

Strukturen und Moleküleigenschaften ladungsgestörter Moleküle, 53^[1,2]

Thianthren-Radikalkation-Tetrachloroaluminat

Hans Bock^{*a}, Andreas Rauschenbach^a, Christian Näther^a, Markus Kleine^a und Zdenek Havlas^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt/Main, Bundesrepublik DeutschlandInstitut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften^b,
Flemingovo Nam 2, CS-1160 Prag, Tschechische Republik

Eingegangen am 18. April 1994

Key Words: Thianthrene radical cation salt / Crystallization / Calculations

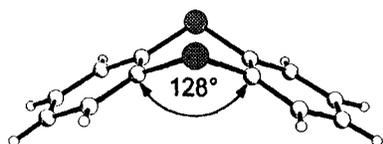
Structures and Molecular Properties of Charge-Perturbed Molecules, 53^[1,2]. – Thianthrene Radical Cation Tetrachloroaluminate

One-electron oxidation of thianthrene, which exhibits a reversible half-wave potential at +1.3 V and an irreversible one at +1.65 V, under aprotic conditions with $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ yields the violet radical cation salt $[\text{H}_4\text{C}_6\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{\oplus}][\text{AlCl}_4^{\ominus}]$. Its single-crystal structure analysis at 90 K reveals an interplanar angle between the phenyl rings of 174° and demonstrates that the neutral sulfur heterocyclic molecule, bent by 128°, is considerably flattened upon one-electron removal. Semiempirical enthalpy of formation hypersurfaces allow to rationa-

lize the experimental results by a double-minimum potential for the bent neutral molecule with a rather low inversion barrier and a single minimum one for a planar radical cation. Other radical cation properties such as the spin distribution deduced from its ESR spectrum or the visible absorption maxima near $\tilde{\nu} = 11000$ and at 18250 cm^{-1} corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \sigma^*$ transitions are also satisfactorily reproduced by PM3 calculations partly including configuration interaction based on the experimental structure.

Thianthren und seine farbintensiven Lösungen sind seit über hundert Jahren literaturbekannt, so die tiefviolett gefärbte in 96 proz. Schwefelsäure, die unter SO_2 -Entwicklung entsteht^[3] und aus heutiger Sicht^[4–7] sein Radikalkation enthält. In der Folge sind zahlreiche Thianthren-Derivate dargestellt und insbesondere auf ihre Eignung als Farbstoffe untersucht worden^[4,5]. Vor 30 Jahren wurde das Thianthren-Radikalkation erstmals ESR-spektroskopisch charakterisiert und sein Fünfsignal-Muster den vier äquivalenten Wasserstoff-Zentren an den Kohlenstoff-Positionen 2, 3, 7 und 8 zugeordnet^[6], während die Spindichten an den Zentren 1, 4, 6 und 9 sowie die zugehörigen ¹H-Kopplungen demgegenüber gering sind. Die ³³S-Kopplungen (nat. Häufigkeit 0.75%, $S = 3/2$) konnten bei Thianthren-Radikalkation erstmals aufgelöst und zugeordnet werden^[7].

Die Struktur von Thianthren ist sowohl an Einkristallen^[8] wie auch durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[9] bestimmt worden. Das Molekül ist entlang seiner S...S-Achse schmetterlingsartig gefaltet, sein Dipolmoment beträgt 1.45 D^[8] und der Interplanarwinkel zwischen den beiden Phenyl-Ebenen wird in der Gasphase zu 131°^[9] und im Kristall zu 128°^[10] bestimmt [vgl. (1)].



(1)

Die restlichen Strukturdaten liegen in literaturbekannten Bereichen^[11]: So betragen die Winkel $\angle \text{C-S-C}$ 100°, oder die C-S-Bindungslängen sind mit 177 pm wie in anderen ungesättigten Schwefel-Heterocyclen relativ zu durchschnittlich 181 pm für gesättigte C-S-Bindungen geringfügig verkürzt.

Die Violett-färbung des Thianthren-Radikalkations läßt für die Einelektronen-Oxidation erhebliche Strukturveränderungen vermuten, die für einige Derivate wie die 2,3,7,8-Tetramethoxy- oder analog Diethoxy-substituierten bereits ermittelt wurden^[12]. In diesen ist jedoch die insbesondere beim 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-Dikation^[13] entlang der Ketten $(\text{RO-CCC-S-CCC-OR})^{\oplus}$ mit 9 Zentren und 11 statt 10 Elektronen deutlich ausgeprägte Cyanin-Verzerrung^[14] bereits erkennbar. Die Struktur des durch keine Substituenten gestörten Thianthren-Radikalkations ist daher ebenso von Interesse wie – ausgehend von den hier vorgestellten Strukturdaten – eine Erläuterung des ESR-Kopplungsmusters anhand der Spinverteilung. Zu diskutieren ist insbesondere auch die Violett-färbung bei Einelektronen-Oxidation, welche die Anregungsenergie um nahezu 2 eV(!) erniedrigt.

Darstellung, Kristallzüchtung und Strukturbestimmung

Thianthren zeigt bei cyclovoltammetrischer Messung unter aprotischen Bedingungen in Acetonitril mit $[\text{R}_4\text{N}^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus}]$ als Leitsalz (vgl. Exp. Teil) drei Oxidationsstufen (Abb. 1), von denen nur die geschwindigkeitsunabhängige erste mit $\Delta E = 60 \text{ mV}$ reversibel ist.

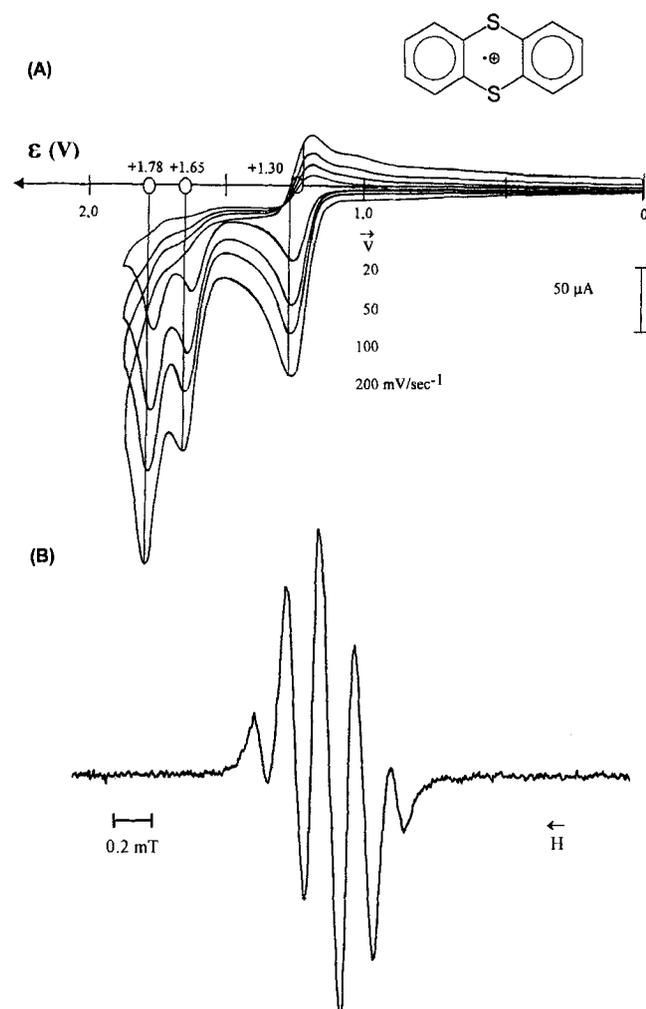


Abb. 1. (A) Cyclovoltammogramme 0–2 V von Thianthren in $\text{H}_3\text{CCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{N}^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus}$ bei 295 K (GCE vs. SCE) mit Vorschubgeschwindigkeiten $v = 20\text{--}200 \text{ mV s}^{-1}$; (B) ESR-Spektrum des Thianthren-Radikalkations, erzeugt mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ bei 295 K

Das reversible Potential bei +1.30 V ist niedriger als das des vielfach bewährten Einelektronen-Oxidationssystems $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ von etwa +1.6 V^[17]. Dieses vorteilhafte, wasserfreie und aprotische Redox-Reagenz eignet sich daher wegen des erst bei +1.65 V auftretenden zweiten Oxidationspotentials von Thianthren vorzüglich zur selektiven Erzeugung seines Radikalkations, das sich in der Lösung durch sein charakteristisches ESR-Spektrum^[6,7] (Abb. 1: B) nachweisen läßt.

Kristalle von Thianthrenium-Tetrachloroaluminat mit zur Strukturanalyse geeigneten Reflexprofilen können durch Umkristallisation aus gereinigtem Acetonitril gezüchtet werden (vgl. Exp. Teil). Die Strukturbestimmung bei 90 K (Exp. Teil ergibt ein orthorhombisches Gitter mit $Z = 8$ Radikalkationen in der Einheitszelle (Abb. 2: A und B). Diese enthält zwei unabhängige Einheiten $[\text{M}^{\oplus} \text{AlCl}_4^{\ominus}]$, deren Strukturdaten jedoch bei einer Spiegelung der peripheren C-Zentren innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen und daher lediglich von einer der beiden aufgelistet werden (Tab. 1).

Tab. 1. Ausgewählte Strukturparameter von Thianthrenium-tetrachloroaluminat

Abstände [pm]			
S(1) - C(1)	172.9(2)	S(1) - C(12)	174.5(2)
S(2) - C(6)	172.7(2)	S(2) - C(7)	172.6(3)
C(1) - C(2)	142.1(3)	C(1) - C(6)	140.6(3)
C(2) - C(3)	137.8(4)	C(3) - C(4)	140.1(4)
C(4) - C(5)	138.1(4)	C(5) - C(6)	140.8(3)
C(7) - C(8)	140.8(3)	C(7) - C(8)	140.8(3)
C(8) - C(9)	138.3(4)	C(9) - C(10)	139.1(4)
C(10) - C(11)	139.0(4)	C(11) - C(12)	140.5(4)
Winkel [Grad]			
C(1) - S(1) - C(12)	107.0(1)	C(6) - S(2) - C(7)	107.4(1)
S(1) - C(1) - C(2)	114.2(2)	S(1) - C(1) - C(6)	127.1(2)
C(2) - C(1) - C(6)	118.7(2)	C(1) - C(2) - C(3)	119.7(2)
C(2) - C(3) - C(4)	121.2(2)	C(3) - C(4) - C(5)	120.0(2)
C(4) - C(5) - C(6)	119.7(2)	S(2) - C(6) - C(1)	125.1(2)
S(2) - C(6) - C(5)	114.2(2)	C(1) - C(6) - C(5)	120.6(2)
S(2) - C(7) - C(8)	114.2(2)	S(2) - C(7) - C(12)	126.4(2)
C(8) - C(7) - C(12)	119.3(2)	C(7) - C(8) - C(9)	120.1(2)
C(8) - C(9) - C(10)	120.5(2)	C(9) - C(10) - C(11)	120.4(3)
C(10) - C(11) - C(12)	119.7(2)	S(1) - C(12) - C(7)	125.3(2)
S(1) - C(12) - C(11)	114.7(2)	C(7) - C(12) - C(11)	119.9(2)
Torsionswinkel [Grad]			
C(12)-S(1)-C(1)-C(2)	174.6(0.2)	C(12)-S(1)-C(1)-C(6)	-4.8(0.3)
C(1)-S(1)-C(12)-C(7)	4.8(0.3)	C(1)-S(1)-C(12)-C(11)	-175.7(0.2)
C(7)-C(2)-C(6)-C(5)	13.1(0.3)	C(7)-S(2)-C(6)-C(5)	-169.9(0.2)
C(6)-S(2)-C(7)-C(8)	170.5(0.2)	C(6)-S(2)-C(7)-C(12)	-13.2(0.3)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.8(0.2)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.8(0.4)
S(1)-C(1)-C(6)-S(2)	-4.9(0.4)	S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.2(0.2)
C(2)-C(1)-C(6)-S(2)	175.8(0.2)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.1(0.4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.9(0.4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.1(0.4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.9(0.4)	C(4)-C(5)-C(6)-S(2)	-175.2(0.2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.9(0.4)	S(2)-C(7)-C(8)-C(9)	174.8(0.2)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.7(0.4)	S(2)-C(7)-C(12)-S(1)	4.9(0.4)
S(2)-C(7)-C(12)-C(11)	-174.6(0.2)	C(8)-C(7)-C(12)-S(1)	-179.0(0.2)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	1.5(0.4)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.6(0.4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.7(0.4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.9(0.4)
C(10)-C(11)-C(12)-S(1)	-179.7(0.2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.2(0.4)

In der orthorhombischen Einheitszelle (Abb. 2: A und B) befinden sich vier Radikalkation-Paare $[\text{M}^{\oplus} \dots \text{M}^{\oplus}]$ (Abb. 2: C), die mit den einzelnen Gegenanionen $[\text{AlCl}_4^{\ominus}]$ innerhalb der gleichen Schicht jeweils acht Wasserstoffbrücken-Kontakte mit $\text{CH} \dots \text{Cl}$ -Abständen zwischen 261 und 287 pm (Abb. 2: teils gestrichelt) aufweisen und möglicherweise zur Aufweitung bestimmter Winkel $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$ beitragen. In den Dimeren liegen die einzelnen Radikalkationen nicht entlang einer Mittelachse übereinander, sondern sind mit einem Interplanarwinkel von 23° entlang der intramolekularen $\text{S} \dots \text{S}$ -Achsen verschoben. Die intermolekularen $\text{S} \dots \text{S}$ -Abstände betragen 305 und 311 pm, und ihr Mittelwert 308 pm liegt sowohl 17% innerhalb der van der Waals-Radiensummen zweier S-Zentren von 370 pm als auch 10% innerhalb der zweier Kohlenstoff- π -Systeme von 340 pm^[19]. Derartige $\text{S} \dots \text{S}$ -Kontakte zum Ausgleich des Elektronenmangels an positiv geladenen Schwefel-Zentren sind vielfach literaturbekannt. Die Abstände erstrecken sich von 306 bis 326 pm in analogen Tetraalkoxythianthrenium-Salzen^[12,20] über 299 bis 312 pm im dimeren Thiodithiazyl-

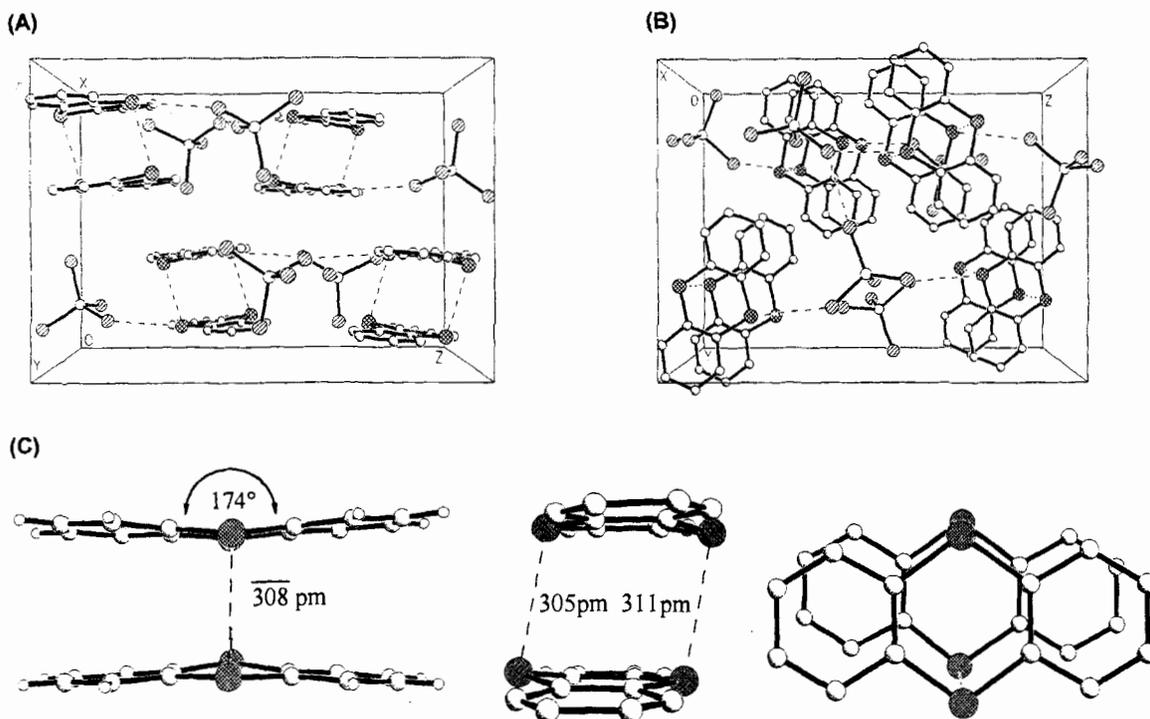


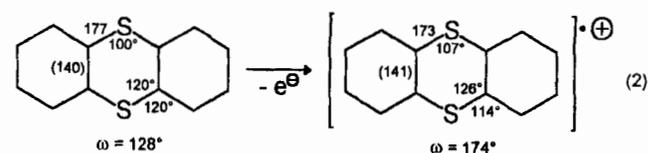
Abb. 2. Einkristallstruktur von Thianthrenium-tetrachloroaluminat: (A, B) Einheitszelle (orthorhombisch $P2_13_12_1$, $Z = 8$, 90 K) in Y - sowie X -Richtungen und (C) Radikalkation-Dimeres in Richtung der C_2 -Achse sowie senkrecht dazu

Kation $(N_2S_3^{\oplus}) \cdots (S_3^{\oplus}N_2)^{[21]}$ bis hin zu 213 pm für die Zweizentren-Dreielektronenbindung im Dithiacyclooctandikation $[(H_2C)_3S^{\oplus} - S^{\oplus}(CH_2)_3]^{[22]}$ oder 211 pm im Trimethyldisulfid-Kation $[H_3CS^{\oplus}(CH_3)_2]^{[23]}$. Die Aggregation von Thianthren-Radikalkationen läßt sich elektronenspektroskopisch bereits in Trifluoressigsäureanhydrid nachweisen und der Enthalpieunterschied unter den Meßbedingungen zu -96 kJ mol^{-1} abschätzen^[24] – ein wichtiger Hinweis auch für das Kristallwachstum.

Das Thianthrenium-Kation ist nahezu planar (Abb. 2: C) und sein Interplanarwinkel von 174° möglicherweise durch π -Wechselwirkungen innerhalb der van der Waals-Radien des Dimeren bedingt. Diese Einebnung ist – zusammen mit der Radikalkation-Dimerisierung – der markanteste Strukturunterschied bei der Einelektronen-Oxidation von Thianthren [vgl. (1)]; ein Strukturvergleich (Lit.^[9,10] und Tab. 1) ergibt weitere signifikante Veränderungen [vgl. (2)].

Die weitgehende Einebnung und π -Delokalisation des Dithiin-Rings, dessen C–S–C-Winkel sich jedoch nur auf 107° aufweiten, verkürzt die C–S-Bindungen auf 173 pm und vergrößert die Innenwinkel \sphericalangle S–C–C auf 126° (Tab. 1). Trotz dieser Winkelveränderungen im C_4S_2 -Sechsering, die zu Außenwinkeln \sphericalangle S–C–C von nur noch 114° führen, bleiben die Strukturparameter der Kohlenstoff-Sechseringe bei Elektronenabgabe innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 1 \text{ pm}$ und $\pm 1^\circ$ unverändert. Dies steht im Gegensatz zu den Strukturverzerrungen im Radikalkation^[12] und insbesondere im Dikation^[13] von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren, in denen die zunehmende Cyanin-Störung^[14] entlang der Neunzentren-Ketten $(ROCCSCCCOR)^{n\oplus}$ mit bis zu 11 Elektronen beispielsweise die Sechs-

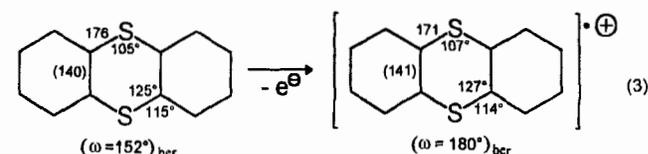
ringabstände C2–C3 von 139 über 143 auf 147 pm (!) verlängert.



Das durch Einelektronenoxidation mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ darstellbare und als Tetrachloroaluminat kristallisierte Thianthren-Radikalkation ist somit zwar weitgehend eingeebnet, zeigt jedoch als 15π -Elektronensystem mit Siebenzentren-Ketten $H(CCC-S-CCC)^{n\oplus}H$ keinerlei Cyanin-Verzerrung^[14].

Diskussion der Radikalkation-Eigenschaften

Die Strukturänderungen bei Einelektronen-Oxidation von Thianthren [vgl. (2)] werden durch geometrieoptimierte PM3-Berechnungen (Exp. Teil) zufriedenstellend wiedergegeben [vgl. (3)].



Für das Thianthrenium-Kation wird D_{2h} -Symmetrie erwartet und angenähert gefunden [vgl. (2): $\omega = 174^\circ$], die S–C-Bindungen verkürzen sich, und die Innenwinkel \sphericalangle C–S–C und \sphericalangle S–C–C nehmen zu. Die Übereinstimmung [vgl. (2) und (3)] legt nahe, zusätzlich die Grundzustandspo-

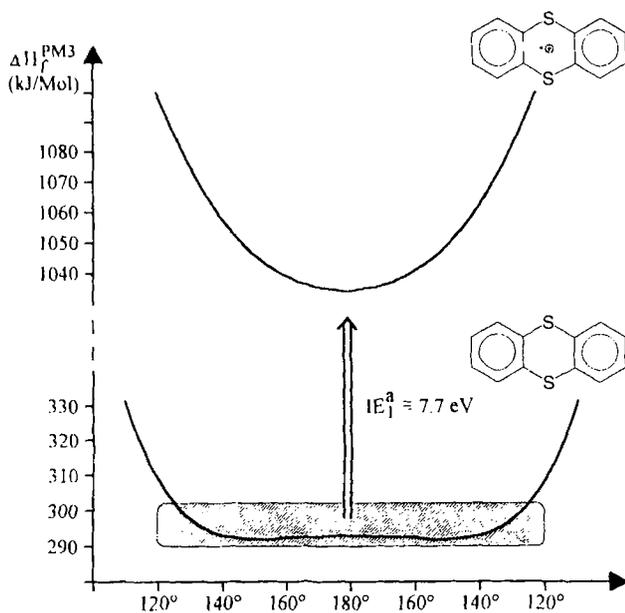


Abb. 3. Geometrieoptimierte PM3-Bildungsenthalpien ΔH_f^{PM3} (kJ mol⁻¹) für Thianthren und Thianthrenium-Kation in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel ω (schraffiert: unzureichende Genauigkeit der PM3-Berechnung^[26])

tentiale sowohl des Neutalmoleküls als auch des Radikalkations in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel ω (Abb. 3) zu berechnen.

Die vergleichbaren Werte der berechneten adiabatischen und der PE-spektroskopisch bestimmten vertikalen ersten Ionisierungsenergien von ca. 7.7 eV (Abb. 3) und 7.9 eV^[25] stützen die Verlässlichkeit der semiempirischen Eigenwerte z. B. gegenüber denen aus ab-initio-Berechnungen mit ungenügenden Basissätzen^[26]. Für Thianthren wird ein Doppelminimum-Potential mit einer unerwartet geringen Inversionsbarriere von nur etwa 1 kJ mol⁻¹ vorausgesagt, während als Radikalkation-Potential ein Einfachminimum mit relativ steilen Flanken resultiert. Der in der Kristallstrukturbestimmung ermittelte Interplanarwinkel $\omega = 174^\circ$ [vgl. Tab. 1 und (2)] muß daher packungsbedingt sein (Abb. 2).

Die PM3-Ladungsverteilungsdiagramme für die Einelektronen-Oxidation von Thianthren bestätigen die Erwartung, daß die positive Ladung überwiegend an den Schwefelzentren lokalisiert wird [vgl. (4)]. Ein gleiches gilt für die Spinverteilung, die sich nach PM3-open-shell-Berechnungen unter Einschluß von Konfigurationswechselwirkung bereits durch das unterste unbesetzte und mit einem Anteil $c_1 = 0.997$ die Leitkonfiguration des Radikalkations repräsentierende Molekülorbital $\Psi_1(b_{1u})$ [vgl. (5)] zufriedenstellend beschreiben läßt.

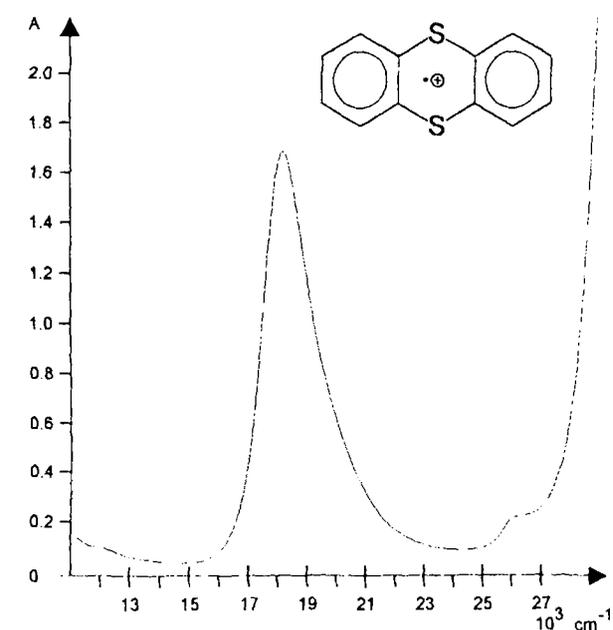
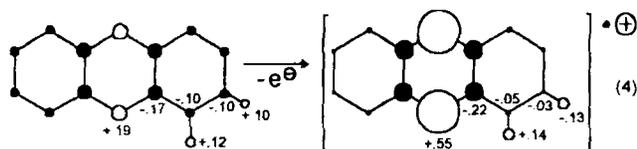
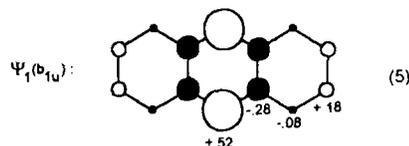


Abb. 4. Elektronenspektrum 11000–27500 cm⁻¹ von Thianthren-Radikalkation, erzeugt mit AlCl₃/H₂CCl₂, bei 298 K in H₂CCl₂-Lösung

mit den Koeffizienten in (5) als H-Kopplungskonstanten $a_{\text{H}}^{2,3,7,8} = 0.08$ mT und $a_{\text{H}}^{1,4,6,9} = 0.02$ mT in ausreichender Annäherung der ESR/ENDOR-Werte von 0.128 mT und 0.013 mT. Auch die ³³S-Kopplung $a^{33\text{S}} = 0.915$ mT^[7] ergibt sich mit $|Q^{33\text{S}}| = 3.3$ mT^[28,29] nach $a_{33\text{S}} = |Q^{33\text{S}}| (c_{1,\text{S}})^2 = 0.892$ mT in nahezu numerischer Übereinstimmung. Insgesamt befindet sich mehr als die Hälfte des Spins an den beiden Schwefel-Positionen des 15-Elektronen- π -Systems.

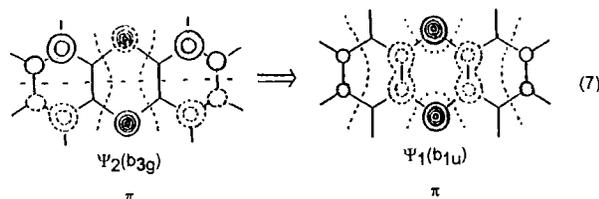
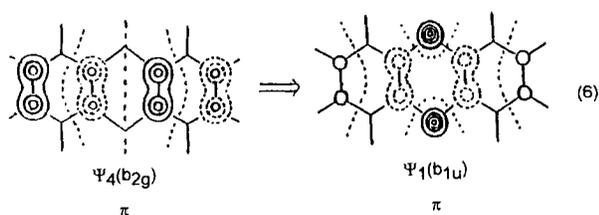


Die faszinierende violette Farbe des Thianthren-Radikalkations in H₂CCl₂-Lösung (Abb. 4) beruht auf einer intensiven Bande (lg $\epsilon = 3.95$) mit Maximum bei $\tilde{\nu}_m = 18250$ cm⁻¹.

Das farblose Thianthren, dessen Elektronenspektrum Maxima bei $\tilde{\nu} = 34000$, 38700 und 41000 cm⁻¹ aufweist^[15], färbt sich bei Einelektronenentnahme violett (Abb. 4): Die erste Anregungsenergie wird um $\Delta\tilde{\nu} = 34000 - 18250 = 15750$ cm⁻¹ $\triangleq 1.95$ eV erniedrigt und hierdurch eine langwellige Bande in den sichtbaren Spektralbereich geschoben^[24,30,31] (Tab. 2). Umfangreiche PM3/CI-Berechnungen (CISD = 16, vgl. Exp. Teil) liefern hierzu folgende Informationen:

– Für Thianthren wird das Maximum der längstwelligsten Einzelbande^[15] in vorzüglicher numerischer Übereinstimmung bei $\tilde{\nu} = 38400$ cm⁻¹ berechnet und einer $\pi \rightarrow (\pi_c^* + \sigma_s^*)$ -Anregung mit hohem S-Anteil zugeordnet. Die vorgelagerte Schulter beruht nach den CI-Berechnungen (vgl. Exp. Teil) auf mehreren Übergängen geringer Intensität.

Mit dem literaturüblichen Faktor $|Q_{\text{H}}| = 2.5$ mT^[27] für Kohlenstoff- π -Radikale ergeben sich nach $a_{\text{H}} = |Q_{\text{H}}|(c_{1,\text{H}})^2$



Auch die intensiven Banden bei $\tilde{\nu} = 41000$ sowie 52100 cm^{-1} (Tab.2) werden zufriedenstellend reproduziert, und die Analysen der CI-Wellenfunktionen legen weitere $\pi \rightarrow (\pi_C^* + \sigma_S^*)$ -Anregungen in Molekülzustände der Symmetriotypen B_1 und B_2 mit Knotenebenen in Quer- und Längsrichtung des gewinkelten Thianthren-Gerüsts nahe.

– Die violette Farbe des Thianthren-Radikalkations beruht auf der intensiven Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 18300 \text{ cm}^{-1}$ [24,30,31] (Abb.4), die von den PM3/CI-Berechnungen mit $\tilde{\nu} = 20900 \text{ cm}^{-1}$ und $f_{\text{rel.}} = 0.22$ numerisch vorzüglich wiedergegeben wird. Nach Analyse der CI-Wellenfunktionen für das nunmehr eingeebnete Thianthren- σ -Gerüst der Symmetrie D_{2h} ist überwiegend die in (6) gezeigte Konfiguration beteiligt.

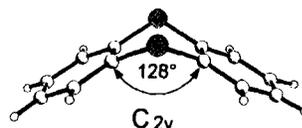
– Von den PM3 Berechnungen (CISD = 16) wird auch die im IR-Bereich bei $\tilde{\nu} = 9500 \text{ cm}^{-1}$ aufgefundene längstwellige Bande mit Maximum $\tilde{\nu}_m = 9500 \text{ cm}^{-1}$ (Tab.2) reproduziert, die der Anregung $\tilde{X}(^2B_{1u}) \rightarrow \tilde{A}(^2B_{3g})$ vom obersten doppelt besetzten Niveau $\Psi_2(b_{3g})$ in das einfach besetzte $\Psi_1(b_{1u})$ zugewiesen wird [vgl. (7)].

– Der mit $f_{\text{rel.}}^{\text{ber.}} = 1.06$ (Tab.2) intensivste berechnete Übergang bei $\tilde{\nu}_m^{\text{ber.}} = 32600 \text{ cm}^{-1}$ ist im Ansatz an der kurzwelligen Begrenzung des Meßbereichs (Abb.4) zu erkennen.

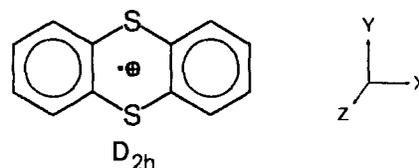
– Die dazwischenliegenden, in konz. H_2SO_4 gemessenen Übergänge [24,30,31] werden mit Ausnahme einer Anregung niedriger Intensität bei $\tilde{\nu} = 15700 \text{ cm}^{-1}$ nicht berechnet und stammen daher vermutlich entweder von Protonierungs- oder Zersetzungs-Produkten.

Zusammenfassend läßt sich die nach Thianthren-Oxidation zu seinem Radikalkation um nahezu $2 \text{ eV} = 188 \text{ kJ/mol} = 15700 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigte Anregungsenergie und damit dessen violette Farbe vor allem auf zwei Ursachen zurückführen: die strukturell (Abb.2) sowie hiervon ausgehend durch Energiehyperflächen-Berechnung (Abb.3) gesicherte Einebnung $C_{2v} \rightarrow D_{2h}$ seines C_{12}S_2 -Gerüsts und die hierdurch ermöglichte langwellige $\pi \rightarrow (\pi^* + \sigma^*)$ -Doppelanregung zwischen Dublett-Zuständen des paramagnetischen Molekülkations.

Tab. 2. Experimentelle (Abb. 4) und PM3/CI-berechnete Dublett/Dublett-Anregungsenergien $\tilde{\nu}$ und relative Oszillatorstärken $f_{\text{rel.}}$ für den sichtbaren Spektralbereich von Thianthren-Radikalkation sowie der energetisch niedrigsten Singulett-Übergänge von Thianthren^[15] [Bandenschultern: ()_S; zu den PM3/CI-Berechnungen mit CISD = 16 vgl. Exp. Teil]



$\tilde{\nu}^{\text{ber.}}$	$f_{\text{rel.}}^{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}^{\text{exp.}}$	$\lg \epsilon$	Zuordnung
24.500	0.07			$^1A_1 \rightarrow ^1A_1$
30.600	0.02			$\rightarrow B_1$
30.800	0.02			$\rightarrow B_1$
34.300	0.04			$\rightarrow B_2$
36.400	0.01	(34.000) _S	(3.0)	$\rightarrow B_2$
37.200	0.02			$\rightarrow A_1$
38.400	0.93	38.700	4.59	$\rightarrow B_1$
41.500	0.03			$\rightarrow A_1$
42.600	0.27	41.000	4.24	$\rightarrow B_2$
42.800	0.07			$\rightarrow B_1$
45.700	0.02			$\rightarrow A_1$
47.500	0.08			$\rightarrow B_2$
48.900	0.28	(48.000) _S	(4.3)	$\rightarrow B_2$
49.600	0.16			$\rightarrow B_1$
52.800	1.15	52.100	4.74	$\rightarrow B_1$
...



$\tilde{\nu}^{\text{ber.}}$	$f_{\text{rel.}}^{\text{ber.}}$	$\tilde{\nu}^{\text{exp.}}$	$\lg \epsilon$	Zuordnung
9.300	0.06	9.500	(3.1)	$^2B_{1u} \rightarrow B_{3g}$
15.700	0.04	(12.000) _S	(2.7)	$\rightarrow A_g$
20.900	0.22	18.300	3.95	$\rightarrow B_{2g}$
26.500	0.11	(26.600) _S	(3.1)	$\rightarrow B_{3g}$
28.200	0.20			$\rightarrow B_{2g}$
28.300	0.04	(31.400) _S	(4.4)	$\rightarrow A_g$
29.700	0.15			$\rightarrow B_{3g}$
32.600	1.06	34.100	4.58	$\rightarrow B_{2g}$
34.700	0.11	(35.500) _S		$\rightarrow A_g$
37.700	1.12	37.000	4.50	$\rightarrow B_{2g}$
40.600	0.16			$\rightarrow B_{3g}$
42.200	0.24			$\rightarrow B_{3g}$
...

Unsere Untersuchungen sind durch das Land Hessen, die A.-Messer-Stiftung, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert worden.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: Thianthren (Aldrich, 97%) wird durch aufeinanderfolgendes Umkristallisieren aus absolutem Ethanol sowie aus Toluol gereinigt und bei 10^{-2} mbar getrocknet. Aluminiumtrichlorid (Fluka, 99%) wird ohne Nachbehandlung verwendet. Dichlormethan wird in einer Umlaufapparatur zweimal je 16 h

über P_4O_{10} unter Rückfluß erhitzt, unter Ar abdestilliert und über aktiviertem Molsieb (4 \AA) aufbewahrt. Acetonitril wird in der gleichen Umlaufapparatur über CaH_2 getrocknet. Alle zu den Untersuchungen verwendeten Glasgeräte werden zunächst mehrere Tage im Trockenschrank bei 150°C aufbewahrt und nach weitgehendem Abkühlen zusätzlich bei 10^{-5} mbar mit einem Heißluftfön ausgeheizt.

Thianthren-Radikalkation-Tetrachloroaluminat: 1.55 g Thianthren (7.16 mmol) werden in 20 ml getrocknetem Dichlormethan unter Ar mit 0.955 g $AlCl_3$ (7.16 mmol) versetzt. Nach 24 h wird das ausgefallene Thianthrenium-tetrachloroaluminat unter Anwendung von Schlenk-Technik abfiltriert und bei 10^{-4} mbar getrocknet.

Kristallzüchtung: 100 mg getrocknetes Thianthrenium-tetrachloroaluminat werden in 20 ml trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur gelöst, über eine Glasbrücke läßt man langsam trockenes Dichlormethan eindiffundieren. Nach 3 Wochen sind nahezu schwarze Quader ausreichender Größe gewachsen, die ein zur Strukturbestimmung geeignetes Reflexprofil aufweisen. Der verwendete Kristall hatte das Format $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm.

Kristallstruktur von Thianthren-tetrachloroaluminat: $C_{12}H_8S_2 \cdot AlCl_4$ (385.1 g/mol); $T = 90 \text{ K}$; $a = 1262.3(2)$, $b = 1341.7(2)$, $c = 1814.9(3)$ pm; $V = 3073.8 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.664$ g/cm³; $\mu = 1.07$ mm⁻¹, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19; Int. Tab.); Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung); 7201 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$, davon 3579 unabhängig und 3558 mit $I > 0.5\sigma(I)$; Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC); 361 Parameter. Alle Schweratome anisotrop verfeinert; alle H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert; $R = 0.0246$, $R_w = 0.0243$, $R_g = 0.0301$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0002 F^2$; $Goof = 1.4000$; Shift/Error < 0.0001; Restelektronendichte: $0.61/-0.31$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Cyclovoltammogramme werden mit einem Geräte-Ensemble von Princeton-Applied-Research (Potentiostat M 173, Funktionsgenerator M 175, XY-Schreiber RE 0074) bei Raumtemperatur gemessen. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff (GCE); Gegenelektrode: Platin; Referenzelektrode: gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE).

ESR/ENDOR-Spektren der bei 295 K in H_2CCl_2 gelösten Kristalle werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D registriert.

UV/Vis-Spektren werden unter Ar in Quarzküvetten von 1 cm Durchmesser mit einem Beckman-UV-Spektralphotometer D 64 aufgenommen, das durch einen PC 386 gesteuert wird. Die Aufnahme erfolgt mittels „Einstrahl-Technik“ und digitaler Subtraktion des Lösemittelhintergrundes. Die Nachbearbeitung und Ermittlung der Absorptionsmaxima geschieht ebenfalls computergestützt mit dem Programm „Data-Leader“ der Firma Beckman.

PM3-Berechnungen^[32] sind ausgehend von den Strukturdaten nach Korrektur der C–H-Bindungslängen mit der Programmversion MOPAC 6.0 und einer IBM-RISC-6000/320-Anlage durchgeführt worden.

PM3/CI-Berechnungen erfolgten mit dem Programm VAMP (zur Verfügung gestellt von Dr. T. Clark, Univ. Erlangen, modifiziert durch Dr. Z. Havlas). Ausgangspunkte sind die jeweils zusätzlich PM3-geometrieoptimierten Strukturdaten. Gefunden wird, daß

sich für Neutralverbindung wie Radikalkation in Eigenwert-Bereichen von nur $\Delta\Delta\epsilon_i \approx 1.5$ eV acht unbesetzte Molekülorbitale drängen. Aus diesem Grunde mußten eine relativ große CI-Basis $Z = 16$ (je acht besetzte und unbesetzte) gewählt und hieraus nach dem Pair-Excited-CI-Auswahlverfahren alle einfach und doppelt angeregten Konfigurationen erzeugt werden (CISD = 16). Die Intensitäten der Singulett/Singulett-Übergänge für Thianthren sowie der Dublett/Dublett-Übergänge für das Thianthren-Radikalkation werden als relative Oszillatorstärken $f^{\text{ber.}}$ (Tab. 2) erhalten. Das modifizierte Programm VAMP mit dynamischer Zuordnung der CI-Blöcke erfordert 32 MB Speicherplatz (IBM RISC 6000).

- [1] 52. Mitteilung: H. Bock, A. John, C. Näther, K. Ruppert, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] A. Rauschenbach, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, 1994.
- [3] G. Stenhouse, *Proc. R. Soc. London* **1868**, 17, 62; sowie *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1869**, 149, 252.
- [4] Vgl. z. B.: K. Fries, H. Koch, H. Stukenbrock, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1929**, 468, 163; K. Fries, W. Volk, *Chem. Ber.* **1909**, 42, 1170 sowie jeweils zit. Lit.
- [5] Vgl. z. B.: K. Witzinger, *Z. Angew. Chem.* **1929**, 42, 668 und zit. Lit.
- [6] W. Rundel, K. Scheffler, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 993; vgl. auch: H. J. Shine, P. Dais, R. Small, *J. Org. Chem.* **1962**, 29, 21.
- [7] P. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3618; vgl. auch H. J. Shine, P. D. Sullivan, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1390.
- [8] M. Davies, J. Swain, *Trans. Faraday Soc.* **1972**, 67, 1637.
- [9] K. L. Gallaher, S. H. Bauer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1975**, 71, 1173.
- [10] S. Larson, O. Simonsen, G. E. Martin, K. Smith, S. Puig-Torres, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, 40, 103 und zit. Lit.; insbesondere: H. Lynton, E. G. Cox, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4886; I. Rowe, B. Post, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 372.
- [11] Vgl. z. B.: I. Hargittai, *The Structure of Volatile Sulphur Compounds*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985.
- [12] W. Hinrichs, P. Berges, G. Klar, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, 42B, 169 sowie: W. Hinrichs, P. Berges, G. Klar, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, 41B, 1133.
- [13] H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 706, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 714.
- [14] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550.
- [15] *UV-Atlas Organischer Verbindungen*, Band 4, H 22/72, Verlag Chemie, Weinheim, Butterworths, London, 1968; vgl. auch: J. A. Joule, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, 48, 301.
- [16] M. Kleine, Dissertation, Universität Frankfurt, in Vorbereitung.
- [17] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 295 und zit. Lit.
- [18] Vgl. hierzu: R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320; J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *ibid.* **1986**, 19, 222 und zit. Lit.
- [19] Vgl. hierzu: L. Pauling *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [20] J. Noreland, G. Olovson, I. Olovson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 2542.
- [21] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 226; U. Thewalt, M. Burger, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, 36B, 293 und zit. Lit.
- [22] F. Iwasaki, N. Toyoda, R. Akaiishi, H. Fujihara, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2563.
- [23] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1095.
- [24] M. de Sorgo, B. Wasserman, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 3468.
- [25] G. Pappalardo, K. J. Irgolic, V. Galaso, G. Distefano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1109.
- [26] Vgl. z. B.: K. A. Jörgensen, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3707. Mit Deutlichkeit ist darauf hinzuweisen, daß PM3-, AM1- und

- MNDO-Verfahren nicht übereinstimmende Geometrien und zugehörige Gesamtenergien liefern können (H. Bock, J. Meuret, J. W. Bats, Z. Havlas, *Z. Naturforsch. B.* **1994**, *49B*, 288).
- [27] Vgl. z. B.: F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**.
- [28] F. B. Bramwell, R. C. Haddon, F. Wudl, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4612.
- [29] Vgl.: H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, J. Meinwald, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 26.
- [30] Y. Sato, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akumutu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1969**, *42*, 548.
- [31] M. Hillebrand, V. E. Sahlmi, *Rev. Roum. Chim.* **1986**, *31*, 649.
- [32] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.

[143/94]