

Bildung persistenter Benzylradikale durch Protonierung der Radikalanionen sterisch gehinderter Dithiobenzoessäureester

Ronald Edler und Jürgen Voß*

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

Eingegangen am 14. Juli 1988

Keywords: Benzyl radicals / Dithiocarboxylates, sterically hindered / Radical anions

Nach in-situ-Elektroreduktion der *ortho*-(*tert*-Butyl)dithiobenzoessäure-methylester **1**, **4** und **6** in Dimethylformamid beobachteten wir neben den ESR-Spektren der entsprechenden Radikalanionen die Signale einer zweiten Spezies. Durch Untersuchung von Modellverbindungen sowie semiempirische MO-Rechnungen nach dem MNDO/CI-Verfahren wird gezeigt, daß es sich dabei um die α -Alkylthio- α -mercaptobenzyl-Radikale **3**, **14** und **15** handelt, die durch Protonierung der Radikalanionen am Thiocarbonylschwefel entstehen.

Formation of Persistent Benzyl Radicals by Protonation of the Radical Anions of Sterically Hindered Dithiobenzoic Esters

ESR signals due to a second species are observed besides the spectra of the corresponding radical anions when the methyl *ortho*-(*tert*-butyl)dithiobenzoates **1**, **4**, and **6** are electroreduced in situ in dimethylformamide. It is shown by investigation of model compounds as well as semiempirical MNDO/CI-MO calculations, that these arise from α -alkylthio- α -mercaptobenzyl radicals **3**, **14**, and **15** which are formed by protonation of the radical anions at the thiocarbonyl sulfur atom.

Bei der in-situ-Elektroreduktion von Dithiobenzoessäureestern entstehen Radikalanionen. Die Zuordnung und Interpretation der Hyperfeinstrukturaufspaltungen in ESR-Spektren dieser Radikalanionen ist bereits in der Literatur beschrieben^{2,3)}. Bei ergänzenden Untersuchungen⁴⁾ an Radikalanionen des sterisch gehinderten Dithioesters **1** wurden ungewöhnliche und nicht ohne weiteres interpretierbare ESR-Signale erhalten (Abb. 1). Das Spektrum zeigt deutlich

die Signale zweier Spezies. Das zentrale, schlecht aufgelöste Signal konnte auf Grund des *g*-Faktors und der Kopplungen eindeutig dem erwarteten Radikalanion **1**^{-•} zugeordnet werden.

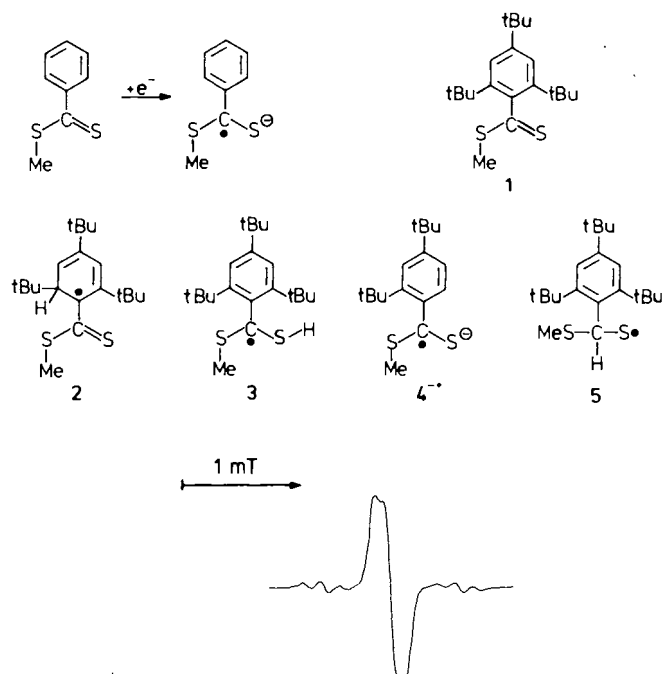


Abb. 1. Experimentelles ESR-Spektrum nach Elektrolyse von **1**

Das zweite Spektrum zeigt eine sehr große Dublettaufspaltung von 1.170 mT und eine Tripletaufspaltung von 0.154 mT. Als Struktur des zugrunde liegenden Radikals kommen **2**⁴⁾, **3**, **4**^{-• 5)} oder **5** in Frage, die formal alle durch Protonierung oder Protodealkylierung (**4**^{-•}) von **1**^{-•} entstehen könnten. Die Struktur **5** schließen wir aus, weil ein Thiylradikal wegen des freien Elektrons am Schwefel einen deutlich höheren *g*-Faktor als den von uns beobachteten zeigen sollte⁶⁾. Außerdem sind Thiylradikale in Lösung in der Regel nicht nachweisbar⁷⁾. Ausnahmen bilden das 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylthiyl⁸⁾ sowie erst vor kurzem mit Hilfe der μ SR-Technik untersuchte Thiylradikale⁷⁾.

Abb. 2 zeigt das ESR-Spektrum der durch in-situ-Reduktion aus dem Dithioester **4** erhaltenen Spezies. Wie beim Dithioester **1** sind auch in diesem Fall zwei Spezies zu beobachten. Wieder ist im Zentrum des Spektrums das schlecht aufgelöste Signal des Radikalanions $4^{\cdot-}$ zu sehen und daneben eine zweite Spezies, die tatsächlich die ungewöhnlich große Dublettaufspaltung zeigt, zusätzlich jedoch über eine Dublettaufspaltung von 0.393 mT verfügt. Damit kann das Radikalanion $4^{\cdot-}$ als Verursacher des Spektrums mit der ungewöhnlich hohen Dublettaufspaltung, das bei der Vermessung des Dithioesters **1** auftritt, ebenfalls ausgeschlossen werden.

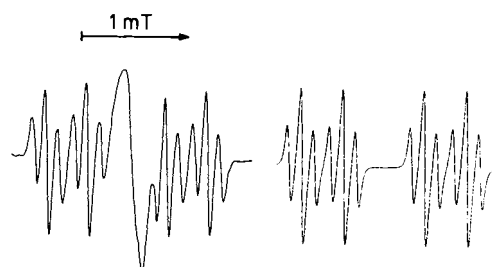


Abb. 2. Experimentelles ESR-Spektrum nach Elektrolyse von **4** (links) und simuliertes ESR-Spektrum von **14** (rechts)

Da wir vermuteten, daß das Auftreten des Radikals mit der ausgeprägten sterischen Hinderung in **1** und **4** zusammenhängt, haben wir die *tert*-Butyl-substituierten Dithioester **6–13** in die weiteren Untersuchungen einbezogen.

Der Dithioester **6** zeigte bei den ESR-Untersuchungen ein zu **4** analoges Verhalten. Es wurde das Spektrum des Radikalanions $6^{\cdot-}$ beobachtet, welches durch ein zweites Spektrum überlagert war, das wieder eine Kopplungskonstante von über 1 mT zeigte. Zusätzlich wurde hier eine Kopplung von 0.481 mT gefunden, die einem zusätzlich vorhandenen *para*-ständigen Wasserstoffatom zuzuordnen ist. Dagegen wurden entsprechende Signale in den ESR-Spektren von $7^{\cdot-}$ – $12^{\cdot-}$ nicht beobachtet, ebensowenig wie bei dem Biphenyldithiocarbonsäureester $13^{\cdot-}$, über dessen ungewöhnliches Verhalten wir gesondert berichten werden^{9,10}). In Tab. 1 sind die ESR-Parameter von $1^{\cdot-}$ und $6^{\cdot-}$ – $10^{\cdot-}$ zusammengestellt. Die Kopplungskonstanten wurden durch Simulierung der Spektren verifiziert. Die Radikalanionen $4^{\cdot-}$, $11^{\cdot-}$ ²⁾, $12^{\cdot-}$ ²⁾ und $13^{\cdot-}$ ergaben unaufgelöste Signale,

Tab. 1. Protonenkopplungskonstanten a^H [mT] und g -Faktoren der Radikalanionen von *ortho*-substituierten Dithiobenzoesäuremethylestern

Substanz	a_2^H	a_3^H	a_4^H	a_5^H	a_6^H	$a_{CH_3}^H$	g -Faktor
1 ^{••}	0.020 ^{a)}	0.105	–	0.105	0.020 ^{a)}	0.105	2.0071
6 ^{••}	≈0.0	–	≈0.0	0.105	0.020 ^{a)}	0.105	2.0070
7 ^{••}	0.060 ^{b)}	0.100	–	0.100	0.020 ^{a)}	0.100	2.0070
8 ^{••}	0.340	–	0.427	0.105	0.340	0.105	2.0071
9 ^{••}	0.325	–	0.432	0.108	0.064 ^{b)}	0.108	2.0072
10 ^{••}	0.068 ^{b)}	0.108	0.445	0.108	0.330	0.108	2.0071

a) Diese kleine Kopplung wird von den γ -ständigen Protonen der *tert*-Butylgruppe verursacht. – b) Diese Kopplung stammt von den Protonen der Methylgruppe.

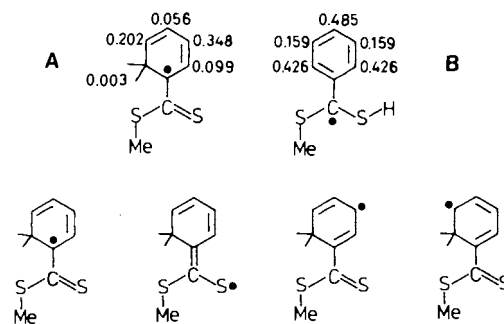
aus denen keine Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten.

Eine Entscheidung zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten **2** oder **3** ist experimentell kaum möglich. Jedoch sollte die Spindichteverteilung im Cyclohexadienylradikal **2** eine andere als im Benzylradikal **3** sein. Wir haben daher MO-Rechnungen an den Modellsystemen **A** und **B** durchgeführt. Eine Rechnung an den aktuellen Molekülen **2**, **3**, **14** oder **15** war wegen der zu großen Zentrenzahl nicht möglich. Im Folgenden sind die nach dem MNDO/CI-Verfahren¹¹⁾ unter Optimierung der Geometrie des C–CS–S–CH₃-Gerüsts berechneten Spindichten q_μ^π angegeben. – Für die Konfigurationswechselwirkung wurde das störungstheoretische Verfahren^{11–13)} verwendet.

Die berechneten Spindichten für das Cyclohexadienylradikal **A** werden gut durch die vier möglichen mesomeren Grenzformeln erklärt. Aus den berechneten Spindichten q_μ^π lassen sich mit Hilfe der McConnell-Näherung¹⁴⁾ die Kopplungskonstanten a_μ^H am Zentrum μ im π -Elektronensystem bestimmen.

$$a_\mu^H = Q \cdot q_\mu^\pi$$

Mit $Q = -2.3$ mT ergibt sich für **A** in den zur funktionellen Gruppe *meta*-ständigen Positionen eine sehr große Kopplungskonstante, gerade dort, wo experimentell nur kleine Kopplungen gefunden werden. Dagegen ergibt sich für die *para*-Position mit 0.129 mT eine sehr kleine berechnete Kopplung, gefunden wird experimentell aber eine große Kopplung von 0.481 mT, wie Tab. 1 und 2 zu entnehmen ist.



Tab. 2. Experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten für Struktur **A** und **B**

Substanz	$a_{2,6}^H$	$a_{3,5}^H$	a_4^H	a^{SH}	g -Faktor
(2)	–	0.154	–	1.170	2.0069
(14)	0.393	0.120	–	1.145	2.0070
(15)	0.395	0.112	0.481	1.151	2.0070
(B)	0.426	0.159	0.485	1.240	– ^{a)}
(A)	0.099, 0.003	0.348, 0.202	0.056	–	– ^{a)}

a) Die berechneten Kopplungskonstanten beziehen sich auf die unsubstituierten Strukturen **A** und **B**. Die Berücksichtigung von *tert*-Butylgruppen war wegen der Größe der Moleküle im Rahmen von MNDO/CI-Rechnungen nicht möglich.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Struktur **A** ebenfalls nicht zur Erklärung der ESR-Spektren in Frage kommt. Dagegen zeigt ein Vergleich der experimentellen Kopplungskonstanten mit den für **B**¹⁵⁾ berechneten Werten, daß

die Kopplungen der aromatischen Protonen sehr gut wiedergegeben werden. Die Kopplung von über 1 mT muß dann dem an das Schwefelatom gebundenen Proton zugeordnet werden. Eine derartig große Kopplung kann durch die hohe Spindichte am benzylicischen Kohlenstoff erklärt werden. Die semi-empirischen MO-Rechnungen zur Spezies **B** zeigen die Existenz eines konjugierten Systems, welches das benzylicische Kohlenstoffatom mit einschließt und in dem p_z -Orbital dieses Kohlenstoffatoms zu deutlicher Spindichte führt. Am Schwefelatom der S-H-Gruppe befindet sich laut dieser MNDO/CI-Rechnungen keine merkliche Spindichte, somit kann das Wasserstoffatom als ein β -Wasserstoffatom betrachtet werden. In diesem Fall kann die Kopplungskonstante des Wasserstoffatoms durch die Heller-McConnell-Beziehung¹⁶⁾ berechnet werden.

$$a_{\text{C-CH}}^{\text{H}} = A \cdot \langle \cos^2 \Theta \rangle \cdot q_{\text{H}}^{\text{H}}$$

Θ ist dabei der Winkel zwischen dem p_z -Orbital am Zentrum μ und dem β -ständigen Substituenten. Bisher ist diese Gleichung vor allem auf Methylsubstituenten angewendet worden. Bei freier Drehbarkeit der Methylgruppe ergibt sich für $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ der Wert 0.5. In diesem Fall wird $A \cdot \langle \cos^2 \Theta \rangle$ auch zu $Q_{\text{C-CH}_3}$ zusammengefaßt. Dieser Q -Parameter ist nicht wie der in der McConnell-Näherung benutzte Wert eine Konstante, sondern eine Funktion des Winkels Θ . Für den Fall freier Drehbarkeit wird für $Q_{\text{C-CH}_3}$ in der Literatur¹⁷⁾ ein ähnlicher Wert wie für Q vorgeschlagen. Mit einem solchen Wert von ca. 2.3 mT ließe sich aus der berechneten Spindichte von 0.54 am Benzylkohlenstoffatom die Kopplung des Protons zu 1.24 mT berechnen, in recht guter Übereinstimmung zu den experimentell gefundenen Werten.

Aufgrund dieses Ergebnisses unserer Modellrechnung ordnen wir den Radikalen **2**, **14** und **15** die angegebenen Strukturen von 1-Methylthio-1-mercapto-benzylradikalen (**B**) zu. Sie entstehen offenbar durch Protonierung der Radikalanionen **1**⁻, **4**⁻ und **6**⁻. Die benötigten Protonen entstammen dem Lösungsmittel-Leitsalz-System, und zwar entweder unvermeidbaren Wasserspuren oder dem Hofmann-Abbau des Tetrapropylammonium-Kations durch elektrogenerierte Basen. Man kann davon ausgehen, daß die Protonierung oft der erste Schritt ist, der die Lebensdauer von Radikalanionen begrenzt, da die entstehenden Neutralradikale, z. B. durch Dimerisierung, rasch zu diamagnetischen Folgeprodukten reagieren. Im vorliegenden Fall sind diese Folgereaktionen durch *ortho-tert*-Butylgruppen sterisch gehindert, und die Benzylradikale **3**, **14** und **15** sind persistent genug, um bei Raumtemperatur in Lösung ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden zu können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen. Die Chemische Werke Hüls AG, Marl, stellte uns dankenswerterweise große Mengen *tert*-Butylbenzol zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 so-

wie Bruker WH 270 und WM 400, Tetramethylsilan als interner Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 270 und WM 400, CDCl₃ als interner Standard. — UV-Spektren: Perkin-Elmer 200. — ESR-Spektren: Bruker 420s mit Kernresonanz-Magnetfeld- und Mikrowellenfrequenz-Meßgerät (Eichung mit dem Perylen-Radikalkation). — Massenspektren: Varian MAT CH7. — Analytische GC: Perkin-Elmer Fraktometer F2D.

1,3-Di-tert-butylbenzol: 95.2 g (0.5 mol) 1,4-Di-tert-butylbenzol¹⁸⁾, 13.3 g (0.1 mol) Aluminiumtrichlorid und fünf Tropfen Wasser wurden bei 20 °C in gereinigtem Schwefelkohlenstoff gerührt. Der Versuch wurde durch Hydrolyse mit Eis nach 10 h beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet¹⁹⁾. Durch vorsichtige Vakuumdestillation über eine 60 cm lange, verspiegelte, mit Metallwänden gefüllte Füllkörperkolonne wurde eine Hauptfraktion erhalten, die laut GC mehr als 90% des *meta*-Di-tert-butylbenzols neben etwas *para*-Isomerem enthielt. Durch anschließende Destillation über eine 40-cm-Drehbandkolonne wurde 1,3-Di-tert-butylbenzol mit einer Reinheit von mindestens 95% (GC) erhalten; Ausb. 28.6 g (30%), Sdp. 44–44.5 °C/0.15 Torr. — IR (Film): 1395 cm⁻¹, 1360, 1250, 795. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, 18H), 7.22 (m, 3H), 7.45 (m, 1H).

1-Brom-2,4-di-tert-butylbenzol: Zu 19.0 g (0.1 mol) 1,3-Di-tert-butylbenzol (**6**), gelöst in 200 ml Trimethylphosphat, wurden bei 70 °C 6.4 ml (0.12 mol) Brom, gelöst in 100 ml Trimethylphosphat, getropft. Es wurde 10 h bei 70 °C gerührt. Dann wurden weitere 3 ml (0.058 mol) Brom zugegeben, und nach weiteren 10 h bei 70 °C wurde der Reaktionsansatz aufgearbeitet: Das Produkt wurde mit Petrolether (Sdp. 60–70 °C) extrahiert, mit wäßriger Na₂SO₃-Lösung und Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende Produkt wurde i. Vak. destilliert; Ausb. 20.2 g (75%) farbloses Öl, Sdp. 84–86 °C/0.15 Torr. — IR (Film): 1480 cm⁻¹, 1395, 1370, 1270, 1245, 1210, 1120, 1020, 885, 820. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 7.02 (dd, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.48 (d, 1H) [Lit.²⁰⁾ ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.33 (s, 9H), 1.53 (s, 9H), 7.00 (dd, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.50 (d, 1H)]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.9, 31.4, 34.7, 36.8, 119.5, 124.5, 125.1, 135.3, 146.7, 149.9.

1-Brom-2,5-di-tert-butylbenzol: Synthese analog 1-Brom-2,4-di-tert-butylbenzol aus 1,4-Di-tert-butylbenzol¹⁸⁾; Ausb. 70% farbloses Öl, Sdp. 94–98 °C/0.4 Torr (Lit.²¹⁾ Sdp. 150 °C/12 Torr). — IR (Film): 1385 cm⁻¹, 1370, 1270, 1040, 880, 860, 830, 760, 670, 620. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.23 (s, 9H), 1.43 (s, 9H), 7.22 (m, 2H), 7.50 (m, 1H).

1-Brom-2,4-di-tert-butyl-6-methylbenzol: Synthese analog 1-Brom-2,5-di-tert-butylbenzol aus 3,5-Di-tert-butyltoluol²²⁾; Ausb. 65% farbloses Öl, Sdp. 112–114 °C/1.1 Torr (Lit.²³⁾ 87–89 °C/0.2 Torr). — IR (Film): 2950 cm⁻¹, 2860, 1580, 1560, 1460, 1390, 1360, 1230, 1200, 1140, 1010, 860, 720. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s, 9H), 1.53 (s, 9H), 2.42 (s, 3H), 7.10 (d, 1H), 7.32 (d, 1H).

2-Brom-3,5-di-tert-butylbiphenyl: Zu 30 g (0.106 mol) 1-Amino-2-brom-3,5-di-tert-butylbenzol²⁴⁾ in 250 ml Benzol wurden 12.4 g (0.106 mol) Isoamylnitrit getropft, und die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wurde danach i. Vak. abdestilliert und das schwarzbraune Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Petrolether (Sdp. 60–70 °C) als Laufmittel gereinigt. Zunächst wurden 4.4 g (15.4%) 1-Brom-2,4-di-tert-butylbenzol isoliert. Als zweite Fraktion erhielten wir die gewünschte Substanz. Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation; Ausb. 9.0 g (25%) farblose Kristalle, Schmp. 86.5–87 °C (Petrolether, Sdp. 60–70 °C). — IR (KBr): 2950 cm⁻¹, 1395, 1360, 1240, 1010, 880, 770, 750, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (s, 9H), 1.58 (s, 9H), 7.15 (d, 1H), 7.32

(m, 5H), 7.50 (d, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.4, 31.4, 34.8, 37.7, 120.2, 124.3, 126.3, 127.7, 129.7, 144.0, 145.1, 147.7, 149.2$. — MS (70 eV): m/z (%) = 346 (46) [M^\oplus], 344 (48) [M^\oplus], 331 (100) [$\text{M} - \text{CH}_3$], 329 (98) [$\text{M} - \text{CH}_3$], 303 (14), 301 (14), 57 (99) [C_4H_9].

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Br}$ (345.4) Ber. C 69.55 H 7.30 Br 23.16
Gef. C 69.46 H 7.30 Br 23.13

2,4-Di-tert-butylthiobenzoensäure-methylester (4): 8.1 g (30 mmol) 1-Brom-2,4-di-tert-butylbenzol wurden in 60 ml Diethylether (über Na/K-Legierung bis zur Blaufärbung durch Benzophenon getrocknet) gelöst. Es wurden 0.48 g (70 mmol) Lithium in kleinen Stücken zugegeben, und der Reaktionsansatz wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und dann im Stickstoffgegenstrom in einen Tropftrichter dekantiert. Bei -15°C wurde die Aryllithiumverbindung innerhalb von 20 min zu einer Lösung aus 18 ml Schwefelkohlenstoff und 18 ml Diethylether gegeben. Es wurde während einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nun wurde mit Eis hydrolysiert, 6.8 g (48 mmol) Methyljodid zugegeben und 1 h kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselsäule mit Petrolether (Sdp. $60-70^\circ\text{C}$) als Laufmittel gereinigt; Ausb. 0.85 g (11%) orange Kristalle, Schmp. $79.5-80^\circ\text{C}$ (Petrolether, Sdp. $60-70^\circ\text{C}$). — IR (KBr): $1390\text{ cm}^{-1}, 1360, 1235, 1045, 815$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s, 9H), 1.45 (s, 9H), 2.73 (s, 3H), 6.95 (d, 1H), 7.15 (dd, 1H), 7.50 (d, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.1, 31.3, 32.6, 34.8, 37.5, 122.1, 125.0, 128.6, 144.2, 145.4, 151.4, 239.4$ (C=S). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 215 nm (4.33), 253 (3.64), 314 (4.00), 494 (1.91). — MS (70 eV): m/z (%) 282 (2) [$\text{M} + 2$], 280 (19) [M^\oplus], 233 (100) [$\text{M} - \text{SCH}_3$], 57 (40) [C_4H_9].

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{S}_2$ (280.5) Ber. C 68.51 H 8.62 S 22.86
Gef. C 68.47 H 8.67 S 22.94

2,5-Di-tert-butylthiobenzoensäure-methylester (6): Synthese analog 4 aus 16.1 g (59.8 mmol) 1-Brom-2,5-di-tert-butylbenzol; Ausb. 1.94 g (12%) orange Kristalle, Schmp. $80-81^\circ\text{C}$ (Petrolether, Sdp. $60-70^\circ\text{C}$). — IR (KBr): $1360\text{ cm}^{-1}, 1225, 1080, 1060, 830, 630$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 9H), 1.43 (s, 9H), 2.73 (s, 3H), 6.98 (d, 1H), 7.31 (dd, 1H), 7.40 (d, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.1, 31.1, 32.5, 34.1, 36.8, 125.7, 125.9, 127.6, 142.8, 146.4, 147.6, 239.4$ (C=S). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 216 nm (4.29), 259 (3.79), 316 (4.04), 493 (1.79). — MS (70 eV): m/z (%) = 282 (2) [$\text{M} + 2$], 233 (100) [$\text{M} - \text{SCH}_3$], 57 (51) [C_4H_9].

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{S}_2$ (280.5) Ber. C 68.51 H 8.62 S 22.86
Gef. C 68.48 H 8.59 S 22.74

2,4-Di-tert-butyl-6-methylthiobenzoensäure-methylester (7): Synthese analog 4 aus 25 g (88.2 mmol) 1-Brom-2,4-di-tert-butyl-6-methylbenzol; Ausb. 7.76 g (30%) rotoranges Öl. — IR (Film): $1600\text{ cm}^{-1}, 1490, 1460, 1395, 1360, 1235, 1130, 1045, 935, 865, 845, 740$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 9H), 1.43 (s, 9H), 2.24 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 7.07 (s, 1H), 7.42 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.3, 20.5, 31.2, 33.0, 34.4, 37.7, 122.6, 125.2, 132.6, 143.1, 145.0, 150.2, 239.2$ (C=S). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 218 nm (4.25), 254 (3.74), 314 (3.95), 497 (1.55). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (2) [$\text{M} + 2$], 294 (19) [M^\oplus], 247 (100) [$\text{M} - \text{SCH}_3$], 189 (25), 57 (84) [C_4H_9], 56 (39).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{S}_2$ (294.5) Ber. C 69.33 H 8.90 S 21.77
Gef. C 69.57 H 9.07 S 21.96

3-tert-Butylthiobenzoensäure-methylester (8): Synthese analog 4 aus 3.6 g (17 mmol) 3-Brom-tert-butylbenzol²⁵; Ausb. 1.44 g (38%) rotes Öl. — IR (Film): $2950\text{ cm}^{-1}, 1590, 1480, 1410, 1360, 1215, 1065, 1040, 790, 690$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, 9H), 2.70 (s, 3H), 7.26 (dd, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 8.07 (s, 1H). —

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.3, 31.1, 34.5, 123.8, 127.8, 129.1, 144.8, 151.0, 229.1$ (C=S). — MS (70 eV): m/z (%) = 226 (2) [$\text{M} + 2$], 224 (21) [M^\oplus], 177 (100) [$\text{M} - \text{SCH}_3$], 162 (16) [$\text{M} - \text{SCH}_3 - \text{CH}_3$], 147 (12) [$\text{M} - \text{SCH}_3 - 2\text{CH}_3$], 57 (4) [C_4H_9].

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (224.4) Ber. C 64.23 H 7.19 S 28.58
Gef. C 64.15 H 7.19 S 28.61

5-tert-Butyl-2-methylthiobenzoensäure-methylester (9): Synthese analog 4 aus 20.5 g (90 mmol) 1-Brom-5-tert-butyl-2-methylbenzol²⁶; Ausb. 2.54 g (12%) rotes Öl — IR (Film): $2950\text{ cm}^{-1}, 1480, 1460, 1390, 1360, 1230, 1050, 820$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9H), 2.30 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 7.05 (d, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.26 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.7, 20.2, 31.0, 33.9, 123.0, 125.8, 129.8, 130.2, 146.7, 147.8, 233.1$ (C=S). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 216 nm (4.21), 251 (3.77), 310 (4.03), 494 (1.93). — MS (70 eV): m/z (%) = 238 (6) [M^\oplus], 223 (58) [$\text{M} - \text{CH}_3$], 191 (71) [$\text{M} - \text{SCH}_3$], 175 (14), 161 (12), 135 (19), 134 (11), 115 (11), 91 (11), 74 (17).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (238.4) Ber. C 65.50 H 7.61 S 26.90
Gef. C 64.97 H 7.55 S 28.39

2-Methylthiobenzoensäure-methylester (10): Synthese nach Lit.²⁷ aus ortho-Tolylsäure und 2,4-Bis(methylthio)-2,4-dithiooxo-1,3,2,4-dithiadiphosphetan; Reinigung durch zweimalige Destillation in einer Drehbandkolonne; rotes Öl, Sdp. $75^\circ\text{C}/0.2$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.28$ (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 7.07 (s, 4H).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2$ (182.3) Ber. C 59.29 H 5.53 S 35.18
Gef. C 58.38 H 5.45 S 35.07

3,5-Di-tert-butylbiphenyl-2-dithiocarbonsäure-methylester (13): Der Dithioester 13 wurde analog 4 hergestellt, jedoch wurde statt des Lithiums *n*-Butyllithium (1.5 N in Hexan) verwendet. Eingesetzt wurden 3 g (8.7 mmol) 2-Brom-3,5-di-tert-butylbiphenyl; Ausb. 0.62 g (20%) zähes oranges Öl. — IR (Film): $2960\text{ cm}^{-1}, 1395, 1360, 1245, 1050, 910, 855, 770, 730, 700$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 2.36 (s, 3H), 7.09 (d, 1H), 7.15–7.30 (m, 5H), 7.58 (d, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 236.8$ (C=S), 150.4, 145.2, 142.2, 139.6, 130.2, 126.8, 126.4, 125.5, 124.4, 38.1, 34.8, 33.1, 31.3, 20.8. — MS (70 eV): m/z (%) = 358 (2) [$\text{M} + 2$], 356 (18) [M^\oplus], 309 (100), [$\text{M} - \text{SCH}_3$], 57 (27) [C_4H_9].

ESR-Messungen: Die ESR-Messungen wurden in der früher beschriebenen Weise durchgeführt^{28–30}. Die Radikale wurden durch in-situ-Elektroreduktion in 0.1 M Tetrapropylammoniumbromid-Lösung in wasserfreiem DMF erzeugt. Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Hamburg auf der Großrechenanlage Siemens 7-882 durchgeführt. Zur Simulierung von ESR-Spektren (Lorentz-Form) benutzten wir das selbst entwickelte Programm SYNTH³¹. Die semi-empirischen MO-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket MNDOC (QCPE-Version Programm Nr. 438) durchgeführt, das zur Berechnung der Spindichten durch ein von uns entwickeltes Unterprogramm erweitert wurde.

¹⁾ 9. Mitteilung: P. Brix, D. Helling, J. Voß, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 324.

²⁾ J. Voß, K. Schlapkohl, *Tetrahedron* **31** (1975) 2982.

³⁾ J. Voß, W. Schmäser, K. Schlapkohl, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 144, (*M*) 1801.

⁴⁾ C.-P. Klages, W.-D. Malmberg, J. Voß, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 160, (*M*) 2072.

⁵⁾ C.-P. Klages, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1975.

⁶⁾ K. Arasa, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1182. — M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 2005.

⁷⁾ C. J. Rhodes, M. C. R. Symons, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 3.

⁸⁾ W. Rundel, K. Scheffler, *Zeitschrift f. Naturforsch., Teil B*, **18** (1963) 984. — W. Rundel, K. Scheffler, *Angew. Chem.* **77** (1965) 220. — W. Rundel, *Chem. Ber.* **102** (1969) 359.

- ⁹⁾ R. Edler, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1988.
- ¹⁰⁾ R. Edler, J. Voß, *Chem. Ber.*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1413.
- ¹²⁾ H. L. Hase, G. Lauer, K. W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* **48** (1978) 47.
- ¹³⁾ N. S. Ostlund, M. F. Bowen, *Theor. Chim. Acta* **40** (1975) 175.
- ¹⁴⁾ H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 764.
- ¹⁵⁾ Wir danken Herrn Prof. A. Berndt, Marburg, für den Hinweis, daß derartige Spezies entsprechende Kopplungskonstanten aufweisen könnten.
- ¹⁶⁾ C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32** (1969) 1535.
- ¹⁷⁾ F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- ¹⁸⁾ P. C. Myhre, T. Rieger, S. T. Stone, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3425.
- ¹⁹⁾ G. A. Olah, C. G. Carlson, J. C. Lapierre, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2687.
- ²⁰⁾ A. J. de Koning, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101** (1982) 385.
- ²¹⁾ W. Theilacker, F. Koch, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2020.
- ²²⁾ J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade, B. M. Westster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **75** (1956) 305.
- ²³⁾ L. R. C. Barclay, G. A. Cooke, *Can. J. Chem.* **40** (1962) 1981.
- ²⁴⁾ A. J. de Koning, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **96** (1977) 150.
- ²⁵⁾ Die Synthese dieser Verbindung gelang analog zu einer Vorschrift von J. P. Schäfer, J. Higgins, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 1607.
- ²⁶⁾ M. Tashiro, T. Yamato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 176.
- ²⁷⁾ H. Davy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 457. — H. Davy, P. Metzner, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 272, (*M*) 2701.
- ²⁸⁾ D. Helling, C.-P. Klages, J. Voß, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3638.
- ²⁹⁾ J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.
- ³⁰⁾ C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmäser, J. Voß, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 738.
- ³¹⁾ D. Buddensiek, I. Büchel, J. Voß, 5. GDCh-Fachgruppentag Magnetische Resonanzspektroskopie, Kloster Walberberg, 1983. [195/88]