanionen **1^{-•}** und **6^{-•}–8^{-•}** wurde eine planare *s-trans*-Geometrie zugrundegelegt, während bei **2^{-•}** die offenkettige *s-cis*-Konformation die energieärmste Form darstellt. Bemerkenswerterweise ergibt eine Berechnung des Dithiet-Radikalanions bei freigegebener Gerüstgeometrie fast übereinstimmende Spindichten und Bindungsverhält-

Tab. 2. Kopplungskonstanten a^{X} [mT] und Spindichten q_{it}^{π} in den Radikalanionen der Thioketone **1**, **2** und **5–8**

	Methode	a^{S}	$a_{\text{C}(\text{S})}^{\text{C}}$	$a_{\text{C}(\text{O})}^{\text{C}}$	q_{S}^{π}	$q_{\text{C}(\text{S})}^{\pi}$	$q_{\text{C}(\text{O})}^{\pi}$	q_{O}^{π}
1^{-•}	HMO ^{a)}	—	—	—	0.446	0.325	0.090	0.139
	MINDO 3/CI	0.45	2.23	0.61	0.312	0.369	0.121	0.176
	MNDO/CI	0.36	1.82	0.29	0.335	0.377	0.076	0.200
	Exp.	0.488	1.305	0.400	0.42	0.33	0.09	0.15
2^{-•• b)}	MNDO/CI	0.37	0.30	—	0.440 ^{c)}	0.002 ^{d)}	—	—
	Exp.	0.480	0.451	—	>0.35	<0.15	—	—
5^{-•}	MINDO 3/CI	0.44	3.75	—	0.235	0.638	—	—
	MNDO/CI	0.10	1.22	—	0.299	0.629	—	—
	Exp. ^{d)}	0.16	4.19	—	0.221	0.662	—	—
6^{-•}	HMO ^{a)}	—	—	—	0.140	0.393	0.318	0.092
	MINDO 3/CI	0.41	2.11	0.47	0.276	0.376	0.107	0.170
	MNDO/CI	0.34	1.71	0.16	0.305	0.379	0.063	0.191
	Exp.	0.55	1.00	—	—	—	—	—
7^{-•}	HMO ^{a)}	—	—	—	0.181	0.381	0.238	0.071
	MINDO 3/CI	0.42	1.99	0.22	0.281	0.370	0.063	0.114
	MNDO/CI	0.29	1.45	0.21	0.313	0.338	0.036	0.113
8^{-•}	HMO ^{a)}	—	—	—	0.179	0.404	0.146	0.127
	MINDO 3/CI	0.37	1.93	0.26	0.249	0.363	0.070	0.120
	MNDO/CI	0.30	1.42	0.03	0.282	0.336	0.039	0.120

^{a)} McLachlan-Näherung. Coulomb- und Bindungsintegrale: $h_{\text{S}} = 1.20$; $h_{\text{O}} = 1.70$; $h_{\text{C}(\text{S})} = 0.80$; $h_{\text{C}(\text{O})} = 0.60$; $k_{\text{CS}} = 0.90$; $k_{\text{CO}} = 1.60$; $k_{\text{CC}} = 0.90$. – ^{b)} Offenkettiges 1,2-Dithion-Radikalanion. – ^{c)} Spindichte im p_{γ} -Orbital; vergleiche Text und Tab. 3. – ^{d)} Aus Lit.^{7,10)}. – ^{e)} Vgl. ^{a)}. $h_{\text{S}} = 1.20$; $h_{\text{O}} = 2.10$; $k_{\text{CS}} = 1.16$; $k_{\text{CO}} = 1.60$; $k_{\text{CC}} = 0.65$; $k_{\text{C-Ar}} = 0.73$. – ^{f)} Vgl. ^{a)}. $h_{\text{S}} = 1.10$; $k_{\text{CS}} = 1.00$; $k_{\text{CC}} = 0.80$.

nisse, so daß auf dieser Basis keine Entscheidung über die Natur von 2^{-} möglich ist.

Angeichts der sehr kleinen Absolutbeträge der *s*-Anteile an den Spindichten und der daraus resultierenden geringen Genauigkeit ist die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Kopplungskonstanten a^s und a^c zufriedenstellend. Die angewendeten Rechenverfahren sind demnach geeignet, um Näherungswerte für diese schwer zugänglichen Größen zu erhalten. Wir können deshalb eine ältere Zuordnung¹⁾ der Kopplungskonstante $a_{C(S)}^c = 1.65$ mT in 6^{-} dahingehend korrigieren, daß die beobachteten Satelliten im ESR-Spektrum die äußeren Linien eines ³³S-Quadrupletts mit $a^s = 0.55$ mT sind, während die inneren Komponenten als wenig ausgeprägte Schultern der intensiven Zentrallinie erscheinen. Die zweite Kopplungskonstante $a^c = 1.00$ mT geht auf das Thiocarbonyl-C-Atom zurück! Die Intensitäten der beobachteten Satellitenlinien sind mit dieser Interpretation in Einklang. Die Spindichteverteilung von 6^{-} wird damit plausibler als in Lit.¹⁾ aufgrund der falschen Zuordnung angegeben ($q_{C(S)}^{\pi} = 0.82?$) und entspricht erwartungsgemäß der für 1^{-} .

Insgesamt gilt für 1^{-} $q_S^{\pi} \approx q_{C(S)}^{\pi} > q_O^{\pi} \approx q_{C(O)}^{\pi}$, d.h. entsprechend der Grenzformel B ist in der Thiobarbonylgruppe wesentlich mehr Spindichte (75%) lokalisiert als in der Carbonylgruppe.

Bei den aromatischen Thiosemidionen 6^{-} – 8^{-} ist die Spindichteverteilung in der funktionellen Gruppe –CS–CO– ganz ähnlich der im aliphatischen 1^{-} ($q_S^{\pi} + q_{C(S)}^{\pi} > q_O^{\pi} + q_{C(O)}^{\pi}$) und hängt nur wenig davon ab, an welches C-Atom Phenylreste gebunden sind.

Tab. 3. Durch MNDO-CI-Rechnungen erhaltene Spindichten und geometrische Parameter der Radikalanionen 2^{-} und 9^{-} – 11^{-}

	9^{-}	10^{-}	11^{-}	2^{-}
$q_{p_x}^{(C)}$	0.001	0.001	0.001	–0.005
$q_{p_y}^{(C)}$	0.000	0.000	–0.002	0.000
$q_{p_z}^{(C)}$	0.159	0.152	0.153	–0.005
$q_{p_x}^{(S)}$	–0.002	–0.002	–0.003	0.055
$q_{p_y}^{(S)}$	–0.003	–0.002	–0.001	0.440
$q_{p_z}^{(S)}$	0.341	0.340	0.341	0.005
$d(CC)$ [pm]	140	142	143	138
$d(CS)$ [pm]	158	160	161	170
$d(SS)$ [pm]	348	318	302	215
$\angle SCC$ [°]	131	123	120	103

Im Radikalanion 2^{-} überwiegt die Spindichte am Schwefel bei weitem gegenüber der Spindichte am Kohlenstoff. Es fällt auf, daß das ungepaarte Elektron in p_y -Orbitalen der Schwefelatome lokalisiert ist. Dadurch kommt offenbar eine bindende Wechselwirkung (Einelektronen-Zweizentrenbindung) zwischen den beiden Schwefelatomen zustande, die auch die Stabilisierung der *s-cis*-Konformation erklärt. Dieser überraschende Befund tritt nur bei 2^{-} , aber nicht bei seinen niederen Homologen 9^{-} – 11^{-} auf, die wir zum Vergleich ebenfalls berechnet haben und die, wie erwartet, endliche Spindichten in den p_z -Orbitalen von Kohlenstoff

und Schwefel, aber verschwindende Spindichten in den p_x - und p_y -Orbitalen aufweisen (vgl. Tab. 3). Wir sehen den Kompressionseffekt der beiden *tert*-Butylgruppen, der sich auch in der charakteristischen, abweichenden Geometrie von 2^{-} zu erkennen gibt (Tab. 3), als Ursache hierfür an.

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

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – Kugelrohrdestillation: Glasrohrföfen GKR 50 der Fa. Büchi. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399, KBr-Preßlinge oder Filme. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 und EM 360, Tetramethylsilan als interner Standard.

Ausgangsverbindungen

2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-[3-¹³C]-3-hexanon (1a)

1. [1-¹³C]Pivalinaldehyd: 5.73 g (47.4 mmol) [1-¹³C]Pivaloylchlorid (90% ¹³C), hergestellt nach Lit.³⁰⁾ aus [1-¹³C]Pivalinsäure¹⁰⁾ und Benzoylchlorid, und 0.37 g (0.47 mmol) Benzoylchlorobis(triphenylphosphan)palladium(II)³¹⁾ werden entsprechend Lit.³²⁾ in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst und unter Rühren bei 65°C innerhalb 2.5 h tropfenweise mit 19.55 g (17.8 ml, 67.2 mmol) Tributylzinnhydrid, gelöst in 14 ml wasserfreiem Toluol, versetzt. Danach wird das Gemisch destilliert. Die bis 105°C übergehenden Anteile werden über eine 30-cm-Drehbandkolonne (NORMAG[®]) redestilliert: 2.12 g (52%), Sdp. 72–76°C. – IR: 1720 cm^{–1} (CO). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.93$ (s, 9H), 9.10 (s, 1H).

2. 2-*tert*-Butyl-[2-¹³C]-1,3-dithian: 6.5 g (75.5 mmol) [1-¹³C]-Pivalinaldehyd (abgereichert auf 22% ¹³C) und 8.16 g (7.56 ml, 75.5 mmol) 1,3-Propanedithiol werden nach Lit.³³⁾ umgesetzt: 10.05 g (76%), Sdp. 112°C/15 Torr. – IR: 2750–2900 cm^{–1} (CH), 1360. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.96$ (s, 9H), 1.84 (m, 2H), 2.73 (m, 4H), 3.80 (s, 1H).

3. 2-*tert*-Butyl-2-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-[2-¹³C]-1,3-dithian: Unter N₂ werden 7.48 g (42.5 mmol) 2-*tert*-Butyl-[2-¹³C]-1,3-dithian in 60 ml wasserfreiem THF gelöst und bei –20 bis –30°C tropfenweise mit 25.3 ml 1.72 N Butyllithiumlösung in Hexan (43.5 mmol) versetzt. Man rührt 5 h bei –30 bis –15°C, kühlt dann auf –60°C und tropft zügig 3.74 g (43.5 mmol) Pivalinaldehyd hinzu. Anschließend beläßt man die Suspension 30 min bei –60°C, erwärmt auf 20°C und rührt die nun gelbe Lösung 14 h. Danach gießt man in 250 ml gesättigte Natriumchloridlösung, trennt die Phasen, ethert dreimal aus, wäscht die vereinigten organischen Phasen je dreimal mit 2 N NaOH und Wasser, trocknet über MgSO₄ und K₂CO₃ und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.: 9.17 g (82%). – IR: 3400–3450 cm^{–1} (OH), 1480, 1380. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.17$ (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 1.77 (m, 2H), 2.57 (m, 4H), 3.73 (s, 1H).

4. 4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-[3-¹³C]-3-hexanon: 9.17 g (35.0 mmol) des vorstehenden Dithians werden in 140 ml 80proz. Methanol mit 23.6 g (87.2 mmol) Quecksilber(II)-chlorid und 11.3 g (52.2 mmol) gelbem Quecksilber(II)-oxid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man und verdünnt mit 200 ml Wasser. Man ethert dreimal aus, wäscht die Etherextrakte je zweimal mit Wasser, Ammoniumacetatlösung und wieder Wasser, trocknet über MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.: 1.85 (30%) gelbliche Kristalle. – IR: 1700 cm^{–1} (CO), 1680 (¹³CO). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.93$ (s, 9H), 1.13 (s, 9H), 2.77 (s, breit, 1H), 4.17 (s, 1H).

5. *2,2,5,5-Tetramethyl-4-(methylsulfonyloxy)-[3-¹³C]-3-hexanon*: 1.85 g (10.7 mmol) des vorstehenden [¹³C]Pivaloins werden in 10 ml wasserfreiem Pyridin mit 2.46 g (1.67 ml, 21.5 mmol) Methansulfonylchlorid 48 h bei 20 °C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird in Wasser gegossen. Man ethert viermal aus, wäscht die Etherextrakte je dreimal mit verd. Salzsäure und Wasser, trocknet über MgSO₄, verdampft den Ether i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus wenig Hexan um: 0.95 g (36%), Schmp. 91–92 °C. – IR: 1705 cm⁻¹ (CO), 1650 (¹³CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.03 (s, 9H), 1.23 (s, 9H), 2.93 (s, 3H), 5.23 (s, 1H).

6. *2,2,5,5-Tetramethyl-4-thiocyanato-[3-¹³C]-hexanon*: 0.95 g (3.8 mmol) des vorstehenden [¹³C]Pivaloinmesylats und 7.4 g (76 mmol) Kaliumthiocyanat werden in 50 ml Dimethylacetamid 22 h auf 120–130 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird mit 50 ml Wasser verdünnt und viermal mit Cyclohexan extrahiert. Man wäscht den Extrakt dreimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, trocknet über MgSO₄, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus wenig Hexan um: 0.33 g (41%), Schmp. 73–75 °C. – IR: 2150 cm⁻¹ (SCN), 1710 (CO), 1670 (¹³CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.10 (s, 9H), 1.23 (s, 9H), 4.07 (s, 1H).

7. Das Thioketon **1a** erhält man entsprechend Lit.³⁴⁾ unter N₂ aus 0.33 g (1.55 mmol) des vorstehenden Thiocyanats. Reinigung durch Chromatographie mit Tetrachlormethan an Kieselgel und anschließende Destillation im Kugelrohr bei 120–140 °C/15 Torr ergibt 87 mg (33%) violettes Öl. – IR: 1680 cm⁻¹ (CO), 1630 (¹³CO). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (s, 9H), 1.40 (s, 9H).

2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-[4-¹³C]-3-hexanon (1b) wird wie **1a** aus dem unter 1. beschriebenen [1-¹³C]Pivalinaldehyd und 2-*tert*-Butyl-1,3-dithian³³⁾ über folgende Zwischenstufen gewonnen:

2-tert-Butyl-2-(1-hydroxy-2,2-dimethyl-[1-¹³C]propyl)-1,3-dithian: 6.53 g (89%). – IR und ¹H-NMR wie unter 3.

4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-[4-¹³C]-3-hexanon: 1.94 g (45%). – IR: 1700 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR wie unter 4.

2,2,5,5-Tetramethyl-4-(methylsulfonyloxy)-[4-¹³C]-3-hexanon: 1.04 g (37%), Schmp. und ¹H-NMR wie unter 5. – IR: 1750 cm⁻¹ (CO).

2,2,5,5-Tetramethyl-4-thiocyanato-[4-¹³C]-3-hexanon: 0.40 g (47%), Schmp. und ¹H-NMR wie unter 6. – IR: 2150 cm⁻¹ (SCN), 1710 (CO).

Thioketon 1b: 132 mg (37%). – IR: 1680 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: wie unter 7.

2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-[1,6-¹³C₂]-3-hexanon (1c)

8. [¹³C]Pivalinsäure-ethylester: Unter N₂ wird die Lösung von 14.2 g (16.5 ml, 100 mmol) wasserfreiem Cyclohexylisopropylamin in 95 ml wasserfreiem THF auf –30 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise so mit 71.4 ml 1,4 N *n*-Butyllithiumlösung (100 mmol) versetzt, daß die Temp. nicht über 0 °C steigt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 15 min bei 0 °C, kühlt dann auf –74 °C ab und tropft innerhalb 45 min 11.5 g (99 mmol) Isobuttersäure-ethylester in die klare, hellgelbe Lösung. Nach weiteren 15 min Rühren läßt man die Temp. auf 20 °C steigen und gibt die Lösung unter Rühren zu einer Lösung von 15.6 g (6.85 ml, 110 mmol) [¹³C]Iodmethan (20% ¹³C) in 9 ml wasserfreiem DMSO. Man rührt noch 30 min, versetzt mit Wasser und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird ausgeethert, die organischen Phasen fünfmal mit 2 N HCl und dreimal mit gesättigter NaHCO₃/NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel über eine Vigreuxkolonne ab und fraktioniert den Ester bei Normaldruck: 5.74 g (45%), Sdp. 115–120 °C. – IR:

1730 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (m, 12H), 4.10 (q, 2H).

9.2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(trimethylsilyloxy)-[1,6-¹³C₂]-3-hexen: Entsprechend Lit.³⁵⁾ aus 5.74 g (18.2 mmol) des vorstehenden Esters: 4.03 g (58%), Sdp. 81–83 °C/0.05 Torr. – IR: 1480 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.10 (s, 18H).

10. *4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-[1,6-¹³C₂]-3-hexanon*: Durch Hydrolyse vorstehender Verbindung mit 2 N HCl³⁶⁾: 2.07 g (94%). – IR: 3460 cm⁻¹ (OH), 1700 (CO).

2,2,5,5-Tetramethyl-4-(methylsulfonyloxy)-[1,6-¹³C₂]-3-hexanon: Aus 1.98 g (11.5 mmol) des vorstehenden [1,6-¹³C₂]Pivaloins wie unter 5. beschrieben: 1.87 g (65%), Schmp. und ¹H-NMR wie unter 5. – IR: 1705 cm⁻¹ (CO).

2,2,5,5-Tetramethyl-4-thiocyanato-[1,6-¹³C₂]-3-hexanon: Aus 1.80 g (7.2 mmol) des vorstehenden Mesylats wie unter 6. beschrieben: 0.74 g (48%), Schmp. und ¹H-NMR wie unter 6. – IR: 2150 cm⁻¹ (SCN), 1710 (CO).

Thioketon 1c: Aus 0.660 g (3.1 mmol) des vorstehenden Thiocyanats wie unter 7. beschrieben: 0.126 g (22%). – IR 1680 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR wie unter 7.

2,2,5,5-Tetramethyl-4-thioxo-[3,4-¹³C₂]-3-hexanon (1d) wurde wie **1c** aus [1-¹³C]Pivalinsäure-ethylester gewonnen: Entsprechend Lit.³⁶⁾ werden 4.72 g (46.2 mmol) [1-¹³C]Pivalinsäure unter N₂ in 3.2 g (4.1 ml, 69.3 mmol) wasserfreiem Ethanol gelöst, in einem Guß mit 0.98 g (0.7 ml, 5.8 mmol) Tetrachlorsilan versetzt und die gelbe Reaktionslösung 1 h zum Sieden erhitzt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 50 ml Ether, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Ether nach. Man wäscht die organischen Phasen dreimal mit Wasser, trocknet über MgSO₄, destilliert den Ether über eine Vigreuxkolonne ab und fraktioniert bei Normaldruck: 3.36 g (56%), Sdp. und ¹H-NMR wie unter 8. – IR: 1730 cm⁻¹ (CO), 1680 (¹³CO).

2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-bis(trimethylsilyloxy)-[3,4-¹³C₂]-3-hexen: Wie unter 9. beschrieben aus vorstehendem Ester: 2.01 g (50%), Sdp., IR und ¹H-NMR wie unter 9.

4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-[3,4-¹³C₂]-3-hexanon: Wie unter 10. beschrieben³⁵⁾ aus der vorstehenden Verbindung: 0.94 g (86%). – IR: 3460 cm⁻¹ (OH), 1700 (CO), 1680 (¹³CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 2.13 (d, 1H), 4.10 (d, 1H).

2,2,5,5-Tetramethyl-4-(methylsulfonyloxy)-[3,4-¹³C₂]-3-hexanon: Wie unter 5. beschrieben aus dem vorstehenden [3,4-¹³C₂]Pivaloin: 1.03 g (76%), Schmp., IR und ¹H-NMR wie unter 5.

Thioketon 1d: Wie unter 7. beschrieben aus vorstehendem Thiocyanat: 98 mg (22%).

2,2,5,5-Tetramethyl-4-[³³S]thioxo-3-hexanon (1e): Nach Lit.³⁷⁾ leitet man in eine Suspension von 162 mg (5.04 mmol) [³³S]Schwefel (16.7% ³³S, Alfred Hempel GmbH & Co. KG, 4000 Düsseldorf 30) in 3 ml wasserfreiem Tetrachlormethan 10 min bei 20 °C trockenes Chlorgas. Nach kurzem Rühren bildet sich eine klare, gelbe Lösung, die man 15 h gut verschlossen stehen läßt. Nach der in Lit.³⁸⁾ angegebenen Methode wird die erhaltene Lösung von [³³S]Dichlordisulfan und eine Lösung von 982 mg (5.04 mmol) 4-Hydrazono-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexanon³⁹⁾ in 7 ml Benzol gleichzeitig in eine auf 0 °C gekühlte, gerührte Lösung von 1.02 g (10.1 mmol) Triethylamin in 10 ml Benzol gegeben. Man rührt noch 2.5 h bei 20 °C, saugt das ausgefallene Triethylammoniumchlorid ab und engt das tiefrote bis violette Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird i. Vak. der Ölpumpe in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage

kondensiert und anschließend mit Tetrachlormethan an Kieselgel chromatographiert: 0.55 g (58%; 16.7% ^{33}S). — IR und $^1\text{H-NMR}$ wie bei **1b** und **1c**.

3,4-Di-tert-butyl-[3,4- $^{13}\text{C}_2$]-1,2-dithiet (**2a**), 31 mg (59%), 3,4-Di-tert-butyl-[2',2''- $^{13}\text{C}_2$]-1,2-dithiet (**2b**), 40 mg (65%), und 3,4-Di-tert-butyl-[^{13}S]-1,2-dithiet (**2c**), 44 mg (40%), wurden unter N_2 nach Lit.⁴⁰ aus 48 mg (0.26 mmol) **1d**, 57 mg (0.31 mmol) **1c** bzw. 103 mg (0.55 mmol) **1e** dargestellt und stimmten in ihren physikalischen Daten mit unmarkiertem **2** überein.

3,3,7,7-Tetraethyl-2-thioxocycloheptanon (**3**) und 4,5,6,7-Tetrahydro-3,3,7,7-tetramethyl-3H-cyclohepta-1,2-dithiet (**4**) wurden uns freundlicherweise von Frau Dr. K. Schütz⁴¹ zur Verfügung gestellt.

Messungen: Die Aufnahme des Cyclovoltamogramms von **2** erfolgte wie in Lit.⁴² beschrieben. — Die ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometer ER 420 s der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik in der früher beschriebenen Weise^{7,42,43} durchgeführt.

Rechnungen erfolgten im Rechenzentrum der Universität Hamburg auf den Großrechenanlagen Telefunken TR 440 und Siemens 7.882. Zur Simulierung von ESR-Spektren (Lorentz-Form) benutzten wir die selbst entwickelten Programme SYNTH (isotrope Spektren) und ANISO (anisotrope Spektren)⁴⁴. — Die HMO-Rechnungen erfolgten mit einem selbst erstellten Hückel-McLachlan-Programm; die semi-empirischen MO-Rechnungen mit dem Programmpaket MNDQC (QCPE-Version Programm Nr. 438), das zur Berechnung der Spindichten durch ein von uns entwickeltes Unterprogramm erweitert wurde.

CAS-Registry-Nummern

1⁻: 82515-12-6 / **1a** [^{13}C]: 106435-25-0 / **1b**: 106435-26-1 / **1c**: 106435-31-8 / **1d**: 106435-37-4 / **1e**: 106435-42-1 / **2**⁻: 106499-47-2 / **2a**: 106435-43-2 / **2b**: 106435-44-3 / **2c**: 106435-45-4 / **3**⁻: 106435-17-0 / **4**⁻: 106498-80-0 / **5**: 54396-69-9 / **5**⁻: 74768-65-3 / **6**: 77387-78-1 / **6**⁻: 82515-10-4 / **7**: 77387-76-9 / **7**⁻: 82515-08-0 / **8**: 16939-18-7 / **8**⁻: 82515-00-2 / **9**⁻: 74329-28-5 / **10**⁻: 106435-18-1 / **11**⁻: 106435-19-2 / *t*-Bu $^{13}\text{COCl}$: 1863-76-9 / *t*-Bu ^{13}CHO : 3706-83-0 / *t*-Bu $^{13}\text{COCH(OH)Bu-t}$: 106435-22-7 / *t*-Bu $^{13}\text{COCH(O}^-\text{SO}_2\text{Me)Bu-t}$: 106435-23-8 / *t*-Bu $^{13}\text{COCH(SCN)Bu-t}$: 106435-24-9 / *t*-BuCO $^{13}\text{CH(OH)Bu-t}$: 106435-28-3 / *t*-BuCO $^{13}\text{CH(O}^-\text{SO}_2\text{Me)Bu-t}$: 106435-29-4 / *t*-BuCO $^{13}\text{CH(SCN)Bu-t}$: 106435-30-7 / $^{13}\text{CH}_3\text{CMe}_2\text{CO}_2\text{Et}$: 106435-32-9 / $^{13}\text{CH}_3\text{CMe}_2\text{(SMTO)C=C(O}^-\text{OTMS)CMe}_2\text{CH}_3$: 106435-33-0 / $^{13}\text{CH}_3\text{CMe}_2\text{COCH(OH)CMe}_2\text{CH}_3$: 106435-34-1 / $^{13}\text{CH}_3\text{CMe}_2\text{COCH(O}^-\text{SO}_2\text{Me)CMe}_2\text{CH}_3$: 106435-35-2 / $^{13}\text{CH}_3\text{CMe}_2\text{COCH(SCN)CMe}_2\text{CH}_3$: 106435-36-3 / *t*-Bu $^{13}\text{CO}_2\text{Et}$: 106435-38-5 / *t*-Bu(SMTO) $^{13}\text{C}=\text{C}^-\text{(OTMS)Bu-t}$: 106435-39-6 / *t*-Bu $^{13}\text{CO}^{13}\text{CH(OH)Bu-t}$: 106435-40-9 / *t*-Bu $^{13}\text{CO}^{13}\text{CH(O}^-\text{SO}_2\text{Me)Bu-t}$: 106435-41-0 / *t*-Bu $^{13}\text{CO}_2\text{H}$: 1863-83-8 / *t*-BuCOCl(=NNH $_2$)Bu-t: 51884-34-5 / Cl $_2^{33}\text{S}_2$: 80012-17-5 / HS(CH $_2$) $_3$ SH: 504-63-2 / *t*-BuCHO: 630-19-3 / MeSO $_2$ Cl: 124-63-0 / *i*-PrCO $_2$ Et: 97-62-1 / $^{13}\text{CH}_2\text{I}$: 4227-95-6 / Benzoylchlorobis(triphenylphosphin)-palladium (II): 29158-91-6 / 2-tert-Butyl-[2- ^{13}C]-1,3-dithian: 106435-20-5 / 2-tert-Butyl-2-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-[2- ^{13}C]-1,3-dithian: 106435-21-6 / 2-tert-Butyl-2-(1-hydroxy-2,2-dimethyl-[1- ^{13}C]propyl)-1,3-dithian: 106435-27-2 / 2-tert-Butyl-1,3-dithian: 6007-21-2

¹⁾ 8. Mitteilung: B. Köpke, J. Voß, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2221.

²⁾ H. Bock, U. Stein, P. Rittmeyer, *Angew. Chem.* **94**, 540 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 533.

³⁾ H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss, B. Köpke, *Phosphorus Sulfur* **1984**, 131; G. A. Russell, W. C. Law, *Heterocycles* **24** (1986) 321.

- ⁴⁾ G. A. Russell, M. Zaleta, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2318; G. A. Russell, W. C. Law, M. Zaleta, *ibid.* **107** (1985) 4175.
- ⁵⁾ W. Jian-qj, M. Hohraz, E. Heilbronner, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss, B. Köpke, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 801.
- ⁶⁾ C.-P. Klages, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1979.
- ⁷⁾ D. Helling, C.-P. Klages, J. Voss, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3638.
- ⁸⁾ G. K. Fraenkel, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 139.
- ⁹⁾ C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1535.
- ¹⁰⁾ C.-P. Klages, J. Voß, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2255.
- ¹¹⁾ N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1973.
- ¹²⁾ J. R. Morton, *Chem. Rev.* **64** (1964) 453.
- ¹³⁾ M. Karplus, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1312.
- ¹⁴⁾ M. T. Melchior, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 511.
- ¹⁵⁾ M. R. Das, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1350.
- ¹⁶⁾ P. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3618; P. D. Sullivan, J. R. Bolton, *J. Magn. Reson.* **1** (1969) 356.
- ¹⁷⁾ V. Galasso, *Mol. Phys.* **31** (1976) 57; I. B. Goldberg, H. R. Crowe, G. S. Wilson, R. S. Glass, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 988; F. Gerson, C. Wydler, F. Kluge, *J. Magn. Reson.* **26** (1977) 271; F. B. Bramwell, R. C. Haddon, F. Wudl, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4612; S. A. Fairhurst, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79** (1983) 925; Y. Miura, H. Asada, M. Kinoshita, K. Ohta, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3450.
- ¹⁸⁾ W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1413.
- ¹⁹⁾ H. L. Hase, G. Lauer, K. W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* **48** (1978) 47; G. Lauer, K. W. Schulte, A. Schweig, W. Thiel, *ibid.* **52** (1979) 319.
- ²⁰⁾ N. S. Ostlund, M. F. Bowen, *Theor. Chim. Acta* **40** (1975) 175.
- ²¹⁾ Dies gilt auch für weitere, in Tab. 1 und 2 nicht enthaltene Beispiele²².
- ²²⁾ D. Buddensiek, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1985.
- ²³⁾ J. Köpke, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1981.
- ²⁴⁾ P. Rosmus, H. Bock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 334.
- ²⁵⁾ A. P. Cox, S. D. Hubbard, H. Kato, *J. Mol. Spectrosc.* **93** (1982) 196.
- ²⁶⁾ Die Bildungswärmen der übrigen Radikalanionen sind negativ. — Ohne Berücksichtigung von Solvatation oder Gegenionen errechnen sich übrigens die Elektronenaffinitäten meist positiv²⁵; die freien Radikalanionen sind demnach thermodynamisch instabil (vgl. dazu Lit.^{24,27}). Wir werden über diese Resultate gesondert berichten.
- ²⁷⁾ A. Morelli, D. Jones, S. Rossini, G. Distefano, *Tetrahedron* **40** (1984) 3257.
- ²⁸⁾ P. B. Ayscough, *Electron Spin Resonance*, S. 70, Methuen & Comp. Ltd., London 1967.
- ²⁹⁾ A. K. Koh, D. J. Miller, *At. Data Nucl. Data Tables* **33** (1985) 235.
- ³⁰⁾ H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 1325.
- ³¹⁾ K. Suzuki, M. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 2887.
- ³²⁾ P. Four, F. Guibe, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4439.
- ³³⁾ E. J. Corey, D. Seebach, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 231.
- ³⁴⁾ N. Jacobsen, P. de Mayo, A. C. Weedon, *Nouv. J. Chim.* **2** (1978) 331; J. Voß in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl, Ed.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 223, Thieme, Stuttgart 1985.
- ³⁵⁾ K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236.
- ³⁶⁾ R. Nakao, K. Oka, T. Fukumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 1267.
- ³⁷⁾ A. Bartl, K.-H. Sommer, S. Bleisch, G. Domschke, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **326** (1984) 165.
- ³⁸⁾ R. Okazaki, K. Inoue, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3541.
- ³⁹⁾ M. S. Newman, A. Arkell, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 385.
- ⁴⁰⁾ B. Köpke, J. Voss, *J. Chem. Res.* **1982**, (S) 314.
- ⁴¹⁾ K. Schütz, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1983.
- ⁴²⁾ J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.
- ⁴³⁾ C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmüser, J. Voss, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 738.
- ⁴⁴⁾ D. Buddensiek, I. Büchel, J. Voß, 5. GDCh-Fachgruppentagung Magnetische Resonanzspektroskopie, Kloster Walberberg, 1983. — Interessenten stellen wir die Programme gern zur Verfügung.