

68. Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung

40. Mitteilung¹⁾

Einkristall-Struktur von Bis(Natrium-1,1'-Biphenyl-2-thiolat-Diglyme): Ein Zwischenprodukt der reduktiven Ringöffnung von Dibenzothiophen

von Hans Bock^{a)}*, Claudia Arad^{b)}, Christian Näther^{a)}, Zdenek Havlas^{b)}, Ilka Göbel^{a)},
Andreas John^{b)} und Markus Kleine^{a)}

^{a)} Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt (Main)

^{b)} Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften,
Flemingovo Nam 2, CZ-16610 Prag

(19. I. 95)

Electron Transfer and Ion Pair Formation

Single Crystal Structure of Bis(sodium 1,1'-biphenyl-2-thiolate-diglyme): An Intermediate in the Reductive Ring Opening of Dibenzothiophene

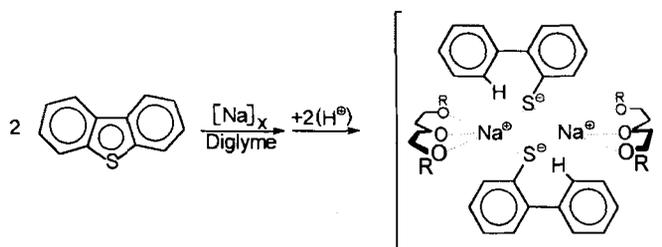
On Na-metal reduction of dibenzothiophene, the five-membered sulfur ring opens to form a colorless 1,1'-biphenyl-2-thiolate sodium salt, which, according to its single-crystal structure determination, is a dimer containing a four-membered, twice diglyme-solvated ring (diglyme \cdots Na $^{\ominus}$ SR)₂. Additional measurements provide the following information: cyclic voltammetry in aprotic MeCN solution shows one quasi-reversible electron transfer at $E_{1/2}^{\text{red}} = -2.58$ V. The dibenzothiophene radical anion can be generated in aprotic THF solution at a K mirror and characterized by an 81-line ESR spectrum and its simulation. This blue species is also the first UV/VIS detectable one before the solution changes *via* green (due to blue + yellow color mixing) to yellow, yielding across an isosbestic point a second and diamagnetic compound. All of the above results suggest a consecutive two-electron reduction followed by an intersystem protonation, $M + (e^{\ominus}) \rightarrow M^{\ominus}$ (blue) + $(e^{\ominus}) \rightarrow (M^{\ominus})^{\ominus}$ (yellow?) + $(H^{\oplus}) \rightarrow MH^{\ominus}$ (colorless), to yield the crystallized and structurally characterized reaction intermediate. The diglyme-solvated sodium-salt dimer provides a basis for a quantum-chemical discussion of some facets of the most likely microscopic reduction pathway.

Ausgangspunkt: Molekülstruktur-Änderungen durch Elektronentransfer. – Molekül-Zustände definierter Energie lassen sich entlang vorgegebener Zeitskalen durch zahlreiche Messdaten charakterisieren [3] und ihre Eigenschaften werden vorteilhaft mit einem qualitativen, durch quantenchemische Berechnungen quantifizierbaren Modell diskutiert, welches die Verknüpfung der Zentren, deren räumliche Anordnung sowie ihre effektiven Kern-Potentiale und die resultierende Elektronenverteilung berücksichtigt [3] [4]. Die zugrundegelegten Vereinfachungen lassen hervortreten, dass jeder so definierte Molekül-Zustand eine bestimmte Struktur besitzt und jede stärkere Änderung seiner Energie oder insbesondere seiner Ladungsverteilung spezifische, über die Molekül-Dynamik verlaufende und daher auch für bestimmte Reaktionen typische Struktur-Änderungen bewirken muss [3] [5–7].

¹⁾ 39. Mitteilung: [1]. Teil der Dissertation von C. A. [2].

Eines der einfacheren und dennoch bezüglich des mikroskopischen Reaktionspfades [4] [7] ungeklärten Beispiele ist die literaturbekannte reduktive S-Fünfring-Öffnung in Dibenzothiophen [8] [9], welche von Bedeutung für aktuelle Dehydrosulfurierungs-Untersuchungen [10] ist. Die Reduktion erfolgt vorteilhaft mit Na-Metall in Diglyme-Lösung, da der geringe Ionenradius des Na^\oplus -Kations von 97 pm und seine hohe Solvatationsenthalpie von -390 kJ mol^{-1} zum relativ niedrigen Reduktionspotential des Na-Metalls $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red}}$ ($\text{Na}/\text{Na}^\oplus$) = $-2,71 \text{ V}$ beitragen [11] und Ether-solvatisierte Kontaktionenpaare $[\text{Na}^\oplus(\text{OR}_2)_n][\text{M}^\ominus]$ vorzüglich kristallisieren [12]. Hierbei konnte wie nachfolgend beschrieben das Titel-Salz isoliert und seine Kristallstruktur aufgeklärt werden (*Schema 1*;

Schema 1



$\text{R} = \text{Me}$). Das farblose dimere Natrium 1,1'-Biphenyl-2-thiolat-Diglyme (Diglyme = 1,1'-Oxy-bis[2-methoxyethan]) ist das Produkt eines Zweielektronen-Transfers mit nachfolgender Protonierung. Zur Aufklärung der unter Blau- über Grün- und Gelbfärbungen ablaufenden Reduktion in aprotischer Lösung sind zusätzlich die ebenfalls nachfolgend beschriebenen cyclovoltammetrischen, ESR- sowie elektronenspektroskopischen Messungen [2] durchgeführt worden.

Cyclovoltammetrische Messungen und ESR-Spektrum des Dibenzothiophen-Radikalanions. – Cyclovoltammetrische Messungen liefern für die Einkristallzüchtung von Alkalimetall-Salzen häufig nützliche Informationen über die erforderlichen Halbstufen-Reduktionspotentiale sowie über eventuelle Folgereaktionen.

Der Reduktionsbereich von Dibenzothiophen war bislang nur bis $-2,50 \text{ V}$ untersucht und hierbei kein Elektronentransfer-Peak aufgefunden worden [13]. Eigene Untersuchungen in aprotischer MeCN-Lösung unter Zusatz von $0,1 \text{ m Bu}_4\text{N}^\oplus\text{ClO}_4^\ominus$ als Leitsalz (vgl. *Exper. Teil*) belegen, dass in dem hiermit zugänglichen Messbereich für Dibenzothiophen lediglich eine cyclovoltammetrische Stufe beobachtet wird (*Fig. 1* und *Exper. Teil*): Bei $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red}} = -2,58 \text{ V}$ entsteht in einer mit $\Delta E = 90 \text{ mV}$ quasi-reversiblen Einelektronen-Reduktion sein Radikalanion.

Das Cyclovoltammogramm von Dibenzothiophen in aprotischer ($c_{\text{H}\oplus} < 1 \text{ ppm}$) MeCN-Lösung (*Fig. 1*) zeigt auf der Oxidationsseite zwei jeweils irreversible Einelektronen-Entnahmen bei $+1,65$ und $+1,93 \text{ V}$. Das auf der Reduktionsseite beobachtete quasi-reversible Halbstufen-Potential legt nahe, sein Radikalanion durch Einelektronen-Einlagerung beispielsweise in aprotischer THF-Lösung an einem Na- oder K-Metallspiegel zu erzeugen (vgl. *Exper. Teil*) und durch sein ESR-Spektrum (*Fig. 2*) zu charakterisieren.

Das ESR-Spektrum des Dibenzothiophen-Radikalanions sollte wegen dessen vier Paaren äquivalenter H-Atome insgesamt $3^4 = 81$ Linien zeigen. Von diesen finden sich im

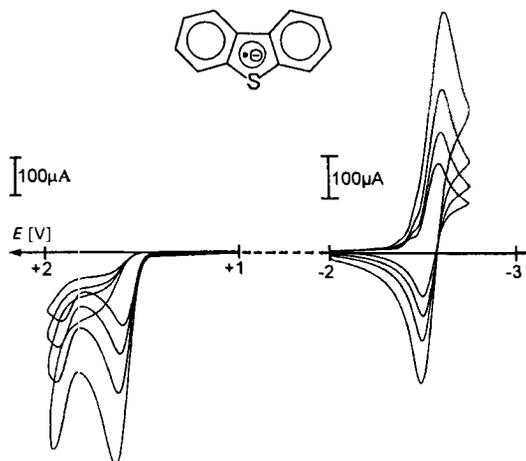


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von Dibenzothiophen in aprotischer ($c_{H\oplus} < 1$ ppm) MeCN-Lösung unter Zusatz von $0,1m$ Bu_4NClO_4 (GCE vs. SCE, Vorschubgeschwindigkeiten 50, 100, 200 und 500 mV/s)

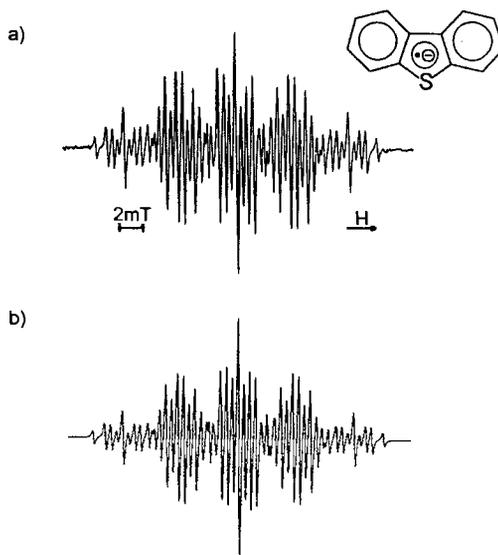
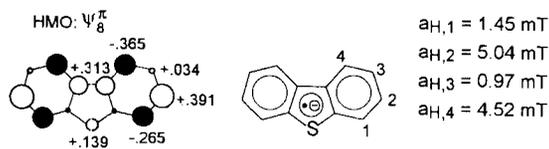


Fig. 2. Dibenzothiophen-Radikalanion, erzeugt durch K-Metall-Reduktion. a) ESR-Spektrum bei 200 K in THF-Lösung und b) seine Simulation.

Schema 2



registrierten Signalmuster (*Fig. 2, a*; $g = 2,0027$) nur 56 mit in *Schema 2* angegebenen Kopplungskonstanten [9] aufgelöst.

Die getroffene Zuordnung (HMO-Berechnung, *Exper. Teil*) wird durch Spektren-Simulation bestätigt (*Fig. 2, b*). Die Kopplungskonstanten stimmen mit bereits literatur-bekanntem ([14]: a_{H} = 5,04, 4,60, 1,45 und 1,05 mT) weitgehend überein; das ESR-Spektrum wurde allerdings noch nicht veröffentlicht.

Das Dibenzothiophen-Radikalanion ist in THF-Lösung tiefblau gefärbt; ein Befund, der Ausgangspunkt sowohl für elektronenspektroskopische Untersuchungen als auch für Versuche war, ein Radikalanion-Salz zu kristallisieren.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zur Reduktion von Dibenzothiophen. –

Die Messungen werden in bei 10^{-6} mbar abgeschmolzenen Langhals-Küvetten durchgeführt (vgl. *Exper. Teil*), und der zeitliche Verlauf der Umsetzung wird durch jeweils kurze Kontakte der Dibenzothiophen-Lösung an dem zur Reduktion verwendeten K-Metallspiegel ermittelt.

Beim ersten Kontakt der farblosen Dibenzothiophen-Lösung in 1,2-Dimethoxyethan mit dem K-Metallspiegel färbt sich diese sofort tiefblau. Das Elektronenspektrum (*Fig. 3, a*) zeigt im sichtbaren Bereich zwei Banden mit Maxima bei 15700 und 25000 cm^{-1} , und ESR-spektroskopisch (*Fig. 2*) lässt sich das Dibenzothiophen-Radikalanion nachweisen. Dessen Bildung muss in einem Gleichgewicht erfolgen, da nach weiteren kurzen Lösungs-Kontakten mit dem K-Metallspiegel ein isosbestischer Punkt bei 34800 cm^{-1} sichtbar wird (*Fig. 3, b*).

Bei weiterem, jeweils kurzzeitigem K-Kontakt verfärbt sich die blaue Lösung des Dibenzothiophen-Radikalanions (*Fig. 3, a* und *b*) zunächst langsam grünlich und wird schliesslich gelb: Eine paramagnetische Spezies lässt sich ESR-spektroskopisch nicht mehr detektieren und für das rote, in THF-Lösung elektronenspektroskopisch beobachtete rote Dianion ([9] $\nu_{\text{m}} = 19500 \text{ cm}^{-1}$) ergeben sich keine Anhaltspunkte. Die weitere Reduktion (*Fig. 3, c*, überlagerte Absorptionslinien) führt somit über eine grünliche, durch Blau/Gelb-Mischung resultierende Zwischenfarbe zu einer diamagnetischen gelben Verbindung unbekannter Struktur, vermutlich einem protonierten Dianion MH^{\ominus} , welches sich beim Stehen der Lösung ohne erneuten K-Metall-Kontakt zu aggregieren scheint (*Fig. 3, d*). Abschliessend sei nochmals darauf hingewiesen, dass das anfängliche Gleichgewicht zum blauen Radikalanion durch Folgeprozesse überlagert wird, so dass die Gesamtreaktion keine isosbestischen Punkte aufweisen kann.

Die an abgeschmolzenen Proben durchgeführten elektronenspektroskopischen Messungen (*Fig. 3*) zur K-Metall-Reduktion von Dibenzothiophen erlauben somit, als Elektronentransfer-Produkt das tiefblaue und zusätzliche ESR-spektroskopisch charakterisierte (*Fig. 2*) Radikalanion nachzuweisen und legen eine zweite Elektroneneinlagerung mit nachfolgender Protonierung zu einem gelben Molekülanion ($\text{MH}^{\ominus} \cdots \text{K}^{\oplus}$?) nahe sowie dessen Aggregation [$\text{MH}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$], in der DME-Lösung.

Einkristall-Struktur von Bis(Natrium-1,1'-Biphenyl-2-thiolat-Diglyme). – Die nach Reduktion an einem Na-Metallspiegel in aprotischer ($c_{\text{H}}^{\oplus} < 1$ ppm) Diglyme-Lösung unter Ar gezüchteten farblosen Prismen (vgl. *Exper. Teil*) enthalten in ihrer monoklinen Einheitszelle jeweils $Z = 4$ Formeleinheiten (*Fig. 4, a*).

Wie ersichtlich, ist ein ungewöhnliches Reduktionsprodukt entstanden: Statt des erwarteten Dibenzothiophen-Dianion-Dinatrium-Salzes beweist die Strukturanalyse die

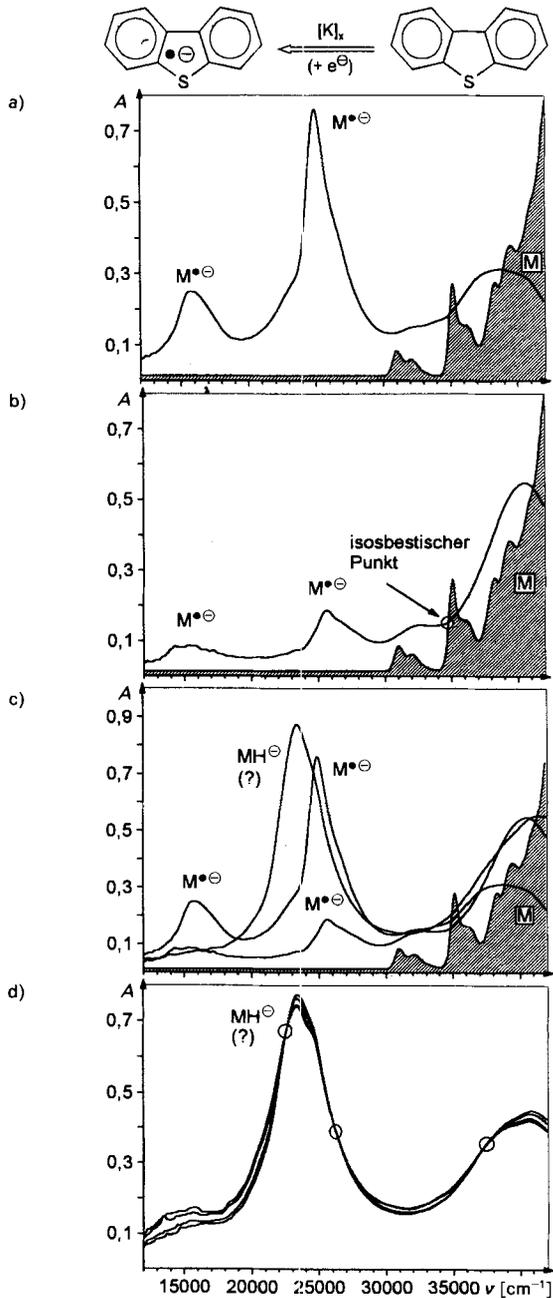


Fig. 3. Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Dibenzothiophen-Reduktion in 1,2-Dimethoxyethan-Lösung an einem K-Metallspiegel. a) UV-Spektrum von Dibenzothiophen M (schraffiert; Maxima $\nu_m = 31\,000$, $32\,200$, $35\,000$, $36\,200$, $38\,400$, und $39\,400\text{ cm}^{-1}$) sowie von seinem Radikal-Anion $M^{\bullet\ominus}$ ($\nu_m = 15\,700$, $25\,000$, $31\,800$, und $39\,300\text{ cm}^{-1}$), b) isosbestischer Punkt (\circ ; repräsentiert durch zwei Linien aus der Kurvenschar, $\nu_m = 34\,800\text{ cm}^{-1}$), c) weiterer Reduktionsverlauf zu einer gelben Verbindung, vermutlich dem protonierten Dianion $MH^{\ominus} (?)$ ($\nu_m = 23\,400\text{ cm}^{-1}$) und d) weitere Veränderungen im UV/VIS-Spektrum des gelben Reduktionsproduktes ohne erneuten K-Metall-Kontakt (\circ isosbestische Punkte bei $\nu = 22\,600$, $26\,300$ und $37\,200\text{ cm}^{-1}$), vermutlich infolge Aggregation.

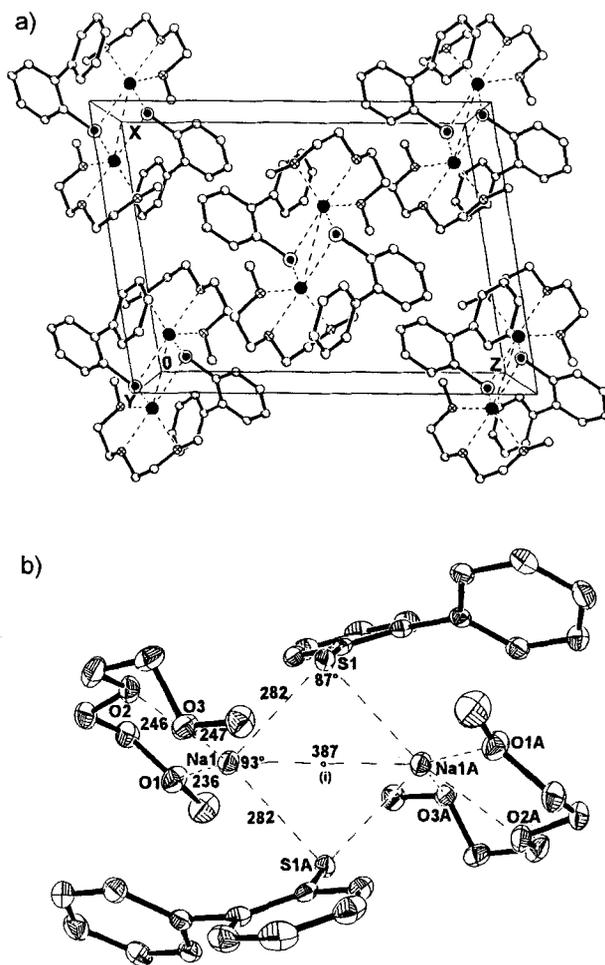


Fig. 4. Einkristall-Struktur des dimeren Natrium (Diglyme)-Salzes von Diphenyl-2-thiolat bei 150 K. a) Einheitszelle (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$) in Richtung y -Achse und b) Molekülanion und Na^\oplus -Umgebung (50% thermische Ellipsoide) mit Kontaktabständen [pm] sowie zugehörigen Winkeln \bullet : Na^\oplus , \circ : S, \bullet : O, \circ : C, ohne H-Atome; vgl. Text).

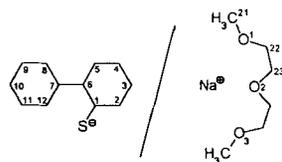
Spaltung einer (S–C)-Bindung und die Protonierung dieses C-Zentrums (Fig. 4, b). Das Fünfringöffnungs-Produkt Natrium-1,1'-Biphenyl-2-thiolat mit vorteilhaft Diglyme-solvatisiertem Na^\oplus -Gegenkation kristallisiert wegen dessen bevorzugter Koordinationszahl 6 [12] [15] als Dimeres mit einem $(\text{Na}^\oplus\text{S}^\ominus)_2$ -Vierring (Fig. 4, b).

Die Struktur (Fig. 4) lässt sich im Detail wie folgt kommentieren: Die Packung mit Blick entlang der y -Achse zeigt, dass sich die dimeren Natrium-thiolat-Einheiten jeweils senkrecht zueinander anordnen und hierdurch die Hohlräume minimiert werden (Fig. 4, a). Die einzelnen Molekülanion-Dimeren zeigen mit $(\text{C} \cdots \text{C})$ -Abständen > 376 (1) pm keine erkennbaren *van-der-Waals*-Wechselwirkungen [5] [6] [16].

Die Natrium-Gegenkationen koordinieren jeweils an die drei O-Zentren eines Diglyme-Moleküls sowie an die S-Zentren zweier symmetrie-äquivalenter Anionen und erreichen damit die Koordinationszahl 5. Ihr Abstand $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{Na}^{\oplus}$ von 387,0 (1) pm (Fig. 4, b) ist für eine nennenswerte Wechselwirkung zu gross. Die S-Zentren verbrücken je zwei Na-Gegenkationen zu einem inversions-symmetrischen Dimeren aus zwei Anionen, zwei Na-Kationen sowie zwei Diglyme-Molekülen, und es resultiert ein gleichseitiges Viereck mit nur 6,6 (1)° verschiedenen Innenwinkeln $\angle \text{NaSNa} = 86,7$ (1)° und $\angle \text{SNaS} = 93,3$ (1)° (Fig. 4, b). Die Kontaktabstände $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{S}^{\ominus}$ betragen 281,8 (1) pm und die Abstände $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}^{\ominus}$ 235,6 (1), 245,6 (1) und 246,6 (1) pm (Fig. 4, b).

Die Molekülstruktur des 1,1'-Biphenyl-2-thiolat-Anions ist vor allem durch den Verdrehungswinkel $\omega(\text{CC}-\text{CC}) = 51,8$ (2)° um die zentrale (C–C)-Bindung zwischen den Sechsringen gekennzeichnet, deren Länge von 149,4 (2) pm (Tab. 1) sich gegenüber der entsprechenden (C11)–C(12)-Bindung im Fünfring des Dibenzothiophens [17] um 6 (1) pm verlängert hat. Die Winkelsummen der C-Zentren C(6) und C(7) betragen jeweils 360,0 (1)°, jedoch wird der Winkel $\angle \text{C}(7)-\text{C}(6)-\text{C}(1) = 122,9$ (1)° (Tab. 1) in Richtung des Thiolat-Substituenten um 3 (1)° aufgeweitet. Andererseits ist der *ipso*-Winkel $\angle \text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(6)$ infolge der S^{\ominus} -Donorwirkung auf 117,2 (1)° verkleinert [3]. Die

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von [Bis(natrium-1,1'-biphenyl-2-thiolat-Diglyme)]

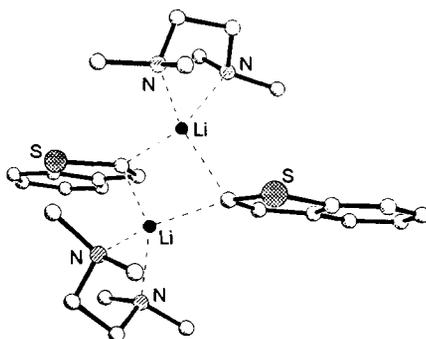


Abstände	S(1)–C(1)	176.4 (1)	C(1)–C(2)	141.2 (2)	
	C(1)–C(6)	141.8 (2)	C(2)–C(3)	138.4 (2)	
	C(3)–C(4)	138.7 (2)	C(4)–C(5)	138.8 (2)	
	C(5)–C(6)	140.3 (2)	C(6)–C(7)	149.4 (2)	
	O(1)–C(21)	141.7 (2)	O(1)–C(22)	142.9 (2)	
	O(2)–C(23)	143.1 (2)	C(22)–C(23)	149.7 (2)	
	Winkel	S(1)–C(1)–C(2)	119.4 (1)	S(1)–C(1)–C(6)	123.4 (1)
		C(2)–C(1)–C(6)	117.2 (1)	C(1)–C(2)–C(3)	122.3 (1)
		C(2)–C(3)–C(4)	120.2 (1)	C(3)–C(4)–C(5)	118.7 (1)
C(4)–C(5)–C(6)		122.2 (1)	C(1)–C(6)–C(5)	119.3 (1)	
C(1)–C(6)–C(7)		122.9 (1)	C(5)–C(6)–C(7)	117.8 (1)	
C(21)–O(1)–C(22)		113.0 (1)	C(23)–O(2)–C(24)	113.0 (1)	
O(2)–C(23)–C(22)		107.9 (1)	O(1)–C(22)–C(23)	107.7 (1)	
Torsionswinkel		C(1)–C(6)–C(7)–C(8)	129.6 (1)	C(1)–C(6)–C(7)–C(12)	–51.8 (2)
	C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	–48.7 (2)	C(5)–C(6)–C(7)–C(12)	130.0 (1)	
	O(1)–C(22)–C(23)–O(2)	55.0 (1)	C(23)–O(2)–C(24)–C(25)	167.9 (1)	
	C(21)–O(1)–C(22)–C(23)	168.01 (1)			

176.4 (1) pm lange Bindung C–S[⊖] (Tab. 1) hat sich gegenüber den (C···S)-Abständen von 174 (1) pm im Dibenzothiophen [17] um 2 (1) pm verlängert und entspricht in etwa einem Mittelwert für (C(Aryl)-S)-Bindungen aus der *Cambridge Structural Database* von 177 pm [18].

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass eine Recherche in der *Cambridge Structural Database* mehrere dimere Lithium-thiolate ausweist [18–21]. Als einziges Alkali-

Schema 3

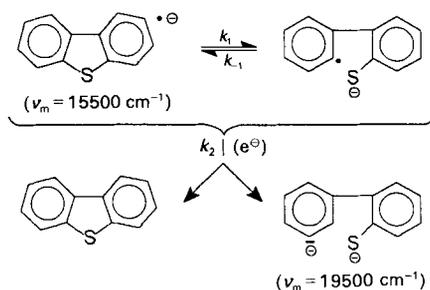


kation-Kontaktpaar eines Thiophen-Derivates ist bislang 2-Lithio-benzothiophen-TMEDA strukturell charakterisiert worden [22] (Schema 3).

Wie ersichtlich, lässt die Metallierung den Thiophen-Fünfring intakt. Auffällig ist auch, dass Kontakte $C^{\ominus} \cdots Li^{\oplus}$ beobachtet werden und nicht zu den S-Zentren wie in der Titel-Verbindung (Fig. 4): Der kürzeste Abstand $S \cdots Li^{\oplus}$ beträgt 331,1 (8) pm und übertrifft damit den im Natrium-1,1'-biphenyl-2-thiolat $S^{\ominus} \cdots Na^{\oplus}$ aufgefundenen von 281,8 (1) pm trotz des um etwa 30 pm kleineren Li^{\oplus} -Gegenkation-Radius beträchtlich. An weiteren Unterschieden seien die nahezu koplanare Anordnung der Benzothiophen-Anionen und der verzerrte Vierring $(Li^{\oplus}C^{\ominus})_2$ hervorgehoben.

Reduktive Ringöffnung von Dibenzothiophen. – Erstmals 1959 bei der Umsetzung mit Na-Metall in NH_3 , beobachtet [8], ist die (S–C)-Bindungsspaltung wiederholt untersucht worden [8] [9] [23]: Die Birch-Reduktion mit K_x/NH_3 und Protonierung mit NH_4Cl liefert bevorzugt 1,4-Dihydrodibenzothiophen; Ringöffnungsprodukte werden nicht beobachtet [23]. Durchführung der Metallierung in Ethern wie Dioxan oder THF oder unter Zusatz von Alkoholen als Protonendonatoren führt in unterschiedlichen Ausbeuten unter Thiophenring-Öffnung zu Kohlenwasserstoffthiolat-Salzen [8]. Die (C–S)-Bindung lässt sich auch in Sulfanen mit Me_x/NH_2R unter vergleichbaren Bedingungen spalten [24]. Die Ringöffnung des Dibenzothiophen-Radikal-anions verläuft nach einer Kinetik 2. Ordnung [9] (Schema 4).

Schema 4



Die Elektronenspektren der K-Reduktion in THF zeigen einen isosbestischen Punkt [9]: Das blaue Radikalanion geht unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme des ESR-Signals durch intermolekularen Elektronentransfer in das rote Dianion über, welches photochemisch ($\lambda > 420$ nm) mit Dibenzothiophen wieder zum blauen Radikalanion reagiert [9].

Alle vorstehenden Befunde lassen sich zusammenfassend wie folgt interpretieren:

Dibenzothiophen wird durch quasi-reversiblen Einelektronentransfer (*Fig. 1*) zu seinem blauen Radikalanion (*Fig. 2* und *3*) reduziert.

Im Gegensatz zu Monobenzothiophen (*Schema 3*) mit seinem kleineren π -System kann ein weiteres Elektron zu einem roten, möglicherweise ringgeöffneten Dianion (*Schema 4* [9]) eingelagert werden.

Das elektronenreiche und daher stark basische $C^{\delta-}$ -Zentren enthaltende Dianion kann wie Tetraphenylallen [3] [25] in aprotischer Lösung und in Gegenwart eines Alkalimetall-Spiegels durch Ether-Lösungsmittel vermutlich zu einem gelben, diamagnetischen Anion MH^{\ominus} protoniert werden (*Fig. 3*), dessen Salz $[MH^{\ominus}Met^{\oplus}]_n$ n -fach aggregiert (*Fig. 3*).

Aus dieser Lösung kristallisiert das Bis(diphenyl-2-thiolat-natrium-Diglyme), dessen Struktur (*Fig. 4*) bestimmt wurde. Umfangreiche MNDO-Berechnungen stützen diesen, aus den experimentellen Befunden abgeleiteten näherungsweise mikroskopischen Reaktionspfad für die Zweielektronen-Metall-Reduktion von Dibenzothiophen unter Öffnung des S-Fünfringes, die analog auch bei Dibenzofuran beobachtet wird [26].

MNDO-Berechnungen zum experimentell gestützten Reduktionsablauf von Dibenzothiophen zum Natrium-thiolat-Salz. – Für alle vorstehend diskutierten Zwischenstufen der Dibenzothiophen-Umsetzung an einem Na-Metallspiegel in Diglyme-Lösung sind ausgehend von den bekannten Strukturdaten des Ausgangsmoleküls [17] oder des dimeren Dithiolat-Salzes (*Fig. 4* und *Tab. 1*) und mit zusätzlicher MNDO-Geometrieoptimierung (vgl. *Exper. Teil*) die jeweiligen Bildungsenthalpien berechnet und im Gesamtenergie-Diagramm (*Fig. 5*) zusammengestellt worden.

Folgende MNDO-Ergebnisse seien hervorgehoben: Die Einelektronen-Affinität von Dibenzothiophen wird zu $(+186) - (+43) = 143 \text{ kJmol}^{-1} = 1.48 \text{ eV}$ berechnet; die Einlagerung des zweiten Elektrons zum Dibenzothiophen-Dianion sollte $(+368) \text{ kJmol}^{-1}$ erfordern und seine Ringöffnung zum unsolvatisiert fiktiven 1,1'-Biphenyl-2-thiolat-Anion nochmals $(+147) \text{ kJmol}^{-1}$, während die Bildungsenthalpie des protonierten 1,1'-Biphenyl-2-thiolats zu $(+101) \text{ kJmol}^{-1}$, d. h. $(-85) \text{ kJmol}^{-1}$ unter dem des Dibenzothiophens vorausgesagt wird. Die Bildung des Na^{\oplus} -1,1'-Biphenyl-2-thiolates sollte $(-224) \text{ kJmol}^{-1}$ und die Dimerisierung zum Vierring $(RS^{\oplus}Na^{\oplus})_2$ nochmals $(-361) \text{ kJmol}^{-1}$ stabilisieren. Den grössten Enthalpie-Einzelbeitrag liefert mit insgesamt $(-1376) \text{ kJmol}^{-1}$, d. h. zweimal $(-688) \text{ kJmol}^{-1}$ die Solvatisierung der beiden Na^{\oplus} -Gegenkationen durch je einen dreifach koordinierten Diglyme-Liganden, welcher mit Ausnahme des [2.2.1]Kryptanden das thermodynamisch günstigste Na^{\oplus} -Ether-Solvat [12] ermöglicht.

Ein abschliessender Rückblick auf die experimentellen Befunde lässt diese profilierter diskutieren: Einelektronen-Einlagerung in Dibenzothiophen gelingt cyclovoltammetrisch reversibel (*Fig. 1*: $E_{1/2}^{red} = -2,58 \text{ V}$), das entstehende blaue (*Fig. 3, a*: $\nu_m = 15700 \text{ cm}^{-1}$) Radikalanion kann durch die zufriedenstellende Simulation seines ESR-Signalmusters (*Fig. 2, b*) eindeutig charakterisiert werden. Die zweite Reduktionsstufe, welche

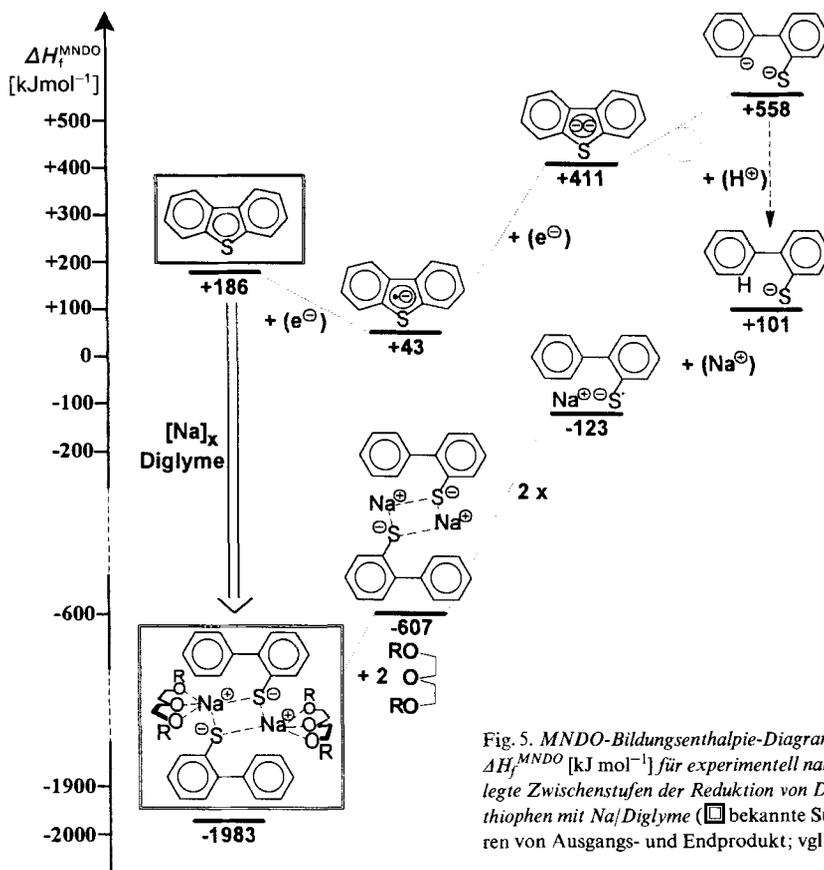


Fig. 5. MND0-Bildungsenthalpie-Diagramm ΔH_f^{MND0} [kJ mol^{-1}] für experimentell nahegelegte Zwischenstufen der Reduktion von Dibenzothiophen mit Na/Diglyme (□ bekannte Strukturen von Ausgangs- und Endprodukt; vgl. Text)

beim Monobenzothiophen nicht mehr realisiert wird (Schema 3), lässt sich möglicherweise durch Radikalanion-Disproportionierung ([9]; Schema 4) erzwingen. Die UV/VIS-Spektren legen für das rote Dianion ([9]: $\nu_m = 19500 \text{ cm}^{-1}$) Protonierung zum gelben diamagnetischen 1,1'-Biphenyl-2-thiolat-Anion nahe (Fig. 3, c: $\nu_m = 23400 \text{ cm}^{-1}$), das als dimeres Bis(diphenyl-2-thiolat-natrium-Diglyme) isoliert und strukturell charakterisiert wird (Fig. 4).

Trotz dieser Übereinstimmung von Experiment und Theorie (Fig. 5) ist Vorsicht geboten: Im 'wirklichen' mikroskopischen Reduktionspfad von Dibenzothiophen zum ringgeöffneten Natrium-thiolat-Salz könnten Einzelschritte konzertiert und damit energetisch noch günstiger ablaufen, der gemeinsame Lösungsmittel-Käfig und die Na-Metall-Oberfläche blieben unberücksichtigt und die Dynamik des Ensembles $\{C_{36}H_{46}O_6(S^{\ominus})_2(Na^{\oplus})_2\}$ mit insgesamt $3 \times 92 - 6 = 270$ Freiheitsgraden ist weitestgehend vernachlässigt worden. Der didaktische Wert einer solchen experimentellen Untersuchung und deren Interpretation anhand quantenchemischer Näherungsrechnungen (Fig. 5) liegt somit eher darin, auf die Komplexität eines so einfachen Reaktionsgeschehens wie der reduktiven Öffnung eines Hetero-Fünfringes aufmerksam zu machen [26–28].

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem Land Hessen, der *A. Messer-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Dibenzothiophen (Aldrich) kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden. 1,2-Dimethoxyethan wird zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung Rückfluss gekocht und anschliessend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäss abdestilliert. Diglyme wird über Molekularsieb getrocknet. MeCN wird über P_4O_{10} erhitzt und jeweils nach einem Tag solange in ein neues Gefäss abdestilliert, bis das Trocknungsmittel weiss bleibt.

Züchtung der Einkristalle von [Bis(natrium-1,1'-biphenyl-2-thiolat-Diglyme)]. Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 100 mg (4.35 mmol) Na bei 10^{-3} mbar erzeugt, und es werden 300 mg (1.63 mmol) Dibenzothiophen sowie 10 ml trockenes Diglyme hinzugefügt. Die Lsg. verfärbt sich über farblos nach dunkelblau und dunkelviolett, und innerhalb von 15 h kristallisieren farblose Prismen aus.

Einkristall-Strukturbestimmung von [Bis(natrium-1,1'-biphenyl-2-thiolat-Diglyme)]. Farblose Polyeder, Kristallformat $0,3 \times 0,4 \times 0,5$ mm. $C_{12}H_9SNa \times C_6H_{14}O_3$. (Mol.-Wt. = $342,43 \text{ g mol}^{-1}$), $a = 1134,6(1)$, $b = 1025,8(1)$, $c = 1562,7(2)$ pm; $\beta = 98,77^\circ(1)$, $V = 1797,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ($T = 150 \text{ K}$), $\rho_{\text{ber}} = 1,265 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, *STOE AED-II*-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\mu = 0,21 \text{ mm}^{-1}$, 5949 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, davon 4153 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,0128$) und 3524 unabhängige Reflexe ($I > 1,5 \sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet, Extinktionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 301 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0,00005 F^2$, $R = 0,0287$, $R_w = 0,0292$, $R_g = 0,0338$, GOOF = 2,24, Restelektronendichte $0,27/-0,21 \text{ e/\AA}^3$. Alle C-, S-, Na-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.

Cyclovoltammetrische Messungen werden mit einem Geräteensemble von *Princeton Applied Research* (Potentiostat *M 173*, Funktionsgenerator *M 175*, XY-Schreiber *RE 0074*) durchgeführt. In einer Dreielektroden-Messzelle (Arbeits Elektrode: Glaskohlenstoff GCE; Gegenelektrode: Pt und Referenzelektrode: gesättigte Kalomel-elektrode SCE) wird unter Schutzgas eine Substanzkonzentration von $ca. 10^{-3} \text{ mol}$ in einer $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ -Lsg. in wasserfreiem und entgastem MeCN mit Vorschubgeschwindigkeiten von $\dot{v} = 50, 100, 200$ und 500 mVs^{-1} gemessen (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeitsabhängige (\dot{v} in mVs^{-1}) CV-Peakspitzenpotentiale (E_{pc} , E_{pa}), Halbstufen-Reduktionspotential ($E_{1/2}^{\text{Red}}$) und Potentialdifferenzen ($\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$, in V) von Dibenzothiophen in aprotischer ($c_{\text{H}^+} < 1 \text{ ppm}$) MeCN-Lösung mit einem Zusatz von $0,1 \text{ M Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ als Leitsalz

\dot{v} [mVs^{-1}]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	$E_{1/2}^{\text{Red}}$	ΔE [mV]
50	-2.61	-2.54	-2.58	70
100	-2.62	-2.53	-2.58	90
200	-2.62	-2.53	-2.58	90
500	-2.62	-2.52	-2.57	100

ESR-Spektren werden mit einem *Varian-E9*-Spektrometer (Frequenz $\sim 9,4 \text{ GHz}$, Feldstärke $\sim 0,33 \text{ T}$, Modulation 100 kHz) aufgenommen. Eichung zur g-Faktor-Bestimmung erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lsg. des Perylen-Radikalanions ($g = 2,002656$) in einer Doppelcavity. Die Mess-Temp. regelt eine Temperier-Einheit *Bruker ER 4111 VT*.

Elektronenspektroskopische Untersuchungen. Die Umsetzungen erfordern wegen der einzuhaltenden aprotischen Bedingungen eine für kombinierte UV/VIS- und ESR-Messungen geeignete Glasapparatur (Fig. 6). Die Küvette ist durch ein Übergangsstück von *Suprasil*-Quarzglas zu *Duran*-Glas an eine ESR-Messkapillare angeschmolzen. Die Redox-Titration von Dibenzothiophen in aprotischer DME-Lösung an einem K-Metallspiegel wird nach jeweils kurzem ($> 1 \text{ s}$) Kontakt durch Umschwenken UV/VIS-spektroskopisch (Fig. 3) verfolgt. Nach Ende der von farblos über blau und grün nach gelb verlaufenden Reduktion scheiden sich aus der Lsg. rötliche und weisse Flocken ab.

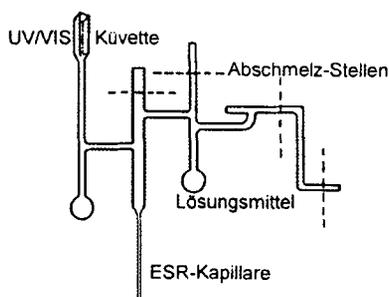


Fig. 6. Glasapparatur für kombinierte UV/VIS- und ESR-Messungen

UV/VIS-Spektren werden durch ein Spektrometer *Beckman DU-64* registriert, das durch einen *IBM*-kompatiblen Personalcomputer gesteuert wird. Die Messungen erfolgen mit einer Schichtdicke von 10 mm und Substanzkonzentrationen $< 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

MNDO-Berechnungen sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation *IBM RISC 6000/320* durchgeführt worden. Den berechneten Bildungsenthalpien und Ladungsverteilungen liegen die Kristallstrukturen von Dibenzothiophen [17] und des Salzes Bis(natrium-1,1'-biphenyl-2-thiolat-Diglyme) zugrunde.

HMO-Berechnung. Das Dibenzothiophen-Radikalanion (Schema 2) ist mit dem Programm HMO plus 1.51 und den Schwefelparametern $\alpha_s = 0.46$ und $\beta_{cs} = 0.81$ berechnet worden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck. Zugleich 74. Mitteilung über Wechselwirkungen in Kristallen.
- [2] Dissertation C. Arad, Universität Frankfurt/Main, 1995; vgl. auch Diplomarbeit M. Dehmer, Universität Frankfurt/Main, 1992.
- [3] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Hermann C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *ibid. Int. Ed.* **1992** 31, 550 sowie Lit. zit.
- [4] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659; *ibid. Int. Ed.* **1989**, 28, 1627; vgl. *Angew. Chem.* **1977**, 89, 631 *ibid. Int. Ed.* **1977**, 16, 613 und jeweils zit. Lit.
- [5] H. Bock, *Nova Acta Leopoldina* **1993**, 38, 221 und Lit. zit.
- [6] H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 155.
- [7] H. Bock, *Polyhedron* **1988**, 7, 2429; *Rev. L'Actualite Chim.* **1986**/3, 33; vgl. auch H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 518; *ibid. Int. Ed.* **1987**, 26, 504.
- [8] A. J. Birch, J. Slobbe, *Heterocycles* **1976**, 5, 905 und zit. Lit., insbesondere A. J. Birch, D. Nasipuri, *Tetrahedron* **1959**, 6, 148; H. Gilman, J. J. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 851.
- [9] O. Ito, T. Aruga, M. Matsuda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1113.
- [10] Vgl. z. B. A. J. Arce, Y. De Sanctis, A. Karam, A. J. Deeming, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1459; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, 1381; J. J. Garcia, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 115, 12200 oder die Zusammenfassung R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 387.
- [11] Vgl. z. B. N. Wiberg, Hollemann/Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.–100. Aufl., de Gruyter-Berlin–New York, 1985.
- [12] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 931; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, 875 und zit. Lit.
- [13] E. W. Tsai, L. Throckmorton, R. McKellar, M. Baar, M. Kluba, D. S. Marynick, K. Rajeshwar, A. L. Ternay, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 210, 45.

- [14] Vgl. R. Gerdil, E. A. C. Lucken, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 144, sowie auch D. H. Eargle, E. T. Kaiser, *ibid.* **1964**, 22.
- [15] Vgl. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1125; *ibid. Int.* **1988**, 27, 1067.
- [16] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 413; *ibid. Int. Ed.* **1993**, 32, 414, oder *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 19.
- [17] R. M. Schaffrin, J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1561.
- [18] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 224.
- [19] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 59; *ibid. Int. Ed.* **1980**, 19, 53.
- [20] S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, 43, 1535.
- [21] W. Bauer, P. Klusener, S. Harder, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, L. Brandsma, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, 7, 552.
- [22] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* **1989**, 8, 1688.
- [23] M. A. Francisco, A. Kurs, A. R. Katritzky, D. Rasala, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 596.
- [24] W. E. Truce, J. J. Breiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1621 sowie W. E. Truce, D. P. Tate, D. N. Burdge, *ibid.* **1960**, 82, 2872.
- [25] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1095; *ibid. Int. Ed.* **1990**, 29, 1042.
- [26] Vgl. hierzu H. Bock, 'Wie reagieren Moleküle mittlerer Grösse', Abh. Math.-Naturw. Klasse, Akad. Wiss. und Lit. Mainz, F. Steiner Verlag GmbH, Wiesbaden, 1986. Vol. 2, S. 1–35; vgl. auch H. Bock, *Rev. L'Actuelle Chim.* **1986**/3, 33 oder *Polyhedron* **1988**, 7, 2429 oder *Österr. Chem. Ztg.* **1989**, 90, 142.
- [27] Vgl. H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 518; *ibid. Int. Ed.* **1987**, 26, 504, oder H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659; *ibid. Int. Ed.* **1989**, 28, 1627.
- [28] Vgl. 'Structure Correlation', Eds. H.-B.-Bürgi und J. D. Dunitz, VCH Verlag, Weinheim, 1994, Bde. 1 und 2.