

ULRICH SCHMIDT, ASMUS MÜLLER und KLAUS MARKAU

Über organische Schwefelradikale, VI¹⁾Isolierung von Arylschwefel-Radikalen, Benzylschwefel- und Phenylselen-Radikal²⁾

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
und dem Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 18. Juli 1963)

Aromatische Disulfide, Dibenzyldisulfid und Diphenyldiselenid dissoziieren bei Bestrahlung mit kurzwelligem UV im Hochvakuum in Radikale des einbindigen Schwefels ($R-S\cdot$) und Selens ($C_6H_5-Se\cdot$). Sie sind bei 77° K stabil. Beim Erwärmen rekombinieren sie zum Disulfid oder bilden Mercaptan durch Disproportionierung bzw. Dehydrierung überschüssigen Disulfids. Elektronendonatoren oder ein Phenylkern in *p*-Stellung stabilisieren die Arylschwefel-Radikale und verschieben ihre Lichtabsorption nach größeren Wellenlängen. *p*-Xethylschwefel-Radikal entsteht auch durch Photolyse von *p*-Xenylmercaptan. Die ESR-Spektren der Radikale zeigen einen anisotropen, meist nahezu axial-symmetrischen *g*-Faktor.

Stabile, neutrale organische Radikale sind bisher nur von Elementen der *ersten* Reihe des Periodensystems bekannt. Versuche, freie Radikale bei der Dissoziation des Hexaphenyldisilans³⁾, Hexaphenyldigermans⁴⁾, Tetraphenylbiphosphins⁵⁾ oder Diphenyldisulfids⁶⁻¹²⁾ nachzuweisen, sind gescheitert, überzeugen nicht oder ließen sich mit der exakteren Methode der ESR-Spektroskopie nicht bestätigen¹³⁾. — Infolge des großen Kovalenzradius dieser Heteroatome führt die Raumerfüllung der gehäuften Phenylgruppen hier offenbar nicht mehr zu einer Aufweitung und Trennung der

- 1) V. Mitteil.: U. SCHMIDT, A. MÜLLER und K. MARKAU, Tetrahedron Letters [London] **17**, 1091 [1963].
- 2) Vorläufige Mitteil.: U. SCHMIDT und A. MÜLLER, Angew. Chem. **75**, 299 [1963] sowie V. Mitteil.¹⁾
- 3) W. SCHLENK, J. RENNING und G. RACKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1178 [1911]; H. GILMAN und G. E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5077 [1951].
- 4) H. GILMAN und A. G. BROOK, J. Amer. chem. Soc. **76**, 77 [1954]; H. GILMAN und C. W. GEROW, ebenda **77**, 5509 [1955].
- 5) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2871 [1958]. Bei der Photolyse von Tetraphenylbiphosphin haben wir kürzlich das nur bei sehr tiefen Temperaturen stabile Diphenylphosphor-Radikal isoliert, U. SCHMIDT, F. GEIGER, A. MÜLLER und K. MARKAU, Angew. Chem. **75**, 640 [1963].
- 6) Zusammenfassung bei H. Z. LECHER, Science [Washington] **120**, 220 [1954].
- 7) A. SCHÖNBERG, E. RUPP und W. GÜMLICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1932 [1933].
- 8) H. G. CUTFORD und P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **70**, 278 [1948].
- 9) H. P. KOCH, J. chem. Soc. [London] **1949**, 401.
- 10) A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA und W. ASKAR, Science [Washington] **109**, 522 [1949].
- 11) A. MUSTAFA und M. KAMEL, Science [Washington] **118**, 411 [1953].
- 12) G. LEANDRI und A. TUNDO, Ann. Chimica [Roma] **44**, 63 [1954]; Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **10**, 101 [1953].
- 13) R. E. DAVIS und C. PERRIN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1590 [1960].

Bindung zwischen beiden Heteroatomen. Daneben ist wohl auch die Mesomeriestabilisierung des Radikals durch den größeren Abstand des Heteroatoms vom Benzolkern erschwert¹⁴⁾.

Von den hypothetischen organischen Radikalen der Elemente der zweiten und dritten Reihe des Periodensystems interessieren besonders die des Schwefels, die man bei wichtigen technischen und physiologisch-chemischen Prozessen – wie der Vulkanisationsbeschleunigung durch Benzthiazolylmercaptan¹⁵⁾, der Reglerwirkung vieler Disulfide bei der Vinylpolymerisation^{16,17)} und der primären Eiweißschädigung durch ionisierende Strahlung¹⁸⁾ – als Intermediärprodukte annimmt.

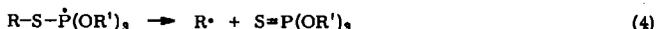
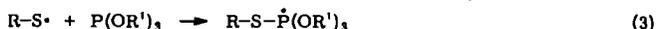
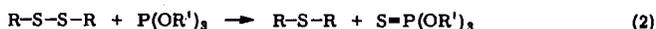
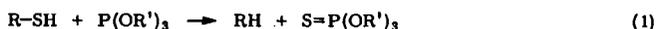
Zahlreiche Untersuchungen wurden angestellt, um die Existenz organischer Radikale des einbindigen Schwefels nachzuweisen. So glaubte man, die Dissoziation von Disulfiden in organische Schwefelradikale durch Molekulargewichtsbestimmungen¹²⁾, Beobachtung einer starken Thermochromie^{7,9,11,19)}, Messungen der Lichtabsorption⁷⁾ und des Magnetismus⁸⁾ nachgewiesen zu haben. Mit der zuverlässigen Methode der ESR-Spektroskopie konnte jedoch eine thermische Dissoziation gelöster oder geschmolzener Disulfide nicht bestätigt werden¹³⁾. – Stabilisierung von Arylschwefelradikalen in Lösung durch sterische Hinderung der Dimerisierung scheint nur bei Substitution der *o,o'*-Stellungen durch sehr große Substituenten möglich. Bisher bekannt gewordene Versuche mit durch Isopropylgruppen²⁰⁾, tert.-Butylgruppen²¹⁾ oder Phenylkernen²²⁾ hexasubstituierten Diaryldisulfiden ergaben keinen Hinweis für eine Dissoziation in Radikale. Substituenten, welche die Dimerisierung der Phenoxyle durch Raumerfüllung um den Sauerstoff verhindern, sind für eine wirksame Abschirmung des größeren Schwefelatoms zu klein.

Daß Schwefelradikale in Lösung beim Unterdrücken der Dimerisierung jedoch beständig sind, zeigten unsere Versuche mit Schwefelradikal-Ionen ($\text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{Ar}$)²³⁾, bei denen die gegenseitige Abstoßung der Ionen eine Assoziation verhindert. Dianisylsulfiniumsalz, Phenoxthiniumsalze^{23a)}, Tetraarylthiopheniumsalze und besonders die Radikationen der *p*-Phenylen-dimercaptandiaryläther ($\text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{Ar}$), in denen nach ESR-Feinstrukturanalyse und Beobachtung verhältnismäßig großer *g*-Werte eine weitgehende Lokalisierung des einsamen Elektrons am Schwefel angenommen werden muß, erwiesen sich nicht weniger stabil als Diaryl-alkylamminiumsalze.

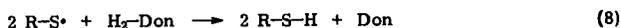
- 14) H. A. STAAB, Einführung in die theoretische Organische Chemie, S. 452, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.
 15) C. WALLING, Free Radicals in Solution, S. 335, John Wiley & Sons Inc., New York 1957.
 16) I. c.¹⁵⁾ S. 152, 156.
 17) W. A. PRYOR, Mechanisms of Sulfur Reactions, S. 46, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1962.
 18) W. GORDY und H. SHIELDS, Radiat. Res. **9**, 611 [1958]; W. GORDY, Symposium on Information Theory in Biology, S. 241, Pergamon Press, New York 1958.
 19) Die Thermochromie läßt sich auch mit der Annahme einer thermischen Verbreiterung der Absorptionsbanden deuten, vgl. I. c.¹³⁾ sowie J. C. D. BRAND und J. R. DAVIDSON, J. chem. Soc. [London] **1956**, 15.
 20) D. E. PEARSON, D. CAINE und L. FIELD, J. org. Chemistry **25**, 867 [1960].
 21) W. RUNDEL, Z. Naturforsch. **15b**, 546 [1960]; Angew. Chem. **73**, 437 [1961].
 22) K. DIMROTH und G. OOSTERLOO, Angew. Chem. **70**, 165 [1958].
 23) U. SCHMIDT, K. H. KABITZKE und K. MARKAU, Angew. Chem. **72**, 708 [1960]; U. SCHMIDT, K. H. KABITZKE und K. MARKAU, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 23a) U. SCHMIDT, K. H. KABITZKE und K. MARKAU, Chem. Ber. **97**, 498 [1964].

Das einzige bisher bekannt gewordene Radikal des einbindigen Schwefels bildet sich durch Einwirkung ionisierender Strahlen auf Cystin-dihydrochlorid²⁴⁾. Nach Homolyse der S—S-Bindung entsteht durch Rotation um die C-2—C-3-Bindung eine im kristallinen Zustand stabile Anordnung, bei der die beiden radikalischen Schwefelatome weit voneinander fixiert sind. Erst beim Auflösen des Kristalls wird der Radikalzustand aufgehoben.

Obgleich — mit einziger Ausnahme des Cystin-Bestrahlungsproduktes — alle bisherigen Versuche gescheitert sind, einfache organische Radikale des einbindigen Schwefels nachzuweisen, gibt es bei zahlreichen Reaktionen Hinweise für die Homolyse der Disulfidbindung: So läßt sich die Bildung unsymmetrischer Disulfide aus einem Gemisch symmetrischer Disulfide mit einer homolytischen Substitution durch organische Schwefelradikale deuten²⁵⁾. — Auch die radikalisch induzierte Addition von Mercaptanen an olefinische Doppelbindungen²⁶⁾ dürfte über organische Schwefelradikale verlaufen. — Die Telomerisation des Butadiens in Gegenwart von Mercaptanen und radikalischen Oxydationsmitteln zu Dialkylmercapto-octadienen²⁷⁾ spricht für das Auftreten freier Alkylschwefel-Radikale. — Mit der Annahme der Reaktionsketten (3)—(4)—(5) und (3)—(4)—(6) haben C. WALLING und R. RABINOWITZ²⁸⁾ die radikalisch induzierte Umsetzung von Phosphiten mit Mercaptanen (1) oder Disulfiden (2) diskutiert:



Die Bildung beträchtlicher Mercaptanmengen bei der Bestrahlung eines Disulfid-Wasserstoffdonator-Gemisches^{29–33)} mit kurzwelligem Licht wurde mehrfach beobachtet und mit dem Auftreten einbindiger Schwefelradikale erklärt:



NACHWEIS DES PHENYLSCHWEFEL-RADIKALS IM GASZUSTAND

Wir versuchten, Homolyse (7) und Dehydrierungsreaktion (8) im Gaszustand räumlich zu trennen. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit von Trägergas (N₂)/Disulfiddampf im Rohr wurde der Wasserstoffdonator Cumol hinter der Belichtungsstelle eingegast, um bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit aus der variablen Entfernung

24) Y. KURITA und W. GORDY, *J. chem. Physics* **34**, 282 [1961].

25) Übersicht l. c.¹⁷⁾, S. 51.

26) Übersicht l. c.¹⁷⁾, S. 75.

27) E. L. JENNER und R. V. LINDSEY JR., *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1911 [1961].

28) *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5326 [1957].

29) A. SCHÖNBERG und A. MUSTAFA, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2401 [1951].

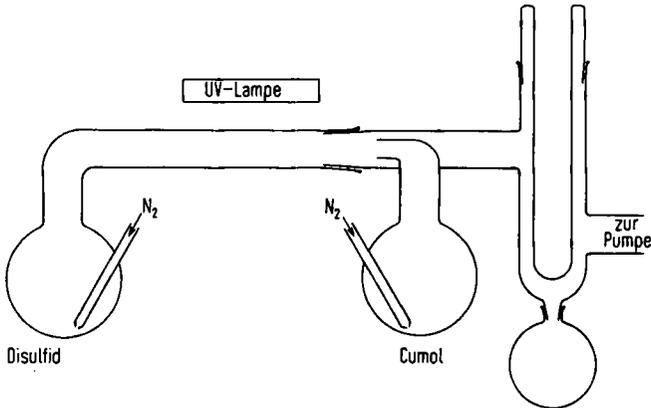
30) C. WALLING und R. RABINOWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1137 [1959].

31) Y. SCHAAFSMA, A. F. BICKEL und A. C. KOOYMAN, *Tetrahedron* [London] **10**, 76 [1960].

32) J. J. RITTER und E. D. SHARPE, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2351 [1937].

33) Übersicht l. c.¹⁵⁾, S. 322.

zwischen Belichtungsort und Cumoleintrittsstelle die mittlere Lebensdauer der Schwefelradikale abschätzen zu können. Ein in der in Abbild. 1 wiedergegebenen Apparatur mit Diisobutyldisulfid und Cumol angestellter Versuch verlief jedoch negativ; das am Kühlfinger niedergeschlagene Kondensat enthielt kein Isobutylmercaptan. Die Lebensdauer des Isobutylschwefel-Radikals scheint demnach sehr kurz zu sein.

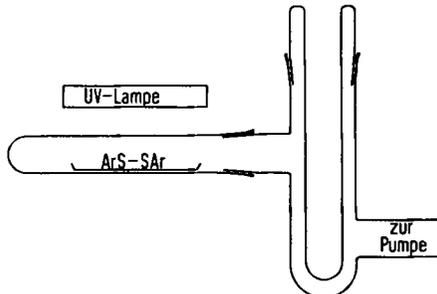


Abbild. 1. Bildung von Phenylschwefel-Radikal und Reaktion mit Cumol bei der Photolyse von Diphenyldisulfid

Erst beim Einsatz von Diphenyldisulfid ließ sich noch bei 10 cm Abstand des Bestrahlungsortes von der Cumoleintrittsstelle Mercaptan im Kondensat nachweisen, womit die Existenz des freien Phenylschwefel-Radikals zwischen Belichtungsstelle und Cumoleintritt bewiesen ist.

ISOLIERUNG DES PHENYLSCHWEFEL-RADIKALS

Um Photolyse (7) und Dehydrierungsreaktion (8) noch deutlicher zu trennen und das Einströmen von Cumoldampf in die Belichtungszone mit Sicherheit auszuschließen,



Abbild. 2. Photolyse von Disulfiden und Abschrecken der gebildeten Schwefelradikale

wurde Diphenyldisulfid bei 0.01 Torr bestrahlt und der Dampf wenige cm dahinter (Abbild. 2) an einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Finger kondensiert, den man vorher durch Eintauchen dünn mit Cumol überzogen hatte. Kurz nach Beginn der

Bestrahlung bildete sich am Kühlfinger ein blaßroter Belag, der bei 77° K stundenlang unverändert blieb und erst beim Erwärmen auf 170° K schnell verschwand. Nach dem Auftauen ließ sich Thiophenol nachweisen.

Die Menge der „roten Substanz“ auf dem Kühlfinger nahm zu, als man die Verdampfungsgeschwindigkeit des Diphenyldisulfids durch einen dem Bestrahlungsrohr anliegenden, temperierten Aluminiumblock regelte. Ihre Bildung war unabhängig von der Anwesenheit des Cumols. Die Rekombination der „roten Substanz“ zum Diphenyldisulfid, die Reaktion mit Cumol zu Thiophenol und das ESR-Spektrum bewiesen, daß wir das vielfach gesuchte Phenylschwefel-Radikal tatsächlich in Händen hatten.

REKOMBINATION UND REDUKTION DES PHENYLSCHWEFEL-RADIKALS

Um die Rekombination und Reduktion des Phenylschwefel-Radikals nachzuweisen, ließ man die Temperatur des mit rotem Kondensat bedeckten Kühlfingers langsam auf Raumtemperatur ansteigen. Bei etwa 170° K verwandelte sich das rote, glasig-transparente Kondensat schnell in einen farblosen, undurchsichtigen Belag, der sich als (geringe Mengen Thiophenol enthaltendes) Diphenyldisulfid erwies. Durch Auflösen in Cumol und potentiometrische Jodtitration wurde ein Mercaptan-Anteil von 4% gefunden, der durch Disproportionierung des Radikals oder infolge Dehydrierung überschüssigen Disulfids durch den Phenylschwefel entstanden sein könnte. — Ein unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch, bei dem jedoch der auf 77° K gehaltene Kühlfinger direkt in Cumol gerührt wurde, ergab 10% Mercaptanbildung. Mindestens 6% des eingewogenen Disulfids wurden also in Phenylschwefel-Radikale aufgespalten, die mit Cumol zu Thiophenol reagierten. Tatsächlich dürfte jedoch die Radikalkonzentration auf dem Kühlfinger erheblich höher gewesen sein, denn durch die Cumolreduktion wurden sicher nur die an der Oberfläche liegenden Radikale der konkurrierenden Rekombination entzogen. Auch die glasig-durchsichtige Konsistenz des Kondensats deutet auf einen erheblich höheren Radikagehalt. Ein unter gleichen Bedingungen ohne Bestrahlung erzeugter Diphenyldisulfidbelag war auch bei 77° K undurchsichtig farblos.

SUBSTITUIERTE ARYLSCHWEFEL-RADIKALE, PHENYLSOLEN- UND BENZYLSCHWEFEL-RADIKAL

Um den Substituenteneinfluß auf die thermische Stabilität der Arylschwefel-Radikale zu untersuchen, wurden mit der gleichen Arbeitsmethodik auch substituierte Arylschwefel-Radikale isoliert und nach ihrer Rekombinationsgeschwindigkeit beim Erwärmen (beobachtet am Verblässen der Radikalfarbe) in zwei Gruppen geordnet. Die erste (A) umfaßt diejenigen Radikale, deren charakteristische Farbe schon bei 165° K innerhalb weniger Minuten verschwunden ist. Die Färbung der zweiten Gruppe (B) ist dagegen noch bei 200° K schwach sichtbar. Wie die Tabelle zeigt, stabilisieren besonders die *p*-Dimethylaminogruppe oder ein Benzolkern in *p*-Stellung. Sterische Hinderung der beiden *o*-Stellungen des Phenylschwefel-Radikals durch Isopropylgruppen wirkt sich auch bei tiefen Temperaturen nur geringfügig aus.

Die thermische Beständigkeit des Phenylselen-Radikals ist größer als die des Phenylschwefel-Radikals, obgleich man eine geringere Mesomeriestabilisierung des Phenylselen-Radikals infolge des größeren Kovalenzradius beim Selen erwarten sollte.

Alle Versuche, die Bildung eines *aliphatischen* Schwefelradikals im Gaszustand nachzuweisen, verliefen ergebnislos. Überraschenderweise bildete sich nach der Photolyse des Dibenzyldisulfids beim Abschrecken ein dunkelgrüner Belag von größerer „thermischer Farbstabilität“ als der des Phenylschwefel-Radikals. Die nach Erwärmen verbleibende sehr schwache Verfärbung des Rückstands ließ jedoch auf tieferegreifende Zersetzungsreaktionen schließen.

Farbe und thermische Stabilität von Arylschwefel-Radikalen; radikalische Aufspaltung und Kettenübertragungskonstanten dazugehöriger Disulfide

Radikale				Zugehörige Disulfide		
		Stabilität	Farbe	Farbe	Radikalische Aufspaltung durch Cyanisopropyl-Radikale ³⁴⁾ (%)	Aufspaltung durch die wachsende Kette ³⁵⁾ (Kettenübertragungskonstante/°C)
I	$C_6H_5-S\cdot$	A	rot	farblos	11.8	0.14/99; 0.06/50
II	$(p)CH_3O\cdot C_6H_4-S\cdot$	A	rot	farblos	16.8	0.33/99 (Diäthoxy-Verbindung)
III	$(p)(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-S\cdot$	B	türkisblau	gelb	30.2	
IV	$(o)HO\cdot C_6H_4-S\cdot$	A/B	olivgrün	hellgelb		
V	$(p)C_2H_5O_2C\cdot C_6H_4-S\cdot$	A	rosa	farblos	14.4	0.11/50
VI	$(p)C_6H_5\cdot C_6H_4-S\cdot$	B	blau	farblos		
VII	α -Naphthyl $\cdot-S\cdot$	A/B	grün	hellgelb		
VIII	$(o,o',p)(i\text{-Propyl})_3C_6H_2\cdot-S\cdot$	A	ziegelrot	farblos		
IX	$C_6H_5\cdot CH_2-S\cdot$?	dunkelgrün	farblos	5.8	0.01/99
X	$C_6H_5-S\cdot$	B	olivgrün	gelb		

Zwischen der Stabilität der Schwefelradikale und der radikalischen Spaltung der zugehörigen Disulfide durch Cyanisopropyl-Radikale³⁴⁾ oder eine wachsende Kette bei der Vinylpolymerisation (Kettenübertragungskonstante³⁵⁾) lassen sich Zusammenhänge erkennen (Tab.). Bei *ungespannten* Disulfiden geht die radikalische Aufspaltung umso leichter vonstatten, je stabiler die entsprechenden Schwefelradikale sind. — Es gelang nicht, das Benzthiazolyl-(2)-schwefel-Radikal durch Photolyse des unter den Reaktionsbedingungen zersetzlichen Disulfids zu isolieren. Die am Bis-[benzthiazolyl-(2)]-disulfid⁸⁾ angestellten Versuche, eine Radikaldissoziation der Disulfide nachzuweisen, sind offensichtlich am falschen Objekt unternommen worden.

³⁴⁾ U. SCHMIDT und A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁵⁾ Übersichten I. c. ¹⁵⁾, S. 156 und I. c. ¹⁷⁾, S. 46.

ELEKTRONENSPINRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN AN ORGANISCHEN SCHWEFEL- UND SELEN-RADIKALEN. *p*-XENYL-SCHWEFEL-RADIKAL DURCH PHOTOLYSE VON *p*-XENYL-MERCAPTAN

Die ESR-Aufnahme des Phenylschwefel-Radikals zeigt ein kräftiges Signal (Abbild. 3). Der g -Faktor ist anisotrop, was auf eine bevorzugte Lokalisation des Spin-Elektrons, vermutlich am Schwefel, schließen läßt. Der g -Tensor ist nahezu axial-symmetrisch; möglicherweise fällt die Achse mit der S—C-Bindung zusammen. ($g_{\perp} = 2.003$ und $g_{\parallel} = 2.017$, soweit sich die Werte aus einem Pulverspektrum bestimmen lassen. Die früher ²⁾ mitgeteilten Werte $g_{\perp} = 2.006$ und $g_{\parallel} = 2.012$ waren mehr auf den Flanken bestimmt.)*)



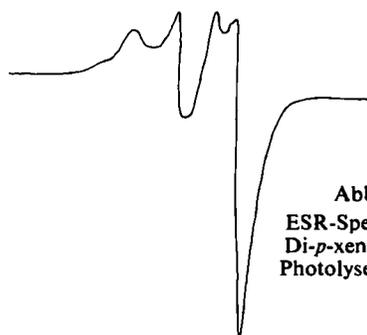
Abbild. 3
ESR-Spektrum des
Phenylschwefel-Radikals

*) *Anm. b. d. Korr.* (19. 12. 1963): J. D. MICHAELSEN hat in seiner Dissertation (Catholic University, Washington 1955) das Auftreten farbiger Beläge an einem tiefgekühlten Finger bei der Pyrolyse aromatischer Disulfide beschrieben. Diphenyldisulfid ergab ein rotes Kondensat. Eine rote Verfärbung wurde auch nach UV-Bestrahlung tiefgekühlten, festen Diphenyldisulfids beobachtet. Die Radikalnatur der farbigen Beläge wurde jedoch nicht bewiesen, und die Ergebnisse sind nicht publiziert worden. — Drei Wochen nach dem Erscheinen (21. 3. 1963) unserer ersten Mitteilung ²⁾ über die Isolierung des Phenylschwefel-Radikals und den ESR-spektroskopischen Radikalnachweis haben P. J. ZANDSTRA und J. D. MICHAELSEN eine Publikation eingereicht (J. chem. Physics 39, 933 [1963], eingegangen 11. 4. 1963) über ESR-Messungen an Reaktionsprodukten, die sie auf dem von MICHAELSEN in seiner Dissertation beschriebenen Weg hergestellt hatten. Für das Pyrolyse- und Tieftemperaturbestrahlungprodukt des Diphenyldisulfids fanden sie außer einem g -Wert von 2.000 einen hohen von 2.1246, konstruierten nach rechnerischer Eliminierung eines Fremdradikalsignals das Spektrum des Phenylschwefel-Radikals und führten eine MO-Kalkulation über die Elektronenverteilung im Phenylschwefel-Radikal durch. — Mehrfach von uns daraufhin wiederholte ESR-Messungen an dem nach unserer Methode aus Diphenyldisulfid oder Thiophenol hergestellten Phenylschwefel-Radikal haben lediglich Andeutungen eines Radikalsignals bei dem hohen g -Wert von 2.1246 ergeben; jedoch betrug die Stärke dieses Signals im günstigsten Fall nur maximal 3% der des Hauptsignals. Der von den amerikanischen Autoren publizierte hohe g -Wert von 2.1246 ist somit nicht dem Phenylschwefel-Radikal, sondern einem Fremdradikal zuzuordnen, das unter MICHAELSENS Bedingungen in großer Konzentration neben dem Phenylschwefel-Radikal entsteht. Die Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der von ZANDSTRA und MICHAELSEN gewählten MO-Kalkulation und der Interpretation ihrer Meßwerte beruht wohl nur auf einem glücklichen Zufall.

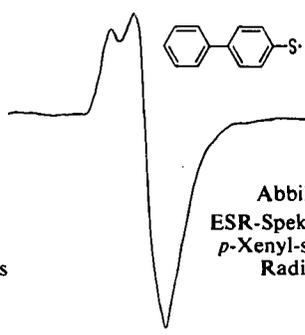
Das Spektrum des Diphenyldiselenid-Photolyseproduktes ist komplizierter. Die bei $g_{\perp} = 2.003$ und $g_{\parallel} = 2.016$ liegende Linie ist wohl dem Phenylselen-Radikal zuzuordnen. Daneben tritt eine Linie mit größeren g -Werten auf ($g_{\perp} = 2.026$ und $g_{\parallel} = 2.043$), die vielleicht auf ein Phenylselen-Selenradikal ($C_6H_5 \cdot Se-Se \cdot$) hinweist (vgl. unten). Die auf Grund des Selenisotops ^{77}Se (Kernspin $1/2$, relative Häufigkeit 7.5%) erwartete Aufspaltung des ESR-Spektrums wurde nicht beobachtet.

Da die ESR-Messung bei $77^{\circ} K$ und besonders das Einbringen der Substanzprobe in das Spektrometer bei tiefer Temperatur recht schwierig ist, wurden nur die ESR-Spektren der substituierten Arylschwefel-Radikale II, III und IV sowie des Benzylschwefel-Radikals (IX) aufgenommen. In allen Fällen registrierte man kräftige Signale.

Das ESR-Spektrum der durch Photolyse von Di-*p*-xenyl-disulfid entstehenden blauen Substanz (Abbild. 4) weist einen Teil auf, der dem Spektrum des Phenylschwefel-Radikals weitgehend entspricht und mit dem Spektrum des *p*-Xenylschwefel-Radikals (vgl. unten) identisch ist. Zusätzlich treten zwei Linien mit größeren g -Werten auf. Obgleich alle Linien des komplexen Spektrums beim Erwärmen gleichmäßig verlöschen, handelt es sich wohl nicht um das sehr stark anisotrope Signal eines einheitlichen Radikals, das wir ursprünglich¹⁾ durch die g -Werte $g_{\perp} = 2.003$ und $g_{\parallel} = 2.029$ charakterisierten. Vermutlich tritt neben der Spaltung der S-S-Bindung noch eine Homolyse der S-C-Bindung ein. Ob das bei höheren g -Werten liegende Radikalsignal durch ein *p*-Xenylschwefel-Schwefelradikal ($C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot S-S \cdot$) oder durch Abscheidung radikalischen Schwefels verursacht wird, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die Ausdehnung des anisotropen Signals nach höheren g -Werten (in Richtung auf die g -Werte der aliphatischen Schwefelradikale²⁴⁾), die annähernd gleiche Größe der



Abbild. 4
ESR-Spektrum des
Di-*p*-xenyl-disulfid-
Photolyseproduktes



Abbild. 5
ESR-Spektrum des
p-Xenylschwefel-
Radikals

Dissoziationsenergien³⁶⁾ der C-S- und S-S-Bindung sowie die Stabilität der jüngst nachgewiesenen³⁷⁾ Di- und Polysulfidradikale des Typs $R_2N-[S]_n-S \cdot$, deren g -Wert (2.030) mit dem Mittel aus unseren Werten gut übereinstimmt, sprechen für beide Vorstellungen. — Auch die Zusammensetzung der Rekombinationsprodukte erlaubt keine Entscheidung: läßt man nämlich nach der Photolyse von 1 g Dixenyldisulfid den Radikalbelag auf dem Kühlfinger sich erwärmen, reduziert mit $LiAlH_4$ und säuert

³⁶⁾ Die Dissoziationsenergien sind allerdings nur in der aliphatischen Reihe bestimmt: $CH_3S-H = 88.8$ kcal/Mol; $CH_3S-SCH_3 = 73.2$ kcal/Mol; $CH_3-SCH_3 = 73.2$ kcal/Mol; J. L. FRANKLIN und H. E. LUMPKIN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1023 [1952].

³⁷⁾ W. G. HODGSON, S. A. BUCKLER und G. PETERS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 543 [1963].

an, so entsteht H_2S (11 mg PbS), das den beim Erwärmen aus Xenyldischwefel-Radikal gebildeten Tri- und Tetrasulfiden oder elementarem Schwefel entstammen kann. Das Rekombinationsprodukt des reinen Xenylschwefel-Radikals (vgl. unten) aus der Photolyse von Xenylmercaptan entwickelt dagegen nach der LiAlH_4 -Reduktion fast keinen Schwefelwasserstoff (weniger als 0.5 mg PbS).

Einheitliches *p*-Xenylschwefel-Radikal entsteht glatt bei der Photolyse der S—H-Bindung im *p*-Xenylmercaptan. Das ESR-Spektrum (Abbild. 5) ist dem des Phenylschwefel-Radikals weitgehend ähnlich. — Die leicht erfolgende Homolyse der S—H-Bindung ist verständlich. Sie läßt sich auch aus vielen radikalischen Additionsreaktionen und den großen Kettenübertragungskonstanten der Mercaptane folgern (*n*-Butylmercaptan $C_{60} = 22$; Dibutyldisulfid $C_{60} = 0.0125$)³⁵). Die Dissoziationsenergie der S—H-Bindung wurde allerdings etwas größer als die der S—S-Bindung gefunden³⁶).

Das schwierig zu deutende Spektrum bei der Photolyse des Dibenzylsulfids weist möglicherweise auf das Vorliegen dreier verschiedener Radikale hin. Zwei der Signale entsprechen denen, die beim Photolyseprodukt des Di-*p*-xenyl-disulfids registriert wurden. Das dritte (sehr nahe bei $g = 2.002$ liegend) könnte einem schwefelfreien Radikal zugeordnet werden. Da eine Hyperfeinstruktur mit drei Linien angedeutet ist, könnte es sich um das Benzylradikal handeln.

Wir danken herzlich den Herren Professoren K. DIMROTH und D. E. PEARSON für die Überlassung von Disulfidproben, Herrn Professor R. MECKE für die Erlaubnis zu ESR-Untersuchungen in seinem Laboratorium, und der E. MERCK AG, Darmstadt, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nachweis des Phenylschwefel-Radikals im Gaszustand: In der in Abbild. 1 wiedergegebenen Apparatur (das Photolyse-Quarzrohr von 2.5 cm Durchmesser wird mit Ausnahme der Belichtungsstelle mit einem Heizband auf ca. 100° erwärmt) wurde in einem schwachen Stickstoffstrom 1 g *Diphenylsulfid* bei 100° verdampft, der Dampf mit einer UV-Lampe (Q 300 der Quarzlampengesellschaft Hanau) bestrahlt und hinter der Belichtungsstelle überschüss. *Cumol* eingegast. Im Kondensat wurde *Thiophenol* durch potentiometrische Jodtitration³⁴) bestimmt.

Versuchsdauer (Min.)	Abstand der Bestrahlungsvon der Cumoleintrittsstelle (cm)	Thiophenol-ausb. (%)
40	4	1.3
10	4	0.6
15	10	0.7

Isolierung des Phenylschwefel-Radikals und substituierter Arylschwefel-Radikale; ESR-Messungen: 500 mg *Disulfid* wurden im Quarzrohr der in Abbild. 2 gezeigten Apparatur bei 0.01 bis 0.001 Torr mit einer Lampe Q 300 der Quarzlampengesellschaft Hanau bestrahlt. Die Verdampfung ließ sich durch einen dem Rohr unterhalb der Lampe eng anliegenden, temperierten Aluminiumblock regeln. Mit Ausnahme der Bestrahlungs- und Verdampfungszone wurden Rohr und Kondensationsteil mit einem Heizband auf ca. 100° erwärmt, der Kühlfinger wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die durchschnittliche Bestrahlungsdauer betrug

30 Min. Lediglich bei der Photolyse von Di-*p*-xenyl-disulfid wurde das Disulfid vor der Bestrahlungszone verdampft. — Zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit ersetzte man den flüssigen Stickstoff im Kühlfinger durch Petroläther von 140° K, den man sich erwärmen ließ (2.5° Temperaturzunahme/Min.), und registrierte die Zeit bis zum fast völligen Verschwinden der Radikalfarbe. — Zur ESR-Messung bei 77° K wurde die Probe an einer von flüssigem Stickstoff durchflossenen Kapillare aus Duran 50 kondensiert, die Kapillare unter flüssigem Stickstoff abgebrochen und in einen speziellen Meß-Dewar eingebracht. Duran 50 enthält praktisch keine störenden paramagnetischen Ionen; jedoch wurde in allen Fällen nach Verlöschen des Radikalsignals das ESR-Spektrum der verwendeten Kapillare gemessen.

Radikal	durch Photolyse des	Temperatur des Al-Blocks (°C)	Rekombinations- geschwindigkeit ³⁸⁾ (Min./°K)
I	Disulfids	38–40	11/171
II	Disulfids	45–50	13/175
III	Disulfids	60–70	25/203
IV	Disulfids	35	21/195
V	Disulfids	70–80	16/182
VII	Disulfids	55–60	18/188
VIII	Disulfids	60–65	14/177
IX	Disulfids	40	19/187 ³⁹⁾
X	Diselenids	32	25/203
VI	Mercaptans	28–30	23/199

Rekombination und Reduktion des Phenylschwefel-Radikals: 560 mg *Diphenyldisulfid* wurden innerhalb 105 Min. bei 39° Kühlblocktemperatur verdampft und bestrahlt. Nach langsamem Erwärmen des Kondensats (Verschwinden der roten Farbe) rührte man den Kühlfinger in 40 ccm *Cumol*. Jodometrische Titration der *Cumol*-Lösung ergab 4% *Thiophenol*, bez. auf eingesetztes, jedoch nicht völlig verdampftes Disulfid. — Bei einem gleichen Versuch wurde der 77° K kalte Finger schnell in 40 ccm *Cumol* gerührt. Danach wurden 10% *Thiophenol* bestimmt.

³⁸⁾ Der Kühlfinger wurde um 2.5°/Min. erwärmt. Nach der angegebenen Zeit, als am Finger die angegebene Temperatur herrschte, war die Radikalfarbe fast verschwunden. In allen Fällen — ausgenommen beim Benzylschwefel-Radikal — wurde nach Beendigung des Versuches auf dem Finger nur die reine Disulfid- bzw. Diselenidfarbe beobachtet.

³⁹⁾ Nach dieser Zeit ist die grüne Färbung verschwunden; die verbleibende gelbe Farbe nimmt bis zum Erreichen von 201° K ab. Eine geringe gelbliche Verfärbung bleibt bestehen.