

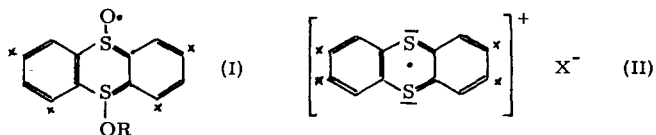
EPR-UNTERSUCHUNGEN AN SUBSTITUIERTEN THIANTHRENE

W. Rundel und K. Scheffler

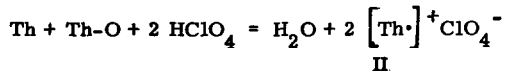
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 1 April 1963)

THIANTHREN ergibt mit konz. Schwefelsäure, aber auch anderen wasserfreien starken Säuren tiefviolette Lösungen, die freie Radikale enthalten. Diesen Radikalen sollte eine unsymmetrische, durch Sauerstoff-funktionen an den S-Atomen fixierte Konstitution, z. B. I zukommen, wobei die (bei ausreichender Verdünnung) fünffache Aufspaltung des EPR-Spektrums durch die vier Protonen 2.4.6 und 8 verursacht würde ¹.



Zur Nachprüfung dieser Hypothese haben wir schon vor einiger Zeit an einer Reihe substituierter Thianthrene die Auswirkung des Ersatzes bestimmter Protonen durch Substituenten auf die EPR-Spektren studiert, u. a. auch deshalb, weil wir beobachtet hatten, daß eine Mischung aus Thianthren und seinem Monosulfoxyd in Nitromethan mit der theoretischen Menge wasserfreier Perchlorsäure in hoher Ausbeute, und wie wir vermuteten nach der Gleichung:



¹ A. Fava, P. B. Sogo und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1078 (1957)

ein kristallines Perchlorat² mit den Eigenschaften des Thianthrenradikals liefert. Neue Veröffentlichungen^{3a, b, 4} veranlassen uns zur kurzen Bekanntgabe unserer Beobachtungen. Neben einigen in der Literatur beschriebenen haben wir eine Anzahl t. butylierter Thianthrene⁵ sowie Reaktionslösungen entsprechend substituierter Thiophenole in konz. Schwefelsäure oder Perchlorsäure/Nitromethan vermessen. Die Ergebnisse unserer Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt⁶.

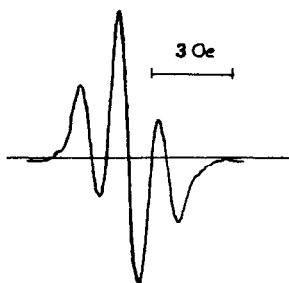


ABBILDUNG 1
EPR-Spektrum des Radikals
von 2,7-Di-t-butylthianthren

² Analog wurde auch ein kristallines Fluorborat erhalten.

^{3a} E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* 4963 (1962), hat ebenfalls ein kristallines Perchlorat aus Thianthren erhalten, das die angenommene Zusammensetzung II besitzt. Seine Angaben über die Verbindung decken sich mit unseren Beobachtungen. Die violette Lösung von II in Nitromethan wurde von uns während der EPR-Messung abgekühlt, dabei nimmt bei gleichzeitigem Farbumschlag nach hellblau der Paramagnetismus ganz erheblich ab, als direkte Bestätigung der auch von E. A. C. Lucken nach spektroskopischen Beobachtungen vermuteten Gleichgewichte mit einem nichtradikalischen Dimeren. An einer ca. 3,5-proz. (gesättigten) Lösung in Nitromethan haben wir nach der Gouy-schen Methode ca. 10-15% Radikalgehalt gemessen.

^{3b} H. J. Shine und L. Piette, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4798 (1962).

⁴ H. J. Shine, C. F. Dais und R. J. Small, *J. Chem. Phys.* **38**, 569 (1963): EPR-Untersuchung von 2,7-Dimethyl- und 2,7-Dichlor-thianthren.

⁵ Darstellung über t. butylierte Thiophenole, demnächst a. a. O.

⁶ Weniger gut reproduzierbare Versuche mit 2,5-Di-t-butyl-thiophenol und 2,4,6-Tri-t-butyl-thiophenol sind in der Tabelle nicht mit aufgeführt.

TABELLE 1

| Nr. | Thianthren | Ausgangsverbindung | | EPR-Spektrum | |
|-----|-------------------------|--------------------|-------|--------------|---------------------|
| | | Thianthren | Thiol | Komponenten | Aufspaltung (Gauss) |
| 1 | 2.7-Dimethyl- | | + | 9 | 1,55 |
| 2 | 2.7-Dimethoxy- | + | | 3 | ~ 2,1 |
| 3 | 2.7-Di-t. butyl- | + | + | 3 | 1,52 |
| 4 | 1.6-Di-t. butyl- | | + | 5 | 1,25 |
| 5 | 1.3.6.8-Tetra-t. butyl- | + | + | 3 | 1,53 |
| 6 | 2.3.7.8-Tetrabrom- | + | | - | - |

Die beobachteten Aufspaltungen lassen sich zwanglos deuten, wenn man, wie es auch E. C. A. Lucken (l. c. ³) tut, die Protonen 2.3.7.8 einer symmetrischen Radikalform entsprechend II dafür verantwortlich macht, während z. B. die beobachteten 3 Komponenten bei Nr. 2 und 3 (das Spektrum zeigt Abbildung 1) bzw. 5 Komponenten bei Nr. 4 mit den älteren Vorstellungen in Widerspruch stehen. Leider gelang es nicht, vom Tetrabromderivat (Nr. 6) ein Radikal zu erhalten ⁷, denn hier wäre ein 1-Linienspektrum zu erwarten gewesen.

Herrn Professor Eugen Müller sind wir für die Ermöglichung dieser Versuche zu großem Dank verpflichtet.

⁷ Vielleicht infolge ungünstiger Lage seines Oxydationspotentials