

## ULRICH SCHMIDT, KARLHEINZ KABITZKE und KLAUS MARKAU

Über organische Schwefelradikale, VIII<sup>1)</sup>

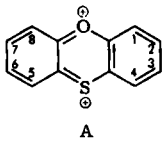
## Über Phenoxthin-Radikationen

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

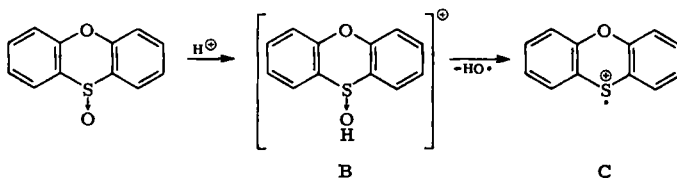
(Eingegangen am 12. Oktober 1963)

In den tiefblauen Lösungen von Phenoxthinsulfoxyden in konzentrierter Schwefelsäure zeigt die ESR-Spektroskopie hohe Radikalkonzentrationen an. Bei einigen substituierten Phenoxthinsulfoxyden wird dabei eine so einfache Hyperfeinstruktur beobachtet, daß sich das ESR-Spektrum unter der Annahme der Bildung einfacher Phenoxthin-Radikalsalze C plausibel deuten läßt. Bei der Oxydation der Phenoxthine in Zinntetrachlorid mit Halogen fallen die beständigen festen Hexachlorostannate der Radikationen aus. — Die beobachteten *g*-Faktoren und Spektrenbreiten, die im Bereich der für substituierte Diarylsulfoniumsalze gefundenen Werte liegen, weisen darauf hin, daß die Phenoxthin-Radikationen ausgesprochene Schwefel-Radikationen sind.

Phenoxthinsulfoxyde lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. S. SMILES<sup>2)</sup> hat diesen Befund mit der Bildung chinoider Salze A erklärt. R. WIZINGER und W. HÜCKEL haben später die Farbsalze der Phenoxthine, Thianthrene, Phenoxtellurine u. ä. als Verbindungen einer anomalen Wertigkeitsstufe<sup>3)</sup> und als Radikationen<sup>4)</sup> gedeutet. Ein experimenteller Beweis für den Radikalcharakter wurde bisher nicht erbracht.



Im Zusammenhang mit Synthesen chlorierter Phenoxthine hatten wir durch ESR-Messungen in den blauen Schwefelsäure-Lösungen chlorierter Phenoxthin-S-oxyde hohe Radikalkonzentrationen nachgewiesen und die Bildung der Radikalsalze C durch Ablösung eines OH-Radikals aus dem Sulfoxydsalz B erklärt<sup>5)</sup>:



Zumindest beim Auflösen der von uns untersuchten substituierten Phenoxthin-S-oxyde in Schwefelsäure bildet sich in der Kälte wohl zunächst das Sulfoxydsalz B. Die Lösung ist nämlich anfangs nur sehr schwach blau gefärbt und enthält eine geringe Radikalkonzentration.

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: U. SCHMIDT, K. KABITZKE und K. MARKAU, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>2)</sup> TH. HILDITCH und S. SMILES, *J. chem. Soc. [London]* **99**, 408 [1911].

<sup>3)</sup> R. WIZINGER, *Z. angew. Chem.* **42**, 668 [1929].

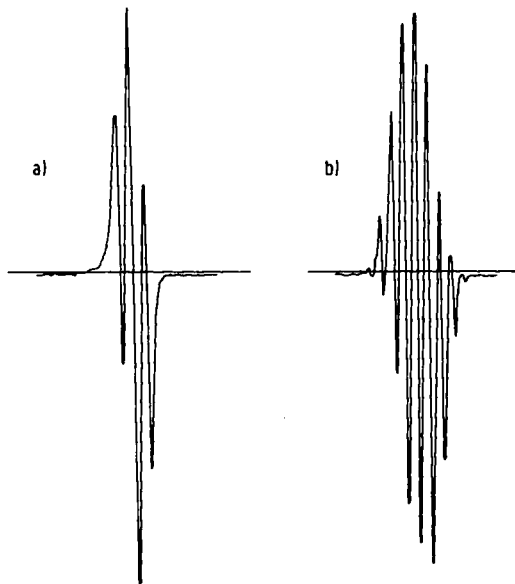
<sup>4)</sup> W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, 4. Auflage, 1. Band, S. 157, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig 1943.

<sup>5)</sup> K. KABITZKE, *Diplomarb.*, Univ. Freiburg i. Br. 1960.

Erst nach einigen Stunden oder schneller bei leichtem Erwärmen färbt sich die Lösung zunehmend tiefer blau, wird viskoser und enthält eine etwa hundertmal höhere Radikalkonzentration. — Beim Eingießen der tiefblauen Radikalsalzlösung in Wasser fällt das farblose substituierte Phenoxthin aus. Das Filtrat enthält Wasserstoffperoxyd oder eine Persäure. Das *Oxydations*produkt aus der Disproportionierung des Radikalions C bei der Hydrolyse haben wir nicht gefunden; H. DREW<sup>6)</sup> hat dagegen nach dem Eingießen schwefelsaurer Phenoxthinsulfoxydlösungen in Wasser Phenoxthin-Phenoxthinsulfoxyd-Mischungen isoliert.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Schwefelradikale haben wir uns zunächst mit einfacheren Schwefelradikationen aus Diarylthioäthern (Diarylsulfoniumsalzen) befaßt<sup>7)</sup>, die uns von allgemeinerem Interesse schienen. Zwei Jahre nach unserem Nachweis eines substituierten Phenoxthin-Radikalions haben B. LAMOTTE, A. RASSAT und P. SERVOZ-GAVIN<sup>8)</sup> die blauviolette Lösung des *unsubstituierten* Phenoxthins in konzentrierter Schwefelsäure untersucht und ESR-spektroskopisch hohe Radikationenkonzentration nachgewiesen. Die Hyperfeinstruktur ist jedoch unsymmetrisch und schwer zu deuten. Statt der theoretisch zu erwartenden Linienzahl von  $3^4 = 81$  erhält man ein Spektrum von etwa 30 Linien.

Durch systematische Untersuchung der Lösungen *substituierter* Phenoxthinsulfoxyde haben wir einfache Feinstrukturspektren beobachtet, welche die Struktur eines S-Radikalions C beweisen: Das 1.3.4.5.6.8-Hexachlor-phenoxthin-S-oxyd zeigt in Schwefelsäure ein einfaches, symmetrisches Dreilinienspektrum mit einem Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1, das nur mit der Kopplung der beiden in *p*-Stellung zum Radikalschwefel stehenden Protonen zu deuten ist (Abbild. 1 a). Auch beim Ersatz eines oder



Abbild. 1. ESR-Spektren der Radikationen aus a) 1.3.4.5.6.8-Hexachlor-phenoxthin und b) 3.6-Dimethyl-phenoxthin

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] **1928**, 511.

<sup>7)</sup> U. SCHMIDT, K. KABITZKE und K. MARKAU, Angew. Chem. **72**, 708 [1960]; Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>8)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 1508 [1962].

zweier Chloratome durch Hydroxylgruppen (wahrscheinlich in 1- und 8-Stellung) verändert sich das Dreilinienspektrum nicht, ein weiterer Hinweis darauf, daß die Protonen phenolischer Hydroxylgruppen in Schwefel-Radikationen nicht koppeln<sup>7)</sup>. Auch nach Methylierung der Hydroxylgruppe bleibt die Dreiliniensfeinstruktur erhalten; Protonen von Methoxylgruppen koppeln also weder in Phenoxthin-Radikalsalzen, Diarylsulfoniumsalzen<sup>7)</sup> noch in Triarylamminiumsalsen<sup>9)</sup>.

Beim 1.3.6.8-Tetrachlor-phenoxthin-Radikation wäre eine Auflösung des Spektrums in 9 Linien (2 Protonenpaare = 3<sup>2</sup> Linien) und beim 3.6-Dichlor-phenoxthin-Radikation in 27 Linien denkbar (3 Protonenpaare = 3<sup>3</sup> Linien). Registriert wurde in beiden Fällen das gleiche Dreilinienspektrum. Schon die Anwesenheit zweier Chloratome in 3.6-Stellung genügt also, um das unübersichtliche Spektrum des unsubstituierten Phenoxthin-Radikations weitgehend zu vereinfachen. Nach Blockierung der 3.6-Stellungen koppeln demnach bevorzugt die Protonen in 2.7-Stellung. Auch beim Thianthren-Radikation<sup>10)</sup> hat man eine bevorzugte Kopplung der vier zu den Schwefelatomen in *p*-Stellung stehenden Protonen beobachtet.

Komplizierter ist das Spektrum des 3.6-Dimethyl-phenoxthin-Radikations mit einer Hyperfeinstruktur von neun Linien (Abbild. 1 b). Ein Neunlinienspektrum läßt sich erklären durch die Annahme einer Kopplung mit zwei Protonenpaaren (3<sup>2</sup> Linien) oder mit acht gleich stark koppelnden Protonen (8 + 1 Linien). Im ersten Fall wäre ein maximales Intensitätsverhältnis von 1 : 4 zu erwarten. Das gefundene (0.8 : 8 : 28 : 53 : 59 : 53 : 28 : 8 : 0.8) ist jedoch völlig davon verschieden und entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit an dem nicht völlig aufgelösten Spektrum dem bei einer Kopplung mit acht gleichstark koppelnden Protonen zu erwartenden (1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1). Wir vermuten deshalb eine etwa gleich starke Kopplung der sechs Methylprotonen und zweier Kernprotonen — wahrscheinlich der beiden bevorzugten in Stellung 2 und 7.

B. VENKATARAMAN, B. G. SEGAL und G. K. FRAENKEL<sup>11)</sup> haben schon früher festgestellt, daß Methyl- und Kernprotonen in gleicher Stärke koppeln können, wie z. B. beim 2.5-Dimethyl-benzosemichinonradikal mit seinem Neunlinienspektrum. — Beim *p,p'*-Dimethyl-diphenylsulfoniumion ohne bevorzugte Protonen in *p*-Stellung zum Radikal-Schwefel koppeln nur die sechs Methylprotonen (6 + 1 Linien)<sup>7)</sup>.

Durch Oxydation von Phenoxthinen in Zinntetrachlorid mit Halogen erhält man die Phenoxthin-Radikationen in Form der tiefblauen, festen Hexachlorostannate. Sie sind feuchtigkeitsempfindlich, in trockener Atmosphäre jedoch stabil.

Die Gesamtbreite der ESR-Spektren der Phenoxthin-Radikationen beträgt etwa 10 Gauß (Tab.). Sie sind also wesentlich schmaler als die Radikalspektren der aromatischen, kondensierten Kohlenwasserstoffe (ca. 25—35 Gauß), was auf eine erhebliche Lokalisation des einsamen Elektrons an einem Heteroatom hinweist. Da auch die *g*-Faktoren (um 2.007) völlig im Bereich der für substituierte, aromatische Sulfoniumsalze gefundenen Werte liegen<sup>7)</sup>, läßt sich eine hohe Lokalisation des Spinelektrons am Schwefel annehmen.

<sup>9)</sup> K. H. HAUSSER, Heidelberg, Privatmittel.

<sup>10)</sup> H. J. SHINE, C. F. DAIS und R. J. SMALL, J. chem. Physics 38, 569 [1963].

<sup>11)</sup> J. chem. Physics 30, 1006 [1959].

## ESR-Spektren von Phenoxthin-Radikationen in konz. Schwefelsäure

| Radikalion aus                              | g-Faktor | Gesamtspek-<br>trenbreite<br>(Gauß) | Linien-<br>abstand<br>(Gauß) |
|---|----------|-------------------------------------|------------------------------|
| Phenoxthin                                  | 2.0063   | 9.6                                 | 0.30—0.35                    |
| 1.3.4.5.6.8-Hexachlor-phenoxthin            | 2.0072   | 10.1                                | 2.0                          |
| 3.4.5.6.8-Pentachlor-1-hydroxy-phenoxthin   | 2.0072   | 9.1                                 | 2.0                          |
| 3.4.5.6-Tetrachlor-1.8-dihydroxy-phenoxthin | 2.0069   | 9.8                                 | 2.3                          |
| 3.4.5.6.8-Pentachlor-1-methoxy-phenoxthin   | 2.0073   | 9.5                                 | 2.1                          |
| 1.3.6.8-Tetrachlor-phenoxthin               | 2.0073   | 9.8                                 | 2.1                          |
| 3.6-Dichlor-phenoxthin                      | 2.0072   | 9.3                                 | 2.1                          |
| 3.6-Dimethyl-phenoxthin                     | 2.0064   | 15.6                                | 1.9                          |

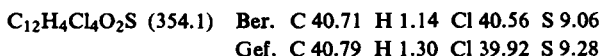
Wir danken den Herren Professoren R. MECKE und W. MAIER für die Erlaubnis, die ESR-Untersuchungen in ihren Laboratorien durchführen zu dürfen, und der E. MERCK AG, Darmstadt, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für finanzielle Unterstützung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3.6-Dichlor-phenoxthin-S-oxyl*<sup>2)</sup> und *3.6-Dimethyl-phenoxthin-S-oxyl*<sup>2)</sup> wurden nach bekannten Methoden hergestellt und durch Umkristallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt.

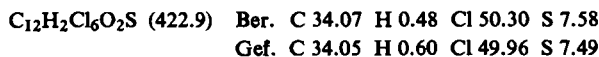
*1.3.6.8-Tetrachlor-phenoxthin-S-oxyl*: 7.0 g *3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dihydroxy-diphenylsulfoxyl* wurden in 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stdn. bei 5° und 1 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur stengelassen. Man goß in Eiswasser, trennte den Niederschlag ab und schüttelte zur Entfernung von Ausgangsphenol mit verd. wäbr. alkohol. Natronlauge durch. Der schmutzigbraune Rückstand wurde in 40 ccm Benzol gelöst, dann wurde vom Unlöslichen abgetrennt und nach Eindampfen der Benzollösung 2mal aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 550 mg *Tetrachlorphenoxthin* vom Schmp. 183—184°.

Durch Oxydation mit der äquival. Menge *Wasserstoffperoxyd* (30 %) in Eisessig erhielt man das *Oxyl* in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 196—198°.



*1.3.4.5.6.8-Hexachlor-phenoxthin-S-oxyl*: 10.0 g *3.5.6.3'.5'.6'-Hexachlor-2.2'-dihydroxy-diphenylsulfoxyl* wurden in 150 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach etwa 30 Min. bildete sich eine dicke, blaue Paste. Die Mischung wurde in Eiswasser gerührt, das Rohprodukt abgesaugt und mit wäbr. Natronlauge und Wasser gewaschen. 3maliges Umkristallisieren aus Eisessig/Benzol lieferte 6.05 g *Hexachlorphenoxthin*. Farblose Nadeln vom Schmp. 242—243°.

Durch Oxydation mit der ber. Menge *Wasserstoffperoxyd* in Eisessig erhielt man das *Oxyl* als feine, farblose Kristalle vom Schmp. 259—261°.



*3.4.5.6.8-Pentachlor-1-hydroxy-phenoxthin-S-oxyl*<sup>\*)</sup>: 4.0 g vorstehenden *Hexachlorphenoxthins* wurden in einer Lösung von 2 g KOH in 100 ccm 95-proz. Methanol 16 Stdn. im

\*) Die Stellung der Hydroxyl- bzw. Methoxygruppen ist nicht bewiesen.

Autoklaven auf 150° erhitzt. Anschließend wurde von KCl und etwas Ausgangsprodukt abgesaugt und die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus 65-proz. Äthanol erhielt man 1.6 g *Pentachlorhydroxyphenoxthin* vom Schmp. 197–202°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 207.5–208.5°. Durch Oxydation mit der ber. Menge *Wasserstoffperoxyd* in Eisessig erhielt man das *Oxyd* vom Schmp. 239–240°.

$C_{12}H_3Cl_5O_3S$  (404.5) Ber. C 35.63 H 0.75 Cl 43.83 S 7.93

Gef. C 35.40 H 0.68 Cl 43.63 S 7.84

*3.4.5.6.8-Pentachlor-1-methoxy-phenoxthin-S-oxyd*\*): 2.0 g *1-Hydroxy-pentachlorphenoxthin* wurden in einer Lösung von 0.12 g Na in 65 ccm Äthanol in der Hitze gelöst und einige Min. mit 1 g *Dimethylsulfat* gekocht. Dabei fielen sehr feine, verfilzte, farblose Nadeln aus. Aus Dioxan 1.5 g *Methoxypentachlorphenoxthin* vom Schmp. 196–198°.

Durch Oxydation mit der ber. Menge *Wasserstoffperoxyd* (30%) erhielt man das *Oxyd*. Sehr feine, farblose Nadeln vom Schmp. 214–215°.

$C_{13}H_5Cl_5O_3S$  (418.5) Ber. C 37.31 H 1.20 Cl 42.36 S 7.66

Gef. C 37.34 H 1.48 Cl 42.18 S 7.91

*3.4.5.6-Tetrachlor-1.8-dihydroxy-phenoxthin*\*): Die Kristallisationsmutterlauge des Pentachlorhydroxyphenoxthins wurde mit Wasser versetzt und das ausgefallene Rohprodukt mehrfach aus Äthanol/Wasser und schließlich aus Petroläther (120–140°) umkristallisiert. 15 g Rohprodukt lieferten so 2.3 g farblose Nadeln vom Schmp. 213–215°.

$C_{12}H_4Cl_4O_3S$  (370.1) Ber. C 38.95 H 1.09 Cl 38.33 S 8.67

Gef. C 38.58 H 1.18 Cl 38.70 S 8.42

*Radikallösungen*: Die Phenoxthin-S-oxye wurden in kalter konz. Schwefelsäure gelöst. Die gleichen Lösungen erhielt man durch Oxydation der entsprechenden Phenoxthine mit  $K_2S_2O_8$  in konz. Schwefelsäure. Konzentrationen: etwa  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  m.

*Radikalion-Hexachlorostannate*: Das Phenoxthin wurde in *Zinntetrachlorid* gelöst und mit der ber. Menge *Brom* oxydiert. Überschüss. Zinntetrachlorid wurde vom ausgefallenen blauen *Hexachlorostannat* dekantiert und das Salz mit absol. Benzol und Petroläther gewaschen. Die Salze sind feuchtigkeitsempfindlich, in trockener Atmosphäre aber wochenlang stabil.

*ESR-Messungen*: Die Spektren wurden mit einem Varian ESR-Spektrometer Typ V 4500 aufgenommen. Verwendet wurde ein rechteckiger TE 012-Hohlraum mit 100 kHz-Modulation. Die Lösungen befanden sich in einer Flachzelle von 0.5 mm Dicke in der Knotenebene. Die festen Hexachlorostannate wurden in runden Quarzröhrchen von 2 mm innerem Durchmesser untersucht. Zur Bestimmung des *g*-Faktors wurden die Magnetfelder mit einem Protonenresonanzfeldmesser, die Mikrowellenfrequenzen mit einem Hewlett-Packard-Wellenmesser bestimmt.