

EPR-UNTERSUCHUNGEN AN THIOAMIDEN I.
RADIKAL-ANIONEN DER THIOBENZAMIDREIHE

Jürgen Voss und Wolfgang Walter

Chemisches Staatsinstitut, Institut für
Organische Chemie, Universität Hamburg

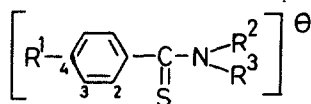
(Received in Germany 14 December 1967)

Während man Radikal-Anionen von verschiedenen funktionellen Carbonsäurederivaten einerseits (z.B. Nitrilen (1), (2); Estern (3), (4); Anhydriden (5) - (7); Amidn (3), (5) - (8)) und Thiocarbonylverbindungen andererseits (9), (10) kennt und ihre EPR-Spektren eingehend diskutiert worden sind, ist über die Ein-Elektronen-Reduktion von Thiocarbonsäurederivaten bislang ausser polarographischen Daten (11) - (14) nichts bekannt.

Wir haben nun das Verhalten von Thiocarbonsäureamiden studiert. Durch Elektrolyse in absolutem Acetonitril liessen sich die in der Tabelle angegebenen Thioamide aromatischer Carbonsäuren in einfacher Weise zu Radikal-Anionen reduzieren und ihre EPR-Spektren aufnehmen. Das weinrote N.N-Diphenylthiobenzamid-Anion entstand auch durch Einwirkung von Kalium auf das Thioamid in Glykoldimethyläther. - Keine EPR-Signale erhielten wir beim N-Phenyl-, N.N-Dimethyl- und N.N-Diphenylthioacetamid sowie beim Thiobenzamid, N-Methyl-, N-tert.-Butyl- und N-Phenylthiobenzamid.

TABELLE

Kopplungskonstanten bei Thioamid-Radikal-Anionen der Formel



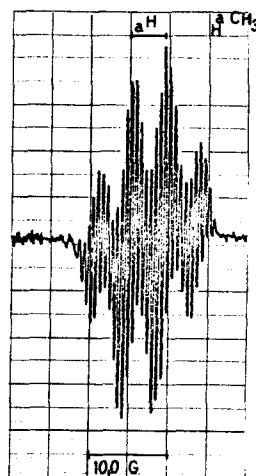
R ¹	R ²	R ³	Kopplungskonstanten Gauss		
H	Me	Me	a _H ² = 4.28	a _H ⁴ = 4.28	a _H ^{CH₃} = 0.56
H	Me	Ph	a _H ² = 3.52	a _H ⁴ = 9.80	a _N = 1.25
H	Me	An ⁺)	a _H ² = 4.01	a _H ⁴ = 9.05	a _N = 1.18
H	Ph	Ph	a _H ² = 3.66	a _H ⁴ = 9.29	a _N = 1.11
H	An ⁺)	An ⁺)	a _H ² = 3.22	a _H ⁴ = 9.46	a _N = 1.21
CH ₃ O	Me	Me	a _H ² = 4.02		
C(CH ₃) ₃	Me	Me	a _H ² = 4.03		
NO ₂	H	H	a _H ³ = 3.04	a _N ^{NO₂} = 9.55	
NO ₂	H	Me	a _H ³ = 3.26	a _N ^{NO₂} = 10.15	
NO ₂	H	C(CH ₃) ₃		a _N ^{NO₂} = 10.35	
NO ₂	H	Ph	a _H ³ = 4.32	a _N ^{NO₂} = 9.45	
NO ₂	Me	Me	a _H ³ = 3.12	a _N ^{NO₂} = 8.04	
NO ₂	Ph	Ph	a _H ³ = 2.52	a _N ^{NO₂} = 5.78	

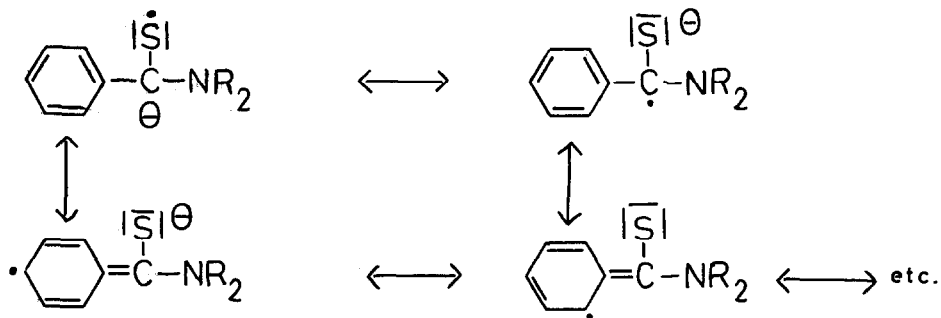
+) An = p-CH₃O-C₆H₄-

Terephthalsäuredithioamid, N,N-Diphenyl-p-tert.-butylthiobenzamid und eine Reihe N,N-disubstituierter Anissäurethioamide ergaben schlecht aufgelöste EPR-Spektren, die sich nicht analysieren liessen.

ABBILDUNG

EPR-Spektrum des N,N-Dimethyl-thiobenzamid-Radikal-Anions





Die Spektren zeigen in der Regel ausgeprägte Hyperfeinstruktur (vgl. Abb.), jedoch ist die eindeutige Ermittlung der Kopplungskonstanten und deren Zuordnung zu bestimmten Kernen oft nicht einfach, zumal über die freie Drehbarkeit um die Aryl-C- und N-C-Bindungen der untersuchten Moleküle wenig bekannt ist. Wir sind damit beschäftigt, durch Deuterierung die Spektren zu vereinfachen und erwarten, aus den eindeutig bestimmten Kopplungskonstanten Aussagen über die Topologie und Symmetrie der Thioamide machen zu können. In der Tabelle sind einige Kopplungskonstanten, die sich bereits ermitteln liessen, angegeben. Bei der Zuordnung wurde die Analogie der Werte zu Literaturangaben über ähnliche Verbindungen (z.B. p-Nitrobenzamid: $a_{\text{N}}^{\text{NO}_2} = 8.37 \text{ G}$; $a_{\text{H}}^{\text{3}} = 3.20 \text{ G}$ (3)) herangezogen.

Eine Hyperfeinstruktur, die auf Protonen an den N-Substituenten oder in m-Stellung zur Thiocarbonylgruppe zurückging, liess sich meistens nicht beobachten, woraus zu schliessen ist, dass die Kopplungskonstanten und damit die Spindichten an diesen Kernen sehr klein sind. Dieser Befund kann mit einer einfachen Mesomeriebetrachtung gedeutet werden. Wie das Formelschema zeigt, kann das ungepaarte Elektron mit den Atomen des Aminteiles nicht ohne Ladungstrennung oder Oktettaufweitung am S-Atom in Wechselwirkung treten, sondern in erster Näherung nur mit der Thiocarbonylgruppe sowie den o- und p-Protonen des Arylrestes. Die sehr kleinen, nicht aufgelösten Kopplungen im Verein mit der relativ hohen Zahl der betreffenden Kerne führen jedoch zu einer erheblichen Linienverbreiterung.

Experimentelles: Die EPR-Spektren wurden mit dem Spektrometer ER 402 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, im X-Band bei 100 kHz Modulationsfrequenz aufgenommen. - Die Elektrolyse erfolgte in der Quarz-Flachzelle ER 400 Z derselben

Firma direkt im Hohlraumresonator. Die Feldeichung erfolgte mit Fremys Salz. Der Elektrolyt enthielt 1 bis $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Thioamid und 0,1 Mol/l Tetrapropylammoniumjodid als Leitsalz. Als interne Referenzelektrode diente ein versilbertes Platinblech, an dem sich gut reproduzierbar das Potential der Ag/AgJ-Elektrode einstellt. Das Kathodenpotential wurde so gewählt, dass das EPR-Signal optimal zu beobachten war. - Die Thioamide wurden nach üblichen Methoden dargestellt; alle Verbindungen zeigten der Formel entsprechende Analysenwerte.

Wir danken den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, für die Überlassung von p-tert.-Butylbenzoesäure.

Literatur

- (1) Ph.H. Rieger u. G.K. Fraenkel; J. Chem. Phys. 37, 2795 (1962).
- (2) Ph.H. Rieger, I. Bernal, W.H. Reinmuth und G.K. Fraenkel; J.Amer.Chem.Soc. 85, 683 (1963).
- (3) A.H. Maki u. D.H. Geske; J.Amer.Chem.Soc. 83, 1852 (1961).
- (4) M. Hirayama; Bull.Chem.Soc. Japan 40, 1822 (1967).
- (5) R.E. Sioda u. W.S. Koski; J.Amer.Chem.Soc. 89, 475 (1967)
- (6) M. Hirayama; Bull.Chem.Soc. Japan 40, 1557 (1967).
- (7) S.F. Nelsen; J.Amer.Chem.Soc. 89, 5256 (1967).
- (8) Ph.H. Rieger u. G.K. Fraenkel; J.Chem.Phys. 37, 2811 (1962).
- (9) E.G. Janzen u. C.M. Du Bose jr.; J.Phys.Chem. 70, 3372 (1966).
- (10) H.C. Heller; J.Amer.Chem.Soc. 89, 4288 (1967).
- (11) K.G. Stone; J.Amer.Chem.Soc. 69, 1832 (1947).
- (12) H. Lund; Coll.Czech.Chem.Comm. 25, 3313 (1960).
- (13) R. Mayer, S. Scheithauer u. D. Kunz; Chem.Ber. 99, 1393 (1966).
- (14) P. Rosmus, D. Kunz u. R. Mayer; Z.Analyt.Chem. 231, 360 (1967).