

EPR-UNTERSUCHUNGEN AN CARBONSÄUREESTERN—II RAKIDALANIONEN DER THION- UND DITHIOBENZOEESÄUREESTER¹

J. VOSS* und K. SCHLAPKOHL

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Germany

(Received in Germany 26 February 1975; Received in the UK for publication 7 July 1975)

Zusammenfassung—Thion- (2) und Dithiobenzoesäureester (3) sowie ihre kernsubstituierten Derivate 4 und 5 lassen sich durch in situ-Elektroreduktion in Radikalanionen überführen.—Die EPR-Spektren von 2–5 werden aufgenommen. Aus den Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten und g-Werten sowie polarographischen Halbstufenpotentialen werden Rückschlüsse über die Spindichtevertellung im aromatischen Ring und in der funktionellen Gruppe gezogen, wobei insbesondere die Wirkung von *ortho*-Substituenten (Verdrillung der Molekülhälften) untersucht wird.—Die Ergebnisse stimmen befriedigend mit MO-Rechnungen vom McLachlan-Typ überein.

Aus der Abstufung der Alkylkopplungskonstanten ($a_{CH_3}^H > a_{CH_2R}^H > a_{CH_2R_2}^H$) kann geschlossen werden, dass die Alkylreste eine Konformation mit minimaler sterischer Behinderung der Thiocarbonylgruppe einnehmen.

Abstract—Alkyl thione (2) and dithiobenzoates (3) as well as their aryl substituted derivatives 4 and 5 may be converted into radical anions by in situ electroreduction.—The EPR spectra of 2–5 are measured. Conclusions about the spin density distribution within the aromatic ring and the functional group are drawn from the hyperfine structure coupling constants, g-values and polarographic half wave potentials, whereby the effect of *ortho* substituents (twisting of the two halves of the molecule) is especially considered.—The results agree sufficiently with MO calculations of the McLachlan type.

Inspection of the alkyl coupling constants ($a_{CH_3}^H > a_{CH_2R}^H > a_{CH_2R_2}^H$) shows that the alkyl groups exhibit conformations of minimum steric hindrance of the thiocarbonyl group.

EINLEITUNG

Über die Erzeugung und EPR-spektroskopische Untersuchung einiger Benzoesäurealkylester-Radikalanionen (1) hat 1967 M. Hirayama berichtet.² Wir haben uns eingehend mit den Radikalanionen von Thion- (2) und Dithiobenzoesäureestern (3) sowie deren kernsubstituierten Derivaten 4–5 befasst, um festzustellen, wie sich der Austausch von Sauerstoff in 1 gegen Schwefel auf die Eigenschaften und insbesondere auf die Spindichtevertellung auswirkt.

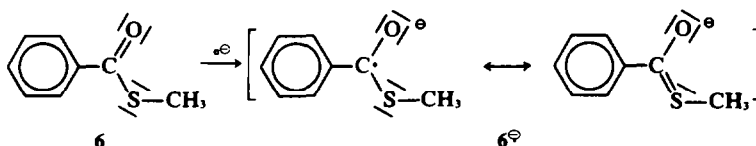
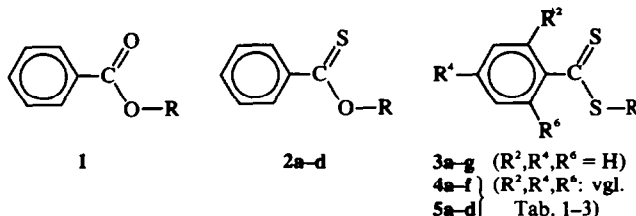
Polarographie

Thion- und Dithioester ergeben bei der polarographischen Reduktion in wasserfreiem Dimethylformamid gut ausgebildete Stufen, die nach dem Kriterium von Tomeš³ ($E_{3/4} - E_{1/4} = 0.055$ V) auf Einelektronenübergänge, d.h., die Bildung der Radikalanionen, zurückzuführen sind. Tabelle 1 zeigt, dass die Reduzierbarkeit in aprotischem Milieu in der Reihe: Ester < Thiolester < Thionester < Dithioester zunimmt, was von R. Mayer und Mitarbeitern⁴ auch für wässrige Systeme gefunden wurde.

Die Erniedrigung des Halbstufenpotentials beim Übergang von 1 nach 2 und 3 führen wir auf die im Vergleich zum Sauerstoff geringere Neigung des Schwefels, Doppelbindungen auszubilden, zurück. Da durch die Reduktion zum Radikalanion die Doppelbindung aufgehoben wird, ist dieser Prozess bei den Thiocarbonylverbindungen begünstigt.—Auch der Thiolester 6 wird leichter reduziert als sein Analogon 1 (vgl. Tabelle 1). Eine Ursache hierfür sehen wir in der Möglichkeit des Schwefels, sein Oktett aufzuweiten, woraus eine zusätzliche Mesomeriestabilisierung des Radikalanions 6[•] gegen- über 1[•] resultieren könnte.

Die Halbstufenpotentiale der 4-substituierten Dithioester 4a–f lassen sich erwartungsgemäss gut mit Hammettschen Substituentenkonstanten korrelieren (vgl. Abb. 1).

Die Reduzierbarkeit wird herabgesetzt, wenn die *ortho*-Protonen im Dithiobenzoat durch Methylgruppen substituiert werden. Die hierdurch bedingte Verdrillung des Benzolrings verkürzt das π -Elektronensystem und erschwert die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons.—Elektronische Effekte der Methylgruppen



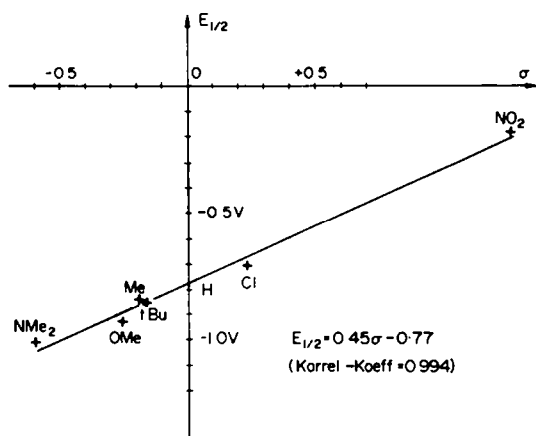


Abb. 1. Korrelation zwischen Hammettschen Substituentenkonstanten und Halbstufenpotentialen 4-substituierter Dithiobenzoensäuremethylester (die Substituenten sind im Diagramm angegeben).

Tabelle 1. Polarographische Halbstufenpotentiale für die Einelektronenreduktion von Thiobenzoensäureestern

Verbindung	Nr.	$E_{1/2}$ [V] ^a
$C_6H_5-CO-OCH_3$	1	-1,86
$C_6H_5-CO-SCH_3$	6	-1,49
$C_6H_5-CS-OCH_3$	2a	-1,09
$C_6H_5-CS-SCH_3$	3a	-0,80
$4-O_2N-C_6H_4-CS-SCH_3$	4a	-0,18 ^b
$4-Cl-C_6H_4-CS-SCH_3$	4b	-0,70
$4-(CH_3)_2C-C_6H_4-CS-SCH_3$	4c	-0,83
$4-CH_3-C_6H_4-CS-SCH_3$	4d	-0,85
$4-CH_3O-C_6H_4-CS-SCH_3$	4e	-0,92
$4-(CH_3)_2N-C_6H_4-CS-SCH_3$	4f	-1,00
$2-CH_3-C_6H_4-CS-SC_2H_5$	5a	-0,97
$2,6-(CH_3)_2-C_6H_3-CS-SCH_3$	5b	-1,08
$2,4,6-(CH_3)_3-C_6H_2-CS-SCH_3$	5c	-1,11

^a gemessen in Dimethylformamid mit Tetrapropylammoniumjodid als Leitsalz gegen eine interne Silber-Referenzelektrode.

^b eine zweite Stufe beobachtet man bei -0,50 V.

können als Ursache für den Anstieg von $E_{1/2}$ durch Vergleich von 5a-c mit der 4-Methylverbindung 4d ausgeschlossen werden.

EPR-Spektren der Thionbenzoensäureester-Radikalanionen ($2^\ominus$)

In situ-Elektrolyse⁵ von 2a-d liefert glatt die auffallend gefärbten (vgl. Tabelle 2) Radikalanionen. Diese ergeben EPR-Spektren mit Linienbreiten um 0,04 mT. Abb. 2 zeigt ein Beispiel.

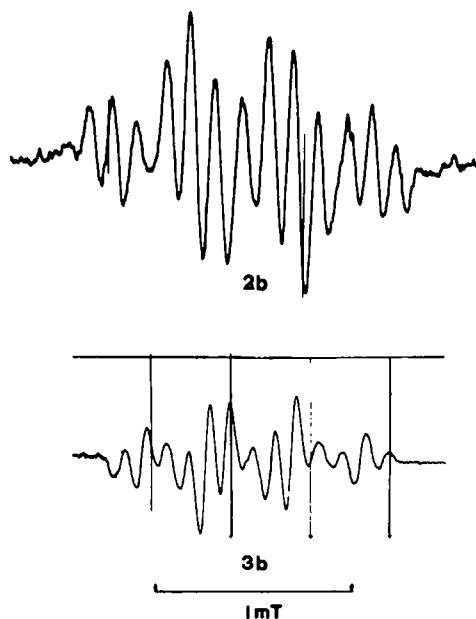


Abb. 2. EPR-Spektren der Radikalanionen von Thion- (2b, oben) und Dithiobenzoensäureäthylester (3b, unten).

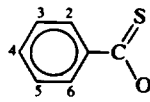
Ihre Hyperfeinstruktur kann in der in Tabelle 2 angegebenen Weise auf jeweils ein einzelnes, ein Paar und einen Satz von zwei (2c, d), vier (2b) oder fünf (2a) Protonen zurückgeführt werden. Die Zuordnung treffen wir aufgrund unserer MO-Rechnungen und der allgemeinen Erfahrung bei Radikalanionen elektronegativ substituierter Aromaten.⁶

Die 2- und 6- sowie die 3- und 5-Stellung sind offensichtlich magnetisch äquivalent wie bei den Estern $1^\ominus$.² Eine zufällige Entartung, wie Hirayama sie für die nach seiner Meinung koplanar gebauten Radikalanionen von 1 vorschlägt,² meinen wir jedoch ausschließen zu können, da Thionschwefel und Alkoxy-sauerstoff bei $2^\ominus$ zumindest auf die *ortho*-Positionen einen messbar verschiedenen Einfluss ausüben müssten, wenn sie in der Ringebene liegen würden. Als Erklärung muss vielmehr eine zum Ring senkrechte Einstellung der funktionellen Gruppe oder aber rasche Rotation angenommen werden.

EPR-Spektren der Dithiobenzoensäureester-Radikalanionen ($3^\ominus$ - $5^\ominus$)

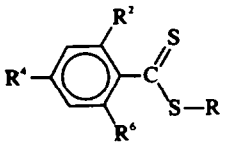
Tabelle 3 zeigt die durch interne Elektrolyse bei Raumtemperatur erzeugten Radikalanionen der Dithiobenzoensäureester (vgl. auch Abb. 2). Die mangelnde Stabilität von $3d^\ominus$ und $5d^\ominus$ führen wir darauf zurück, dass diese leicht ein mesomeriestabilisiertes Benzylradikal oder -anion abspalten und diamagnetische Folgeprodukte liefern können; ein entsprechendes Verhalten weist auch

Tabelle 2. Charakteristika der Radikalanionen von Thiobenzoensäureestern

	Nr.	Farbe ^a	Kopplungskonstanten [mT]				g-Wert
			$a_{2,6}^H$	$a_{3,5}^H$	a_4^H	a_R^H	
R = CH ₃	2a	rot	0,405	0,135	0,534	0,135	2,0046
C ₂ H ₅	2b	braunrot	0,396	0,115	0,515	0,115	2,0047
CH(CH ₃) ₂	2c	braunrot	0,400	0,122	0,530	<0,05	2,0048
C ₆ H ₅	2d	violett	0,391	0,121	0,510		2,0055

^a Die verdünnten DMF-Lösungen von 2a-d selbst sind kaum wahrnehmbar gelb gefärbt.

Tabelle 3. Charakteristika der Radiakalanionen von Dithiobenzoessäureestern

						Kopplungskonstanten [mT]				Signalbreite [mT]	g-Wert
R²	R⁴	R⁶	R	Nr.	Farbe	a _{2,6} ^H	a _{3,5} ^H	a ^H	a _R ^H		
H	H	H	CH ₃	3a	violett	0.344	0.108	0.448	0.108	1.71	2.0070
H	H	H	C ₂ H ₅	3b	braunrot	0.345	0.109	0.447		1.36	2.0071
H	H	H	nC ₃ H ₇	3c	braunrot	0.355	0.120	0.450		1.45	2.0071
H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	3d				kein Signal			
H	H	H	CH(CH ₃) ₂	3e	braunrot	0.349	0.121	0.447		1.33	2.0071
H	H	H	C(CH ₃) ₃	3f	gelb	0.32		0.36		1.10	2.0079
H	H	H	C ₆ H ₅	3g	rot	0.336	0.090	0.487		1.33	2.0071
H	NO ₂	H	CH ₃	4a		0.102	0.195	0.195 ^a	0.073	1.15	2.0082
H	Cl	H	CH ₃	4b		0.355	0.115		0.115		2.0073
H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	4c		0.347	0.105		0.105		2.0069
H	CH ₃	H	CH ₃	4d	orange	0.378	0.096	0.468 ^b	0.096	2.66	2.0069
H	OCH ₃	H	CH ₃	4e	gelb	0.388				1.7	2.0073
H	N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	4f							2.0057
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	5a	blassgelb	0.240 ^c	0.118	0.343		1.58	2.0073
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	5b	blassgelb					0.9	2.0070
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5c	blassgelb					0.8	2.0071
CH ₃	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅					kein Signal			

^a a_{NO₂}^H^b a_{CH₃}^H^c a_{CH₃}^H = a_{Hortho}^H

Oxalsäuredibenzylester auf.¹ Sehr intensitätsschwach ist das Spektrum von 3f[•], das deshalb nur zu einem kaum strukturierten Quadruplett aufgelöst werden konnte.

Die Zuordnung der Kopplungskonstanten wird durch die Veränderung der Multiplizitäten bei Kernsubstitution experimentell gestützt: Ersatz von H⁴ in 3a durch Cl⁴ (4b), (CH₃)₃C (4c) oder CH₃O (4e) lässt die grosse Aufspaltung von 0.448 mT verschwinden; Methylierung bei 4d führt dagegen zu einer Aufweitung des Spektrums um 0.95 mT, da CH₃-Gruppen eine Kopplungskonstante gleicher Grössenordnung wie direkt an den Ring gebundene Protonen aufweisen.

All Kopplungskonstanten sind kleiner als in der Thionesterreihe, während die g-Faktoren erheblich höher liegen, was auf die Anreicherung der Moleküle mit "schweren" Schwefelatomen zurückgeführt werden kann.

Auch bei den Dithiobenzoessäureester-Radikalanionen sind die 2- und 6- sowie die 3- und 5-Stellung magnetisch äquivalent. Da sich das EPR-Spektrum von 3b[•] bei Abkühlung auf -35°C nicht ändert, muss bei Annahme freier Rotation als Ursache für die Gleichheit der *ortho*- und *meta*-Proton-Kopplungskonstanten eine recht niedrige Aktivierungsschwelle vorliegen. Dies ist nicht unerwartet; z.B. kann die Anisochromie beim Benzophenonketyl erst unterhalb -105°C nachgewiesen werden.⁹—Orthogonal zum Benzolring fixierte Dithioester-Gruppierungen liegen dagegen bei 5a–c vor, in denen die *ortho*-Methylgruppen eine sterische Behinderung für die koplanare Einstellung der beiden Schwefelatome darstellen. Das zeigen ausser den polarographischen Halbstenpotentialen (vgl. oben) auch die EPR-Spektren. Die Signale der nur blassgelb gefärbten (Störung der π-

Elektronenkonjugation!) Radikalanionen sind wegen der verminderten Stabilität intensitätsschwach. Eine sehr geringe Signalbreite sowie die kaum erkennbare oder völlig fehlende Hyperfeinstruktur bei 5b[•] und 5c[•], ebenso wie die aus dem Rahmen fallenden kleinen Kopplungskonstanten von 5a[•] weisen deutlich auf die besondere Spindichteverteilung hin.

Ungewöhnliche Kopplungskonstanten (a_{NO₂}^H = 0.2 mT!) zeigt auch 4a[•]. Sein EPR-Spektrum lässt sich wie in Tabelle 3 angegeben interpretieren; auf Konsequenzen bezüglich der Spindichteverteilung wird in der Diskussion noch eingegangen.

Spindichteverteilung

Experimentelle Spinpopulationen, die wir aus den Arylprotonen-Hyperfeinstrukturaufspaltungen nach der McConnell-Gleichung¹⁰

$$a_{\mu}^H = Q \times \rho_{\mu}^{\pi} \quad Q = -2.4 \text{ mT}$$

ermittelt haben, sind in Tabelle 4 den MO-theoretisch, nach dem Näherungsverfahren von McLachlan errechneten Werten gegenübergestellt.

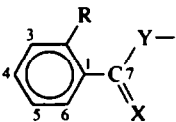
In der Reihenfolge: Ester > Thionester > Dithioester beobachtet man einen starken Abfall der Gesamtspindichte $\sum \rho_{\mu}^{\pi}$ im Ring. Das bedeutet, dass steigende Anteile der Spinpopulation in der funktionellen Gruppe CXY lokalisiert sind, da

$$\rho_{CXY}^{\pi} = 1 - \sum_{\mu} \rho_{\mu}^{\pi} \text{ gilt.}$$

Für die verdrehten, *ortho*-substituierten Vertreter haben wir bisher keine MO-Rechnungen durchgeführt, doch zeigt der experimentelle Befund z.B. bei 5a, dass hier insofern besondere Verhältnisse vorliegen, als die Spindichte in der Alkylmercaptodithiocarbonylgruppe ungewöhnlich hoch ist.

[†]Eine auf ³⁵Cl- oder ³⁷Cl-Kerne (I = 3/2) zurückgehende Hyperfeinstrukturaufspaltung wird nur selten beobachtet; sie lässt sich z.B. im 4-Chlornitrobenzol⁷ und 4,4'-Dichlorthiobenzophenon-Radikalanion⁸ nicht nachweisen.

Tabelle 4. Spindichte Verteilung in Thion- und Dithiobenzoesäureester-Radiakalanionen

				Spindichten ^a				
R	X	Y	Nr.	ρ_{2-6}^{π}	ρ_3^{π}	ρ_4^{π}	$\Sigma \rho_{\mu}^{\pi}$	ρ_{CXY}^{π}
H	O	O	1 ²	0.175 0.177	0.037 -0.049	0.318 0.318	0.584 0.574	0.416 0.426
H	S	O	2	0.168 0.175	0.056 -0.059	0.224 0.208	0.448 0.450	0.552 0.550
H	S	S	3	0.144 0.159	0.046 -0.056	0.186 0.196	0.382 0.402	0.618 0.598
CH ₃	S	S	5a	0.100	0.049	0.143	0.245	0.755

^a obere Zeile: experimentell ($\rho_{\mu}^{\pi} = a_{\mu}^H / -2.4$); untere Zeile: theoretisch (McLachlan); $\alpha = \alpha_C + h \times \beta_{CC}$; $\beta = k \times \beta_{CC}$; verwendete Parameter: 2: $h_S = 0.5$, $h_O = 1.5$; $k_{C-C} = 1.2$, $K_{C-S} = 0.77$, $k_{C-O} = 0.6$; 3: $h_S = 0.3$, $h_S = 2.0$, $k_{C-C} = 1.2$, $k_{C-S} = 0.7$, $k_{C-S} = 0.8$.

^b $\rho_3^{\pi} < 0$.

Die Coulomb- und Resonanzintegrale, die wir für unsere Rechnungen eingesetzt haben, sind in Tabelle 4 angegeben. Dabei ist anzumerken, dass man unter Verwendung anderer Parameter für die Heteroatome recht ähnliche Spinpopulationen im Arylrest erhalten kann. Dies scheint uns darauf hinzuweisen, dass auch in Abwesenheit von voluminösen *ortho*-Substituenten eine weitgehende Entkopplung der π -Elektronensysteme des Benzolrings und der Thiocarboxylatgruppe vorliegt.

Die von uns tatsächlich herangezogenen Werte für h und k liefern aber Spindichten ρ_S^{π} der Thionschwefelatome, die hinreichend gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, welche wir nach

$$\rho_S^{\pi} \approx \frac{3}{2} \frac{\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}}{\zeta_S} (g_{\text{beob.}} - 2.0023)$$

aus den beobachteten g -Faktoren berechnet haben (vgl. Tabelle 5). Diese Berechnung schliesst sich an Heller¹² an und geht davon aus, dass erstens der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Schwefelatoms wegen der grossen Kopplungskonstanten $\zeta_S = -382 \text{ cm}^{-1}$ den weitaus grössten Beitrag zu der durch Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen g -Wert-

Verschiebung liefert, so dass demgegenüber andere Beiträge vernachlässigt werden können und zweitens der g -Tensor bei Thioketylen annähernd axialsymmetrisch ist, so dass nur die z -Komponente berücksichtigt zu werden braucht.

Die Anregungsenergie $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$ des Radikalans selbst ist schwierig zu messen; die Verwendung des entsprechenden Wertes für das neutrale Stammolekül ist aber bei einer näherungsweisen Bestimmung der Spindichte vertretbar.^{12,14,15} Sie führt in vorliegendem Fall zu den in Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnissen.

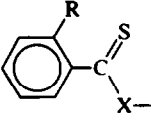
DISKUSSION

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Alkoxythiocarbonyl- und noch stärker die Alkylmercaptothiocarbonylgruppe Spindichte aus dem aromatischen Rest herausziehen. In dieser Eigenschaft übertreffen sie fast alle anderen elektronegativen Substituenten wie $-\text{CHO}$, $-\text{CO-R}$, $-\text{CO-OR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CO-NR}_2$, bei denen stets die Gesamtspinpopulation im Ring, $Q^{-1} \sum a_{\mu}^H n_{\mu}$, grösser ist

als bei $2^{\ominus} \sim \ominus$.¹⁶ Ein Indiz hierfür ist auch der sehr hohe Quotient $a_{\mu}^H : a_{\mu}^H$ für die Thioester, der nach Rieger und Fraenkel⁶ bei Aromaten-Radiakalanionen mit stark elektronenziehenden Resten gegen eins geht.— Der Effekt wird besonders deutlich im Falle der Nitroverbindung **4a**[⊖]. Die $\text{CH}_3\text{S-CS}$ -Gruppe konkurriert hier mit der stark elektronenziehenden NO_2 -Gruppe um die Spindichte im Radikal anion, wobei die Nitrogruppe relativ wenig Spindichte enthält—erkennbar an der sehr kleinen Kopplungskonstanten des Stickstoffatoms. **4a**[⊖] steht insofern zwischen den Radiakalanionen von 1,4-Dinitrobenzol (**7**)⁷ und Tetrathioterephthalsäure-dimethylester (**8**),¹⁷ wie die in den Formeln angegebenen Kopplungskonstanten [mT] zeigen.

Einen ähnlich starken Effekt wie die Thion- und Dithioestergruppe bewirken nach Ausweis der niedrigen Proton- und ¹⁴N-Hyperfeinstrukturaufspaltungen und hohen g -Werte auch die CS-Gruppen von Thioketylen (**9**),¹² Monothiosemidionen (**11**)¹⁸ und Thioamid-Radiakalanionen (**13**,¹⁹ **15**)²⁰ im Vergleich zu den CO-Gruppen der Sauerstoffanaloga **10**,¹² **12**¹⁸ und **14**²⁰ (vgl. das Formelschema).

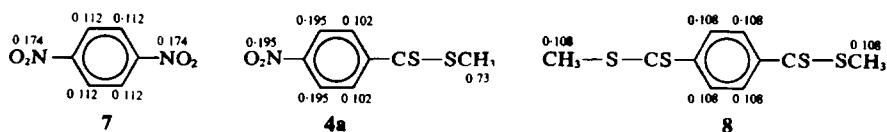
Tabelle 5. Spindichten ρ_S^{π} aus g -Faktoren und Elektronenanregungsenergien

				Spindichten		
R	X	Nr.	g	$\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$ [cm ⁻¹] ^a	exp.	theor. ^b
H	O	2	2.0046	22000	0.20	0.213
H	S	3	2.0070	18000	0.33	0.296
CH ₃	S	5a	2.0073	18300	0.36	—

^a entsprechend dem Vorschlag von Heller¹² wurden die um 10% verminderten Werte für die neutralen Moleküle, gemessen in DMF, verwendet.

^b nach McLachlan;¹¹ Parameter: vgl. Legende zu Tabelle 4.

† Nitroaromaten-Radiakalanionen zeigen normalerweise Stickstoffaufspaltungen von ca. 1 mT.⁷



Die in Tabellen 4 und 5 zusammengestellten experimentellen und theoretischen Daten zeigen, dass bei den Thion- (2) und Dithioestern (3) die Spindichte in der funktionellen Gruppe etwa zur Hälfte am "Ketyl"-Schwefelatom lokalisiert ist. Dies entspricht Hellers Befund¹² beim Benzophenon- (10) und Thiobenzophenon-Ketyl (9).

UHF-SCF-MO-Rechnungen von Aarons und Adam²¹ an 9 und 10 ergaben dagegen bedeutend höhere Werte für ρ_s^* und ρ_o^* . Diese Autoren versuchen jedoch nicht, eine Beziehung zwischen ihren theoretischen und gemessenen Daten herzustellen.

Die Verdrillung der Molekülhälften bei 5a führt zu einer Verringerung der Spindichte im Ring. Eine solche sterische Entkopplung der π -Systeme beobachtet man auch bei anderen Radikalanionen *ortho*-substituierter Aromaten (Nitroverbindungen²²) sowie dem Thioketyl 9 und Ketyl 10.^{9,23,24} Für 9 und 10 geben Adam und Aarons²³ aufgrund von PPP-Rechnungen Verdrillungswinkel der beiden Benzolringe gegenüber der zentralen C-CX-C-Ebene von je 30° an.

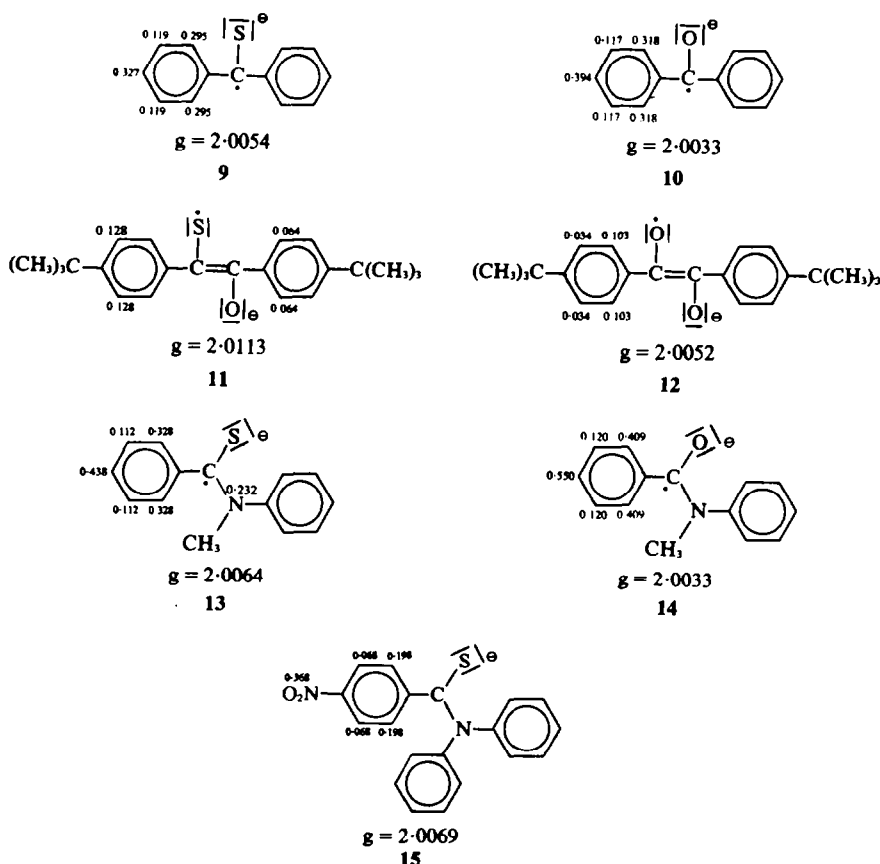
Zum Abschluss soll kurz auf die Hyperfeinstruktur der Alkylprotonen von Thioestergruppen eingegangen werden. Die Daten der Tabellen 2 und 3 zeigen, dass in der Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CHR}_2$ die Kopplungskonstanten a_{CH}^{H} sinken. Dies entspricht unseren Erfahrungen

aus anderen Verbindungsreihen^{1,25} und ist darauf zurückzuführen, dass die Reste R in substituierten Methylgruppen möglichst in eine Konformation minimaler sterischer Wechselwirkung mit dem Restmolekül gedreht werden. Hierdurch geraten die 1s-Orbitale der α -Protonen in der obigen Reihenfolge zunehmend in den Bereich geringer Überlappung mit dem π -Elektronensystem, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, so dass kleinere a_{CH}^{H} resultieren.—Für die Thiobenzoesäureester 2 und 3 ist der Effekt besonders ausgeprägt: Thionbenzoesäureisopropylester 2c und sogar die Dithiobenzoesäure-*n*-alkylester liefern trotz normaler Linienbreiten überhaupt keine messbare Aufspaltung mehr.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

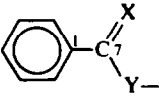
Darstellung der untersuchten Verbindungen

Die Thionbenzoesäureester 2a,²⁶ 2b,²⁷ 2c²⁸ und 2d²⁹ sind in der Literatur beschrieben. Wir erhielten die Alkylderivate nach der folgenden von uns in Anlehnung an D.M.R. Barton und Mitarbeiter³⁰ sowie Leon und Asquith³¹ entwickelten Methode: 0.05 Mol Dithiobenzoesäurecarboxymethylester³² wurden mit einer Lösung von 0.1 Mol Na in 100 ml des zu veresternden Alkohols 12 h auf 30–40°C erwärmt. Man verdünnte mit 100 ml Äther, extrahierte mit Wasser das ausgefallene Natriumthioglykolat, trocknete mit Na_2SO_4 und dampfte ein. Die Thionester wurden



Formelschema. Gegenüberstellung der Radikalanionen von Schwefel- und Sauerstoffverbindungen (Kopplungskonstanten (mT)).

Tabelle 6. Variationsbereiche der Störparameter für die Heteroatome zur Spindichte-berechnung bei Estern und Thioestern



Störparameter*

X	Y	h _{C'}	h _X	h _Y	k _{C'-C'}	k _{C-X}	k _{C-Y}
O	O	0.0-0.25	0.0-1.6	0.5-2.5	0.8-1.2	0.5-2.0	0.2-1.6
S	O	0.0-0.2	0.0-1.5	0.5-2.5	0.7-1.2	0.5-1.2	0.2-1.6
S	S	0.0-0.2	1.0-2.0	1.5-2.5	0.8-1.2	1.0-1.6	0.6-1.2

*Der wirklich verwendete Parametersatz ist in der Legende zu Tabelle 4 angegeben. Die Ester (X=Y=O) hat auch Hirayama² berechnet.

durch Destillation gereinigt; sie stimmten in ihren physikalischen Daten mit den Literaturangaben überein (Ausbeuten 50–60% d. Th.).

Thionbenzoesäurephenylester (2d). 100 ml einer 0.5 m Lösung von N-Thiobenzoyl-imidazol³³ in CCl₄ wurden mit 4.7 g (0.005 Mol) Phenol sowie mit einer Lösung von 0.3 g (0.05 Mol) Imidazol und 0.15 g Na in 5 ml abs. THF versetzt und 16 h. bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über SiO₂ filtriert. Das gelbe Filtrat wurde i. Vak. eingedampft. Der zurückbleibende Thionester kristallisierte nach einigen Tagen. Ausbeute: 15% d. Th.; Fp. 35.5–37.5°C (PAE 60/70); Lit.-Fp. 32°C.²⁹

Thiolbenzoesäuremethylester (6) wurde aus Kalium-monothiobenzoat und Dimethylsulfat erhalten. Ausbeute: 33% d. Th.; Kp.₁₂ 111–113°C; Lit.-Kp.₂₅ 134°C.³⁴

Die Dithiobenzoessäureester **3a**,³⁵ **3b**,³¹ **3c**,³¹ **3d**,³¹ **3e**,³¹ **3f**,³¹ **3g**,³¹ **4b**,⁴ **4d**,³⁶ **4e**³⁷ und **4f** sind in der Literatur beschrieben; unsere Präparate lieferten zutreffende physikalische Daten (Kp., Fp., NMR-Spektren).

4-Nitrodithiobenzoessäuremethylester (4a) erhielten wir analog zum in der Lit.³⁸ beschriebenen Äthylester. Ausbeute: 36% d. Th.; Fp. 68°C (Äthanol); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.80 (s, 3H); 8.1 (mc, 4H); Analyse C₈H₆NO₂S₂ (213.3). Ber. C, 45.05; H, 3.31; N, 6.57; S, 30.07; Gef. C, 45.14; H, 3.29; N, 6.52; S, 30.08%.

4-tert.-Butyldithiobenzoessäuremethylester (4c) analog **2d**²⁹ aus tert.-Butylbenzol. Ausbeute: 48% d. Th.; Kp._{0.1} 105–109°C; Fp. 36–38°C (Äthanol); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s, 9H); 2.75 (s, 3H); 7.6 (m, 4H); Analyse C₁₃H₁₆S₂ (224.4) Ber. C, 64.23; H, 7.19; S, 28.58; Gef. C, 64.04; H, 7.25; S, 28.57%.

2-Methyl-dithiobenzoessäureäthylester (5a) analog Lit.³¹ aus 2-Methyldithiobenzoessäure-carboxymethylester.³⁹ Ausbeute: 25% d. Th.; Kp._{0.4} 90°C; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.32 (t, 3H); 2.24 (s, 3H); 3.22 (q, 2H); 7.03 (s, 4H); Analyse C₁₀H₁₂S₂ (196.3) Ber. C, 61.18; H, 6.16; S, 32.66; Gef. C, 61.66; H, 6.31; S, 32.22%.

2,6-Dimethyl-dithiobenzoessäuremethylester (5b) analog Lit.⁴⁰ aus 2,6-Dimethylbrombenzol. Ausbeute: 26% d. Th.; Kp._{0.2} 86–87°C; Fp. 47°C (Äthanol); ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.20 (s, 6H); 2.70 (s, 3H); 6.99 (s, 3H); Analyse C₁₀H₁₂S₂ (196.3) Ber. c, 61.18; H, 6.16; S, 32.66; Gef. C, 61.27; H, 6.17; S, 32.52%.

2,4,6-Trimethyl-dithiobenzoessäuremethylester (5c) analog **5b** aus Brommesitylen. Ausbeute: 77% d. Th.; Kp._{0.25} 96–97°C; Fp. 20–30°C; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.20 (s, 6H); 2.35 (s, 3H); 2.75 (s, 3H); 6.85 (s, 2H); Analyse C₁₁H₁₄S₂ (210.4) Ber. C, 62.81; H, 6.70; S, 30.49; Gef. C, 63.16; H, 6.84; S, 30.26%.

2-Methyl-dithiobenzoessäurebenzylester (5d) analog **5b** aus 2-Bromtoluol. Ausbeute: 30% d. Th.; Kp._{0.1} 168°C; ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.33 (s, 3H); 4.50 (s, 2H); 7.15 (s, 4H); 7.30 (s, 5H); Analyse C₁₃H₁₄S₂ (258.4) Ber. C, 69.72; H, 5.46; S, 24.82; Gef. C, 70.07; H, 5.48; S, 24.59%.

Messungen

Schmelzpunkte wurden mit einem Leitz-Heizmikroskop bestimmt; sie sind unkorrigiert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät T 60 der Fa. Varian. Chemische Verschiebungen δ beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard bei δ = 0.00 ppm.

Abkürzungen: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; m, Multipllett.

Die Messung der n → π*-Banden wurde mit dem Gerät PMQ II von Leitz an 10⁻² m Lösungen in DMF (Schichtdicke 1 cm) vorgenommen. Die Erzeugung der Radikalanionen ist andernorts beschrieben.^{1,2} Ihre EPR-Spektren wurden mit den Spektrometern ER 402 (mit Zweikanalschreiber Linseis LS 200) und ER 420 s (Abb. 2) der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe-Forchheim, im X-Band bei einer Modulationsfrequenz von 100 kHz aufgenommen.

Polarogramme erhielten wir mit dem Polarographen Polariter PO 4d, Radiometer. Der Elektrolyt bestand aus einer 0.1 m Lösung von Tetrapropylammoniumjodid in wasserfreiem DMF; die Depolarisatorkonzentration betrug 5 × 10⁻³ m; als Referenzelektrode diente ein Silberblech⁴¹ (d.h., die Kette Ag/AgI/J²⁹).

Rechnungen

Die Berechnung der Spindichten erfolgte mit Hilfe eines Algol-Rechenprogramms, das uns Herr Dipl.-Chem. D. Helling dankenswerterweise zur Verfügung stellte, auf der Telefunken-Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg. Kopien dieses Programms können wir auf Wunsch zur Verfügung stellen.

In Tabelle 6 sind die Bereiche, innerhalb derer wir die Parameter h und k für die Coulomb- und Resonanzintegrale variiert haben, zusammengestellt.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft herzlich für die Gewährung einer Sachbeihilfe. Ferner gilt unser Dank Frl. C. Gerlach und Herrn Dipl.-Chem. D. Helling für ihre Unterstützung bei der Durchführung der MO-Rechnungen. K. Schlappkohl wurde während der Untersuchungen durch ein Graduiertenstipendium unterstützt.

LITERATUR

- ¹I. Mitt.: J. Voss, *Tetrahedron* **27**, 3753 (1971).
- ²M. Hirayama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1822 (1967).
- ³J. Tomeš, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **9**, 12, 81, 150 (1937).
- ⁴R. Mayer, S. Scheithauer und D. Kunz, *Chem. Ber.* **99**, 1393 (1966).
- ⁵J. Voss und W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 1 (1970).
- ⁶P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2795 (1962).
- ⁷A. H. Maki und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1852 (1961).
- ⁸L. Lunazzi, G. Maccagnani, G. Mazzanti und G. Placucci, *J. Chem. Soc. (B)* 162 (1971).
- ⁹T. Takeshita und N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **51**, 2146 (1969).
- ¹⁰H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 764 (1956).
- ¹¹A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- ¹²H. C. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4288 (1969).
- ¹³D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **17**, 905 (1949).
- ¹⁴Y. Harada und H. Inokuchi, *Mol. Phys.* **8**, 265 (1964).
- ¹⁵D. C. McCain und D. W. Hayden, *J. Magn. Resonance* **12**, 312 (1973).
- ¹⁶K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin (1970).
- ¹⁷K. Schlappkohl, *Dissertation*, Universität Hamburg (1974).
- ¹⁸B. Hahn, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1974).

- ¹⁹J. Voss, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg (1972).
- ²⁰J. Voss und W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.* **743**, 177 (1971).
- ²¹L. J. Aarons und F. C. Adam, *Can. J. Chem.* **50**, 1390 (1972).
- ²²D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenek und A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 987 (1964).
- ²³F. C. Adam und L. J. Aarons, *Can. J. Chem.* **50**, 1427 (1972).
- ²⁴H. R. Falle und F. C. Adam, *Can. J. Chem.* **44**, 1387 (1966).
- ²⁵J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.* 1220 (1974).
- ²⁶M. Renson und J. Bidaine, *Bull. Soc. Chim. Belges* **70**, 519 (1961).
- ²⁷R. Mayer und S. Scheithauer, *J. prakt. Chem.* [4] **21**, 214 (1963).
- ²⁸Y. Sakurada, *Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto*, Ser. A **10**, 67, 79 (1926); *Chem. Zentralbl.* 1927I, 1300, 1301.
- ²⁹H. Viola, S. Scheithauer und R. Mayer, *Chem. Ber.* **101**, 3517 (1968).
- ³⁰D. M. R. Barton, C. Chavis, M. K. Kaloustian, Ph.D. Magnus, G. A. Poulton und P. J. West, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1571 (1973).
- ³¹N. H. Leon und R. S. Asquith, *Tetrahedron* **26**, 1719 (1970).
- ³²F. Kurzer und A. Lawson, *Org. Synthesis* **42**, 100 (1962).
- ³³W. Walter und M. Radke, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 201 (1970).
- ³⁴L. S. Pratt und E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1934 (1915).
- ³⁵E. J. Hedgley und H. G. Fletcher, Jr., *J. Org. Chem.* **30**, 1282 (1965).
- ³⁶R. W. Bost und W. J. Mattox, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 332 (1930).
- ³⁷F. Höhn und I. Bloch, *J. prakt. Chem.* [2] **82**, 486 (1910).
- ³⁸H. Eilingsfeldt, M. Seefelder und H. Weidinger, *Chem. Ber.* **96**, 2671 (1963).
- ³⁹K. A. Jensen und C. Pedersen, *Acta. Chem. Scand.* **15**, 1087 (1961).
- ⁴⁰J. Houben und K. M. L. Schultze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 3226 (1911).
- ⁴¹L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2. Auflage, Interscience, New York (1965), S. 58 f.