

EPR-UNTERSUCHUNGEN AN CARBONSÄUREESTERN—III. THIOOXALSÄUREESTER-RADIKALANIONEN

J. VOSS*, K. THIMM und L. KISTENBRÜGGER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Germany

(Received in Germany 8 March 1976; Received in the UK for publication 3 August 1976)

Zusammenfassung—Die polarographische und cyclovoltammetrische Untersuchung der Thiooxalsäureester 1–6 zeigt, dass diese reversibel zu Radikalanionen reduzierbar sind. Dementsprechend liefern sie nach *in-situ*-Elektroreduktion EPR-Spektren, aus denen sich unter Zuhilfenahme der Elektronenspektren Rückschlüsse auf die Spindichteverteilung ziehen lassen. Dabei zeigt sich, dass ρ^{\bullet} am Sauerstoff der Oxoester höher ist als am Schwefel der entsprechenden Thionester.

Abstract—Polarographic and cyclovoltammetric investigation of the thiooxalates 1–6 shows that they are reversibly reduced to the corresponding radical anions. Accordingly, EPR spectra are obtained after *in-situ* electroreduction. Taking also the electronic spectra into consideration, conclusions about the spin density distribution can be drawn. It is shown that ρ^{\bullet} is higher at the oxygen atoms of oxoesters than at the sulfur atoms of the corresponding thiono esters.

EINLEITUNG

Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel führt bei Benzoessäureestern¹ und Oxalsäureamiden^{2,3} zu einer beträchtlichen Stabilisierung der betreffenden Radikalanionen. Das kommt in einer Erniedrigung der elektrochemischen Reduktionspotentiale^{1,4} zum Ausdruck, die in den Verbindungen mit Thiocarbonylgruppe besonders ausgeprägt ist und äussert sich auch insofern, als die schwefelhaltigen Radikalanionen häufig leichter EPR-spektroskopisch nachweisbar sind als ihre schwefelfreien Stammverbindungen,^{2,4} was auf eine höhere Lebensdauer hinweist. Wir führen dies darauf zurück, dass der Schwefel als Element der 2. Reihe des Periodensystems eine geringere Neigung zur Ausbildung von Doppelbindungen zeigt.—Im folgenden schildern wir Ergebnisse, die an den Radikalanionen von Estern der Thiooxalsäure gewonnen wurden. Diesen Verbindungen haben wir uns zugewendet, weil das mit vier Sauerstoffatomen versehene Molekülgerüst der Oxalsäure besonders gute Möglichkeiten bietet, systematisch den Effekt des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel zu studieren.

Elektrochemische und UV-spektroskopische Untersuchungen

Tabelle 1 enthält die elektroanalytischen Daten der verschiedenen Thiooxalsäureester. Alle polarographischen und cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten in wasserfreiem Acetonitril mit Tetrapropylammoniumperchlorat als Leitsalz. Potentialangaben beziehen sich auf die Silber/Silbernitrat - Referenzelektrode in Acetonitril.

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, sind die Thiooxalsäurediäthylester 2–6 durch eine Reduktions-

*Hierbei ist zu beachten, dass die 1. c.¹ angegebenen Werte sich auf die Ag/AgJ-Referenzelektrode in DMF⁶ beziehen. Diese weist eine Potentialdifferenz von -0.890 V gegenüber der Ag/AgNO₃-Elektrode in Acetonitril auf, die wir jetzt verwenden, weil sie genauere und reproduzierbarere Ergebnisse liefert. Der angegebene Unterschied von 430 mV zwischen den Benzoe- und Oxalsäureabkömmlingen entspricht den neu von uns vermessenen Halbstufenpotentialen.

stufe gekennzeichnet, die wir aufgrund der Beträge $RT/n\alpha F$ auf einen Einelektronenübergang zurückführen. In den Cyclovoltamogrammen (vgl. Abb. 1) beobachtet man in allen Fällen einen anodischen Peak, der darauf hinweist, dass der dazugehörige elektrochemische Vorgang reversibel ist. Wie allerdings die i_p/i_{pc} -Werte zeigen (vgl. Tabelle 1), ist die Tendenz zu Folgereaktionen und damit die Lebensdauer der verschiedenen Radikalanionen recht unterschiedlich. Die EPR-Messungen bestätigen, dass dennoch alle Verbindungen 1–6 zu Radikalanionen mit messbarer Lebensdauer reduziert werden.

Bei stärker negativen Potentialen tritt meist eine weitere Stufe auf, die wir einer total irreversiblen Weiterreduktion des Radikalanions zuschreiben, was einerseits aus den $RT/n\alpha F$ -Werten > 56 mV für die Polarogramme und andererseits aus dem Fehlen eines anodischen Peaks in den Cyclovoltamogrammen hervorgeht (vgl. Tabelle 1). Über die gebildeten Produkte können wir bisher keine Angaben machen; wir vermuten aber, dass sich zunächst das Dianion bildet, indem auf das Radikalanion ein weiteres Elektron übertragen wird. Das Dianion erleidet dann sehr schnelle chemische Folgereaktionen.

Die $E_{1/2}$ -Werte der ersten Stufe bestätigen die eingangs geschilderte allgemeine Erfahrung, dass die Einführung von Schwefel in funktionelle Carbonsäurederivate die Bildung der Radikalanionen sehr begünstigt. Ein Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Halbstufenpotentiale mit denen der Thiobenzoessäureester¹ zeigt, dass die Oxalester und ihre Thioanaloge wesentlich leichter reduzierbar sind: Der Unterschied in den Reduktionspotentialen beträgt jeweils 430 mV.† Die Äthoxycarbonylgruppe bewirkt demnach als Substituent an einer (Thio-) Estergruppe eine deutlich ausgeprägte Erleichterung der Einelektronenreduktion gegenüber dem Phenylrest. Dieser Effekt pflanzt sich auch über einen Benzolring hinweg fort: Der Unterschied zwischen 1–6 und ihren Phenylogen, den entsprechenden Terephthalsäurederivaten, ist gering.⁵

Besonders stark wirkt sich auch in der Oxalesterreihe Thiocarbonylschwefel aus, wie der Vergleich von 1 mit 4 und vor allem 5 sowie von 2 mit 6 zeigt. Überraschender-

Tabelle 1. Polarographische und cyclovoltammetrische Messergebnisse.

Verbindung	Nr.	$E_{1/2}$ (V)	$\frac{RT}{n\alpha F}$ (mV)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$
$C_2H_5O-CO-CO-OC_2H_5$	1	-2.16	56	0.45
$C_2H_5O-CO-CO-SC_2H_5$	2	-1.85	48	0.44
		-2.61	90	--
$C_2H_5S-CO-CO-SC_2H_5$	3	-1.49	57	0.83
		-2.24	180	--
$C_2H_5C-CO-CS-OC_2H_5$	4	-1.50	50	0.62
		-2.05	70	--
$C_2H_5C-CO-CS-OC_2H_5$	5	-1.13	56	1.05
		-1.66	40	--
		-2.48	90	--
$C_2H_5C-CO-CS-SC_2H_5$	6	-1.21	68	0.89

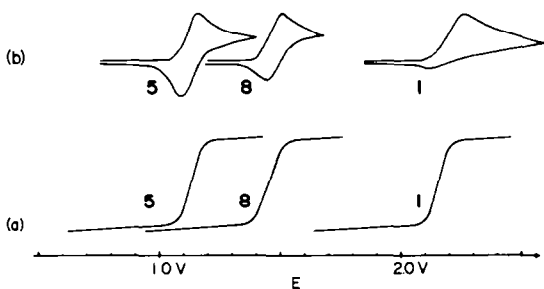


Abb. 1. Polarogramme (a) und Cyclovoltamogramme (b) von Oxalsäurediäthylester (1), -bisthiondiäthylester (5) und -bisthioldibenzylester (8) für den ersten Elektronenübergang.

Tabelle 2. Elektronenanregungsenergien der Thiooxalsäureester (in Isooctan).

Verbindung	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande		$\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande	
	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lg \epsilon$	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lg \epsilon$
(1) ^a	39100	1.87	43500	
2	30300	1.70	36600	3.83
3 ^b	25600	1.66	35700	3.82
	26900	1.72		
4	25100	1.21	39500	3.68
5	19000	0.68	39200	3.95
	25500	2.25		
6	19600	1.10	31300	3.81

a) Angaben von H. J. Maria und S.P. McGlynn⁷ für Oxalsäuredimethylester

b) Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Bisthiolesters 2 ist zu einer Doppelbande aufgespalten. 3 weist zusätzlich eine extrem schwache Absorption bei $\tilde{\nu} = 23500 \text{ cm}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 0.09$) auf (vgl. Text und Abb. 2).

Im übrigen zeigt sich bei 1–6 dasselbe Bild wie in der Benzoesäurereihe:¹ Die bathochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nimmt beim Übergang vom Ester zum Thiol-, Thion- und Dithioester stetig zu.

Im UV-Spektrum von 3 und anderen Oxalsäure-bisthiolester⁹ erkennt man bei $\tilde{\nu}_{\max} \approx 24000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\max} \approx 425 \text{ nm}$) eine sehr intensitätsschwache Bande ($\epsilon \approx 1$, vgl. Abb. 2), die wir einem Singulett-Triplett-Übergang zuordnen.⁷—Eine MO-theoretische Berechnung der Anregungsenergien ist schwierig, da das einfache HMO-Modell für das komplizierte Oxalat-Bindungsgerüst unangemessen ist und anspruchsvollere Verfahren^{7,10} daran scheitern, dass keine geeigneten Parameter für die verschiedenen Schwefelatome zur

weise wird das Halbstufenpotential aber auch beim Übergang zu den Thiolverbindungen (1→2→3 und 4→6) erheblich gesenkt. Speziell der Oxalsäure-bis-thiolester 3 besitzt offenbar ein sehr niedrig liegendes, unbesetztes π^* -Orbital.

Dies gibt sich auch in seinem UV-Spektrum zu erkennen, das eine gegenüber 1 bathochrom verschobene $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande aufweist (vgl. Tabelle 2).

Die relativ intensive, langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Bande verleiht dieser Substanz ihre gelbe Farbe. Sowohl hinsichtlich der Elektroreduktion ($E_{1/2}$) als auch des UV-Spektrums ($\tilde{\nu}_{\max}$) erweist sich der Effekt zweier benachbarter Thiolester-gruppierungen in 3 als fast ebenso wirksam wie der einer Thiocarbonylgruppe in 4.—Auch die Nachbarschaft zweier Thiocarbonylgruppen in 5 führt zu einer ausgeprägten Veränderung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande: Die normale Thionoxalester-Absorption tritt wie bei 4 bei etwa 25000 cm^{-1} auf, jedoch ist der Extinktionskoeffizient wesentlich höher, wie man es für ungekoppelte Chromophore erwartet. Daneben beobachteten wir aber eine deutlich ausgeprägte Schulter geringerer Intensität bei 19000 cm^{-1} (vgl. Tabelle 2 und Abb. 3), die wir dem Übergang eines n-Elektrons in das niedrigste π^* -Orbital der konjugierten CS-CS-Gruppierung zuordnen. K. Hartke und H. Hoppe, die 5 zuerst dargestellt haben, erwähnen diese Absorption nicht und führen die braune Farbe der Verbindung allein auf die 398 nm ($= 25100 \text{ cm}^{-1}$)-Bande zurück.⁸

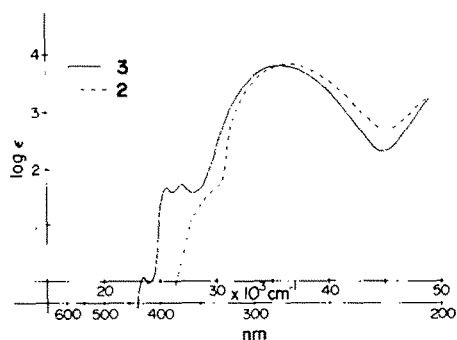


Abb. 2. Elektronenspektren von Oxalsäure-mono- (2) und -bis-thiol-diäthylester (3) in Isooctan.

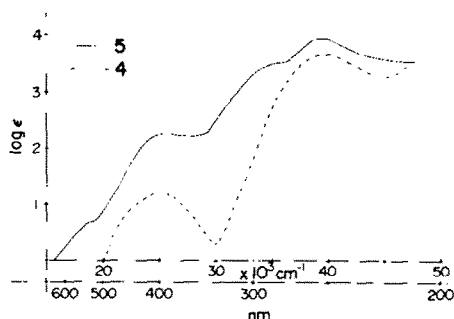


Abb. 3. Elektronenspektren von Oxalsäure-mono- (4) und -bis-thion-diäthylester (5) in Isooctan.

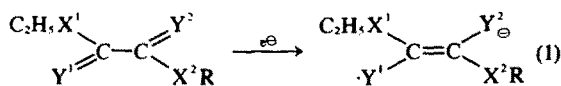
Verfügung stehen. Auch eine Bestimmung der UV-Maxima nach dem empirischen System von Fabian und Mitarbeitern¹¹ liefert für Thiooxalate schlechte Übereinstimmung mit den Messwerten, wenn das *loc. cit.*¹¹ angegebene Inkrement für eine Estergruppe verwendet wird. Man muss sich daher vorerst mit einer halbquantitativen, vergleichenden Betrachtung zufrieden geben.

EPR-Spektren der Thiooxalsäureäthylester

Die in Tabelle 3 aufgeführten Ester können durch *in-situ*-Elektrolyse zu Radikalanionen (Heterosemidionen bzw. -thionen) reduziert werden (Gl. (1)) Statt des Diäthylesters 6 verwendeten wir bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung Dithiooxalsäure-O-

Tabelle 3. HFS-Kopplungskonstanten bei Thiooxalsäureester-Radikalanionen.

Verbindung	Kopplungskonstanten [mT]
1	$a_{\text{OCH}_2}^{\text{H}} = 0.134$ (4H)
2	$a_{\text{CCH}_2}^{\text{H}} = 0.126$ (2H) $a_{\text{SCH}_2}^{\text{H}} = 0.052$ (2H)
3	$a_{\text{SCH}_2}^{\text{H}} = 0.053$ (4H)
4	$a_{\text{OCH}_2}^{\text{H}} = 0.110$ (2H) $a_{\text{OCH}_2}^{\text{H}} = 0.161$ (2H)
5	$a_{\text{OCH}_2}^{\text{H}} = 0.175$ (4H)
7	$a_{\text{OCH}_2}^{\text{H}} = 0.088$ (2H) $a_{\text{SCH}_3}^{\text{H}} = 0.176$ (3H)



1-6: X, Y = O, S; R = C₂H₅, (vgl. Tabelle 1)

7: X¹ = Y¹ = O; X² = Y² = S; R = CH₃

äthyl-S-methylester (7), der ein sauberes Spektrum liefert, während 6 ein zwar reproduzierbares aber nicht mit der unveränderten Molekülstruktur zu vereinbarendes Spektrum aus mindestens 17 Linien ergab (Abb. 4), das wir auf ein Zersetzungsprodukt des Primärradikalanions zurückführen. 7 bietet gegenüber 6 auch den Vorteil, dass aufgrund der verschiedenen Multiplizitäten und relativen Linienintensitäten der OCH₂- und SCH₃-Multipletts eine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den beiden verschiedenen Molekülhälften im Sinne der Tabelle 3 möglich ist. Bei 1, 3 und 5 ist die Interpretation der Spektren wegen der Molekülsymmetrie offenkundig, und bei 2 lässt sich durch Vergleich mit 1 und 3 eine klare Entscheidung treffen; dies gilt auch für 4 (Vergleich mit 1 und 5). Wenn auch genaue, absolute Werte für die Spindichteverteilung in den verschiedenen Radikalanionen aus den Alkylprotonenkopplungskonstanten nicht ermittelt werden können, da diese über die entscheidenden C- und Y-Atome (Gl. (1)) keine Information liefern, so kann doch durch Vergleich der gemessenen Daten folgendes festgestellt werden. Ersatz

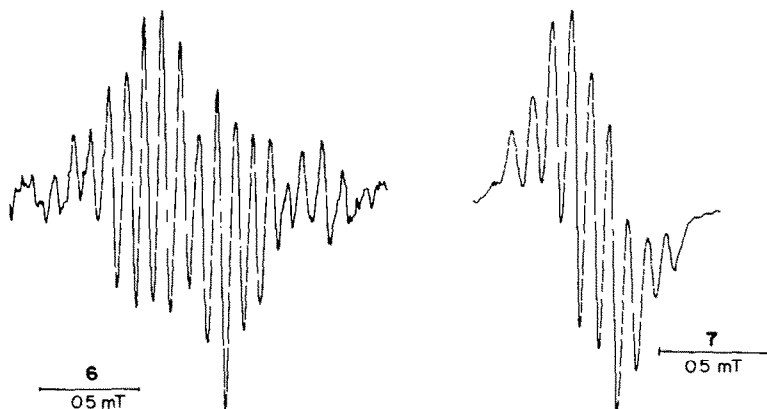


Abb. 4. EPR-Spektren der Radikalanionen von 6 und 7.

einer C=O- durch eine C=S-Gruppe führt zu einer Erhöhung der Kopplungskonstanten der Alkylprotonen, d.h., einer Vergrößerung der Spindichte in der Seitenkette; Ersatz der OR- durch die SR-Gruppe ergibt dagegen kleinere ¹H-Aufspaltungen (Spindichten in der Seitenkette).

Dieses entspricht den Erfahrungen, die wir in der Benzoe-¹ und Benzoldicarbonylsäurereihe⁵ gemacht haben.

Auch der systematische Anstieg der g-Werte in der Reihe Ester - Thioester - Thionester - Dithioester (vgl. Tabelle 4) ist mit bekannten Ergebnissen in Einklang^{1,5} und lässt auf eine beträchtliche Spin-Bahn-Kopplung des ungepaarten Elektrons (Schweratomeffekt) besonders in den Thiocarbonylverbindungen schliessen. Die g-Werte der symmetrischen Vertreter 1, 3 und 5 bieten einen Ansatzpunkt zur Ermittlung der Spindichten an den doppelt gebundenen Heteroatomen Y und zwar können sie wie in der Dithiooxamidreihe² und unter den gleichen restriktiven Voraussetzungen (ebenes Molekülgerüst mit axialsymmetrischem g-Tensor, langwelliger n→π*-Übergang, keine anderen Atome mit grossen Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und hohen Spindichten) nach Gl. (2) näherungsweise berechnet werden,^{1,2} wobei als Anregungsenergie ΔE_{n→π*} die um 10% erniedrigten Werte für die diamagnetischen Stammverbindungen statt der schwer messbaren der Radikalanionen verwendbar sind.²

$$\rho_Y^\pi \approx \frac{3\Delta E_{n\rightarrow\pi^*}}{4\zeta_Y} \times (g - 2.0023) \quad (2)$$

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse. Wie man sieht, ist die Spindichte am Thiocarbonylschwefel von 5 niedriger als am Carbonylsauerstoff von 1 und 3, was auch bei Oxamiden und Benzoesäureestern zu beobachten ist (vgl. Tabelle 4). Dementsprechend muss man annehmen, dass am Thiocarbonylkohlenstoff eine höhere Spindichte herrscht als am Carbonylkohlenstoff, und damit wird es verständlich, dass auch in den Alkoxyseitenketten eine höhere Spindichte induziert wird, die zur Erhöhung der Protonenkopplungskonstanten bei Thionestern führt (s.o.).—Im Thiobenzophenon-Radikalanion erhielt H. C. Heller experimentell (aus den g-Werten) etwa die gleiche Spindichte am Schwefel (0.20) wie am Sauerstoff des Benzophenonketyls (0.15–0.25),¹² was er durch MO-

Tabelle 4. g-Werte und daraus errechnete (Gl. (2)) Spindichten ρ_Y^π in den Radikalanionen der Thiooxalsäureester und einiger Vergleichsverbindungen.^{1,2}

Verbindung		g-Wert	ρ_Y^π
(C ₂ H ₅ O-CO) ₂	1	2.0045	0.38
(C ₂ H ₅ S-CO) ₂	3	2.00580	0.41
(C ₂ H ₅ O-CS) ₂	5	2.01012	0.26
[(CH ₃) ₂ N-CO] ₂		2.0043	0.43
[(CH ₃) ₂ N-CS] ₂		2.0080	0.30
(CH ₃ NH-CO) ₂		2.0037	0.23
(CH ₃ NH-CS) ₂		2.0057	0.13
C ₆ H ₅ -CO-OC ₂ H ₅		2.0034	0.36
C ₆ H ₅ -CS-OC ₂ H ₅		2.0046	0.20
C ₆ H ₅ -CS-SC ₂ H ₅		2.0070	0.34

Rechnungen vom McLachlan-Typ reproduzieren konnte. L. J. Aarons und F. C. Adam dagegen haben nach der UHF-Methode von Pariser, Parr und Pople für Diarylthioketyle doppelt so hohe Spindichten am Schwefel berechnet wie für die Spindichten am Sauerstoff der entsprechenden Ketyle.¹³ Leider versuchen die Autoren nicht, ihren MO-theoretischen Werten experimentell bestimmte gegenüber zu stellen, obwohl sie die g-Werte—allerdings an Ionenpaaren mit Natrium-Gegenionen—gemessen haben und auf Hellers Arbeit¹² hinweisen. Die g-Werte der asymmetrischen Thiooxalsäureester 2 (2.00545), 4 (2.0072) und 7 (2.01048) zeigen den aufgrund des Schweratomeffekts zu erwartenden Trend; Spindichten lassen sich aber aus ihnen nicht ermitteln, weil die für die Anwendbarkeit von Gl. (2) notwendigen Voraussetzungen nicht erfüllt sind.

Radikalanionen von anderen Thiooxalsäureestern

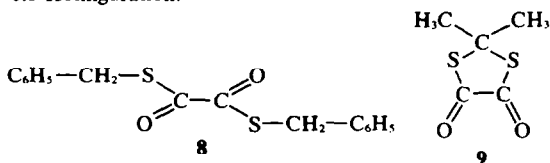
Ausser 1-7 haben wir—besonders in der Thioesterreihe—eine grössere Zahl von anderen Vertretern untersucht,^{9,14} die aber in der Regel bezüglich ihrer EPR-Spektren keine Besonderheiten aufweisen. Lediglich die folgenden Aspekte verdienen, hervorgehoben zu werden.

Bei Variation der Alkylthioester beobachtet man die übliche Verringerung der Protonenkopplungskonstanten mit zunehmender Verzweigung, jedoch tritt, anders als bei Estern^{15,16} und Thioamiden,² der grösste Sprung beim Übergang vom Methyl- (a_{SCH₃}^H = 0.108 mT) zu n-Alkylresten (a_{SCH₂R}^H = 0.056 mT) auf, während die Methinprotonen der sec-Alkylreste nur wenig kleinere Kopplungskonstanten zeigen (a_{SCH₂R}^H = 0.036 mT). Eine Korrelation mit dem Diederwinkel- zwischen der z-Achse des π-Orbitals und der Richtung der C-H-Bindung nach a_{SCH}^H = B × ρ^π × cos²⁻¹³ ist in diesem Fall nicht möglich. Man erkennt aber die Tendenz der Reste, bei zunehmender Alkylierung des α-C-Atoms eine Konformation mit möglichst wenig sterischer Hinderung (grosser Winkel-, kleine Kopplungskonstante a_{SCH}^H) einzunehmen.

Auffallend ist der Befund, dass Oxalsäure-bis-thiolbenzylester (8) im Gegensatz zum Oxalsäure-monothiolbenzylester sowie anderen Benzylestern^{15,16} und Oxalsäuredibenzylamid,¹⁷ deren Radikalanionen nicht nachgewiesen werden können, ein stabiles Radikalanion (reversible Einelektronstufe bei E_{1/2} = -1.45 V; RT/nαF = 74 mV; i_p/i_{pc} = 0.71) und ein einwandfreies EPR-Spektrum liefert (a_{SCH₂}^H = 0.060 mT; g = 2.00583).

Auch Oxalsäure-mono- und -bis-thiolarylester ergeben Radikalanionen. Ihre EPR-Spektren zeigen keine Hyperfeinstrukturaufspaltung für die Arylprotonen, da offenbar die Spindichte im aromatischen Ring zu klein ist. Die g-Werte der Bis-arylthioester (2.00559 ± 0.00007 für 11 Vertreter) sind geringfügig aber signifikant kleiner als die der Bis-alkylthioester (2.00581 ± 0.00004 für 10 Vertreter).

Im Gegensatz zu allen bisher behandelten Verbindungen, die ausnahmslos in der trans-Konfiguration (vgl. Gl. (1)) vorliegen,¹⁸ ist 2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-dion - (4,5) (9) ein Oxalsäurethioester mit erzwungener cis-Konfiguration.



Auch **9** lässt sich reversibel ($E_{1/2} = -1.44$ V; $RT/n\alpha F = 59$ mV; $i_{pa}/i_{pc} = 0.73$) zu einem Radikalanion reduzieren. Sein g -Wert liegt mit 2.00695 um 0.00114 Einheiten höher als der Mittelwert, der bei den offenkettigen *trans*-Bisalkylthioleestern gefunden wird. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Russel und Mitarbeitern,¹⁹ die bei den geometrischen Isomeren der Dialkylsemidione in den meisten Fällen für die *cis*-Form einen geringfügig erniedrigten g -Wert gefunden haben ($g_{cis} \approx g_{trans} - 0.00006$). Möglicherweise tritt in **9** wegen der Ringspannung eine anomale Spindichteerteilung auf. Hierfür würde auch die Tatsache sprechen, dass wir eine HFS-Aufspaltung von $a_{CH_3}^H = 0.020$ mT feststellen konnten (vgl. Abb. 5), während γ -ständige Protonen z. B. bei **3** und anderen Thiooxalsäureestern sonst nicht zu messbaren Aufspaltungen Anlass geben.

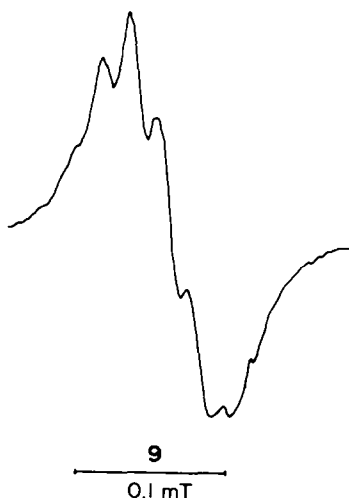


Abb. 5. EPR-Spektrum des Radikalanions von **9**.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der untersuchten Verbindungen

Alle Oxalsäure-mono- und -bis-thiolester sowie **3**, **5**, **6** und **7** erhielten wir in der *loc. cit.*¹⁸ angegebenen Weise; **4** nach *loc. cit.*⁷ und **9** nach *loc. cit.*²⁰.

Messungen

Die elektroanalytischen Messungen wurden mit einer Gerätekombination, bestehend aus dem Potentiostat Wenking 68 TA1, dem Funktionsgenerator Wenking VSG 72 und dem Potentialmessgerät Wenking PPT 70, alle von der Firma Bank-Elektronik, Göttingen, sowie dem XY-Schreiber Kontron 2000 und dem Polarographiestand E 354 der Firma Metrohm, durchgeführt. Bei der Polarographie diente die Quecksilbertropfelektrode EA 853, bei der Cyclovoltmetrie die Hängende-Quecksilbertropfelektrode E 410/E 842-120, beide von der Firma Metrohm, als Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode wurde in der ungeteilten Zelle ein Platinblech verwendet. Die $Ag/0.1$ m $AgNO_3$ in Acetonitril Referenzelektrode²¹ war über einen mit dem Leitelektrolyten gefüllten Stromschlüssel mit der Zelle verbunden. Das Potential dieser Elektrode beträgt gegenüber der gesättigten Kalomelektrode +337 mV.²² Der Leitelektrolyt bestand aus einer 0.2 m Lösung von Tetra-n-propylammoniumperchlorat in wasserfreiem Acetonitril. Die Depolarisatorkonzentration betrug etwa 5×10^{-3} m.

Die Reduktionspotentiale wurden mit einer Genauigkeit von ± 10 mV ermittelt. Der Quotient $RT/n\alpha F$ ergab sich als Differenz zwischen $E_{3/4}$ und $E_{1/4}$.²³ Das Verhältnis der Peakströme i_{pa}/i_{pc} wurde nach R. S. Nicholson bestimmt²⁴; die Sweepgeschwindigkeit für die Aufnahme der Cyclovoltamogramme betrug 0.5 V/s.

Für die Aufnahme der UV-Spektren diente das Gerät PQM 2 der Firma Leitz, Wetzlar. Die Konzentrationen betragen 10^{-2} bis 10^{-4} m in Isooctan (Uvasol, Merck). Es wurde punktweise im Abstand von 1 bis max. 5 nm in 1 cm Quarzküvetten gemessen.

Die Erzeugung der Radikalanionen durch *in-situ*-Elektroreduktion geschah in der früher von uns beschriebenen Weise.²⁵ Ihre EPR-Spektren wurden mit dem Spektrometer ER 420s der Firma Bruker Physik A. G., Forchheim, im X-Band (9.5 GHz) bei einer Modulationsfrequenz von 100 kHz aufgenommen. Das Gerät erlaubte eine absolute Magnetfeld- (Kernresonanzsonde) und Mikrowellenfrequenzmessung (Autohet Counter 350 C der Firma EIP Inc., Santa Clara, California), so dass g -Werte nach Eichung mit dem Perylen-Radikalkation ($g = 2.002564^{26,27}$) direkt mit einer Genauigkeit von ± 0.00001 ermittelt werden konnten.—Bei der Vermessung von **1** und **4** standen diese Messgeräte nicht zur Verfügung; ihre g -Werte wurden indirekt bestimmt (Doppelresonator, Zweikanalschreiber²⁵) und sind mit grösseren Fehlern (± 0.0001) behaftet.

Danksagung—Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms Angewandte Elektrochemie (Az Vo 180/4 und Vo 180/7) sehr grosszügig unterstützt, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen. Ebenso gilt unser Dank dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

LITERATUR

- ¹H. Mitt. J. Voss und K. Schlapkohl, *Tetrahedron* **31**, 2982 (1975).
- ²J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.* **1220** (1974).
- ³J. Voss, *Ibid.* **1231** (1974).
- ⁴L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti und G. Placucci, *J. Chem. Soc. B* **162** (1971).
- ⁵K. Schlapkohl, Dissertation, Univ. Hamburg (1974).
- ⁶L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2. Aufl., S. 58f. Interscience, New York (1965).
- ⁷H. J. Maria und S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 177 (1972).
- ⁸K. Hartke und H. Hoppe, *Chem. Ber.* **107**, 3121 (1974).
- ⁹K. Thimm, Diplomarbeit, Univ. Hamburg (1972).
- ¹⁰R. D. Brown und R. D. Harcourt, *Aust. J. Chem.* **16**, 737 (1963).
- ¹¹F. Fabian, H. Viola und R. Mayer, *Tetrahedron* **23**, 4323 (1967).
- ¹²H. C. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4288 (1967).
- ¹³L. J. Aarons und F. C. Adam, *Canad. J. Chem.* **50**, 1390 (1972).
- ¹⁴K. Thimm, Dissertation, Univ. Hamburg (1975).
- ¹⁵J. Voss, *Tetrahedron* **27**, 3753 (1971).
- ¹⁶J. Voss, L. Kistenbrügger und F. Bruhn, *unveröffentlichte Versuche*.
- ¹⁷J. Voss, *Tetrahedron* **28**, 2627 (1972).
- ¹⁸P. Stäglich, K. Thimm und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.* **671** (1974).
- ¹⁹G. A. Russell, D. F. Lawson, H. L. Malkus, R. D. Stephens, G. R. Underwood, T. Takano und V. Malatesta, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5830 (1974).
- ²⁰J. Jentsch, J. Fabian und R. Mayer, *Chem. Ber.* **95**, 1764 (1962).
- ²¹V. A. Pleskov, *Zh. Fiz. Khim.* **22**, 351 (1948); *C.A.* **42**, 6249 (1948).
- ²²R. C. Larson, R. T. Iwamoto und R. N. Adams, *Analyt. Chim. Acta* **25**, 371 (1961).
- ²³A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper & Row, New York, S. 38 (1972).
- ²⁴R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **38**, 1406 (1966).
- ²⁵J. Voss und W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 1 (1970).
- ²⁶B. G. Segal, M. Kaplan und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **43**, 4191 (1965).
- ²⁷R. D. Allendoerfer, *Ibid.* **55**, 3615 (1971).