

Wolfgang Rundel

Arylschwefel-Radikale, I

Über die Dehydrierung tert.-butylierter Thiophenole

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 1. August 1968)

Bei der Dehydrierung und Photolyse von 2.6-di-tert.-butylierten Thiophenolen in Lösung beobachtet man Radikale mit einer Lebensdauer von Minuten, denen aufgrund ihres ESR-Spektrums und der übrigen Befunde die Struktur von 2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefel-Radikalen mit weitgehender Lokalisierung des einsamen Elektrons am Schwefel zugeschrieben wird. Die Beteiligung des Schwefels am Radikalzustand wird durch Markierung mit ^{35}S nachgewiesen.

Radikale des einbindigen Schwefels (Thiyle) ließen sich — im Gegensatz zu einer Vielzahl analoger Sauerstoffradikale — bislang nur unter bestimmten Bedingungen, die eine „physikalische“ Stabilisierung bewirken, direkt, beispielsweise durch ESR-Spektroskopie, nachweisen.

Die wichtigste Stabilisierungsmethode außer der direkten Erzeugung der Radikale auf festen Gitterplätzen in Kristallen einer geeigneten Ausgangsverbindung¹⁾ stellt die Fixierung der Radikale in einer Matrix bei tiefen Temperaturen dar. So konnten *U. Schmidt* und Mitarbb.²⁾ durch Gasphasenphotolyse von Diaryldisulfiden oder Thiophenolen im Hochvakuum und Ausfrieren der Photolyseprodukte bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs tiefgefärbige Kondensate erhalten, in denen Arylschwefel-Radikale $\text{Ar}-\text{S}\cdot$ nachgewiesen werden konnten. Bereits zwischen -100 und -70° stabilisieren sich diese Radikale durch Dimerisierung bzw. Wasserstoffabstraktion.

Vereinzelte Versuche, auf dem bei Phenolen erfolgreichen Weg durch Einbau großer Substituenten Arylschwefel-Radikale sterisch zu stabilisieren, blieben erfolglos; z. B. von *Dimroth* und *Oosterloo*³⁾ am 2.4.6-Triphenyl-thiophenol, dessen Sauerstoffanalogon sich zu einem in Lösung weitgehend stabilen Phenoxyl dehydrieren läßt, und *Pearson et al.*⁴⁾ am Triisopropylthiophenol.

Über eigene Versuche mit tert.-butylierten Thiophenolen soll im folgenden berichtet werden.

Wie sich bereits bei der Synthese des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenols (**2a**) zeigte⁵⁾, vermögen übereinstimmend mit der Voraussage an Hand von Modellen selbst *o*-ständige tert.-Butyl-Substituenten die Disulfidbildung nicht zu unterbinden⁶⁾, so daß

1) Z. B. Cysteinyl-Radikale durch γ -Bestrahlung von Cystin-dihydrochlorid-Einkristallen, *Y. Kurita* und *W. Gordy*, *J. chem. Physics* **34**, 282 (1961).

2) *U. Schmidt*, *A. Müller* und *K. Markau*, *Chem. Ber.* **97**, 405 (1964); dort auch ausführliche Literatur zum Thema und Diskussion des Problems.

3) *K. Dimroth* und *G. Oosterloo*, *Angew. Chem.* **70**, 165 (1958).

4) *D. E. Pearson*, *D. Caine* und *L. Field*, *J. org. Chemistry* **25**, 867 (1960).

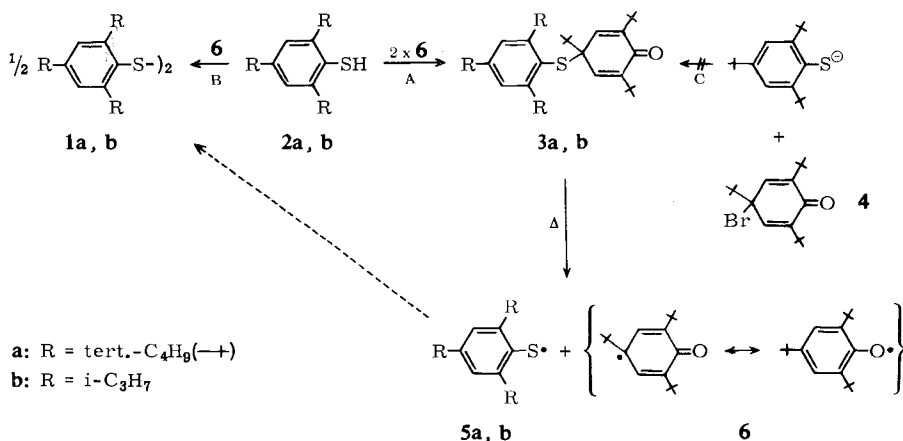
5) ^{5a)} *W. Rundel*, *Z. Naturforsch.* **15b**, 546 (1960), ohne exp. Angaben. ^{5b)} *W. Rundel*, *Chem. Ber.* **101**, 2956 (1968).

6) Über Rotationshinderung bei tert.-butylierten Diphenyldisulfiden siehe *H. Kessler* und *W. Rundel*, *Chem. Ber.* **101**, 3350 (1968).

mit einem stabilen Radikal $\text{Ar}\text{---S}\cdot$ als Endprodukt der Dehydrierung nicht zu rechnen war. Zum Nachweis eines intermediär auftretenden Arylschwefel-Radikals durch ESR-Spektroskopie schien die in homogener Phase durchführbare Dehydrierung mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy (**6**) besonders geeignet.

Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol (**2a**) mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy (**6**)

Gegensätzlich zum Verhalten sterisch nicht gehinderter Thiophenole⁷⁾, auch der 2.4.6-Triisopropyl-Verbindung **2b**, die unter Verbrauch von 2 Äquivalenten **6** unter Bildung chinolider 1:1-Addukte **3** aus dehydriertem Thiophenol und **6** reagieren (Weg A), war mit **2a** die Reaktion bereits nach Zugabe von 1 Äquivalent Dehydrierungsmittel beendet.



Als Reaktionsprodukt isolierte man entsprechend Weg B nur das Disulfid **1a** neben 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol, ohne daß sich Anzeichen für ein mit **1a** im Gleichgewicht stehendes „stabiles“ Arylschwefel-Radikal **5a** ergaben^{5a)}.

Hätte sich **3a** gebildet, so wäre eine radikalische Dissoziation zu **5a** (und **6**) zu erwarten gewesen⁸⁾. Beim Versuch der Darstellung von **3a** auf Weg C aus dem chinoliden Bromid **4** und dem Li-Salz von **2a** isolierte man jedoch neben **6** ausschließlich wieder **1a**. Vermutlich ist für **3a**, das sich als Stuart-Briegleb-Modell gerade noch aufbauen läßt, bei Raumtemperatur die Stabilitätsgrenze überschritten, so daß man nur die thermischen Zerfallsprodukte, eben **6** und als stabiles Folgeprodukt von **5a** das Disulfid **1a**, isoliert.

Zum Erfolg führten Dehydrierungsversuche mit einem Unterschuß an **6**, als man die Vereinigung durch Auftauen der übereinander im ESR-Meßröhrchen eingefrorenen Reaktionspartner vornahm: direkt nach dem Mischen beobachtete man anstelle des

⁷⁾ K. Ley, E. Müller und W. Schmidhuber, *Angew. Chem.* **70**, 75 (1958).

⁸⁾ Bei der analogen Verbindung **3b** aus 2.4.6-Triisopropyl-thiophenol und **6** beobachtet man beim Erwärmen in Lösung Färbung und ESR-Signal von **6**, während die Thiylhälfte **5b** sich durch sofortige Dimerisation zum Disulfid, das man auch isoliert, der ESR-Beobachtung entzieht.

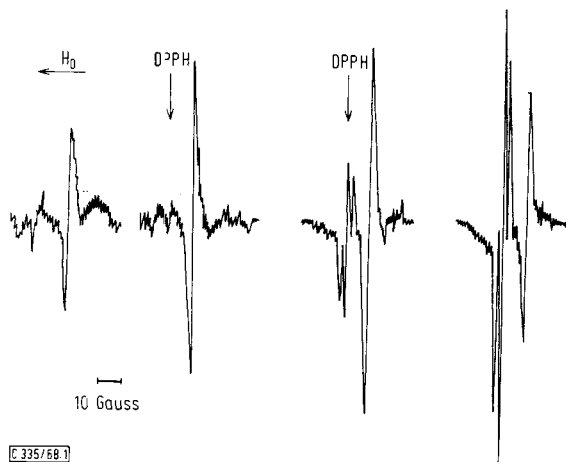
Triplettsignals von **6** ein schwaches Einliniensignal bei kleinerem Feld ($g \approx 2.010$), das langsam an Intensität verlor und nach seiner Lage im H_0 -Feld möglicherweise von **5a** herrühren konnte.

Photolyse von **2a** und weitere Dehydrierungsversuche

Als weitere, den ESR-Nachweis nicht beeinträchtigende Methoden zur Erzeugung des vermuteten Arylschwefel-Radikals **5a** kamen neben der Dehydrierung von **2a** mit Bleidioxid, die ebenfalls direkt in einem ESR-Meßröhrchen vorgenommen werden kann, die Photolyse von **2a** oder **1a**, ferner die Einwirkung geeigneter kurzlebiger und deshalb zu keinem eigenen ESR-Signal Anlaß gebender Radikale auf **2a** in Frage.

Nach allen drei Methoden konnte mit **2a** gleichfalls das bei der Dehydrierung mit **6** beobachtete, dem Radikal **5a** zugeschriebene Einliniensignal bei $g = 2.010$ erzeugt werden (Abbild. 1).

Eine benzolische oder CCl_4 -Lösung von **2a** färbt sich beim Schütteln mit *Bleidioxid* vorübergehend dunkelgelb. Das ungefähr zum selben Zeitpunkt erscheinende ESR-Signal ist jedoch unabhängig von dieser Färbung, die sehr schnell dem helleren Gelb des Disulfids **1a** Platz macht⁹⁾. Bei längerer Einwirkung, vor allem eines größeren Überschusses an Bleidioxid, tritt neben dem langsam an Intensität verlierenden Einliniensignal ein über lange Zeit stabiles intensiveres Triplettsignal bei höherem Feld auf. Dieses Sekundärsignal rührt nach Lage im H_0 -Feld und Feinstruktur mit größter Wahrscheinlichkeit von Tri-tert.-butyl-phenoxy **6**



Abbild. 1. ESR-Spektren bei der Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol (**2a**) mit Bleidioxid in CCl_4 . Zeitfolge von links nach rechts in Abständen von ca. 10 Min. und jeweiligem Umschütteln der Meßprobe. Die beiden letzten Spektren sind mit halber Intensität registriert. Die senkrechten Pfeile markieren die Lage des Signals von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH; entsprechend $g = 2.0036$)

⁹⁾ Die bei der Einwirkung von PbO_2 auf sterisch nicht gehinderte Thiophenole mit der Disulfidbildung stöchiometrisch gekoppelte Bildung von Pb^{II} -Thiophenolaten (*T. Mukaiyama und T. Endo, Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 2388 (1967)) tritt hier offenbar nicht mehr ein; im präparativen Versuch isoliert man prakt. quantitativ das Disulfid. Die beobachtete Gelbfärbung könnte allerdings von einer vorübergehenden Salzbildung herrühren.

her. Da dieses Phänomen völlig unabhängig von dem Grad der Reinigung von **2a** auftritt und analoge Sekundär-Radikale auch bei der PbO₂-Dehydrierung anderer 2.6-Di-tert.-butylthiophenole (s. S. 363) beobachtet werden, kann eine Verunreinigung des eingesetzten **2a** durch Tri-tert.-butyl-phenol als Ursache mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden. Man muß annehmen, daß durch das Dehydrierungsmittel in geringem Umfang eine oxydierende Entschwefelung der Thiophenole erfolgt¹⁰⁾. Abbild. 1 zeigt das beobachtete ESR-Signal in verschiedenen Stadien der Reaktion.

Bei der *Photolyse* von **2a** in Benzol, Hexan oder Tetrachlormethan kann man bereits nach kurzer UV-Einstrahlung die ESR-Linie bei $g = 2.010$ beobachten. Als stabiles Reaktionsprodukt isoliert man nach länger dauernder Lichteinwirkung neben unverändertem **2a** wieder das Disulfid **1a**, daneben bilden sich jedoch kleine Mengen übelriechender schwefelhaltiger Zersetzungsprodukte, u. a. Schwefelwasserstoff und in Benzollösung Thiophenol. Vermutlich sind es diese Produkte, die bei längerer Versuchsdauer die Radikalbildung immer mehr stören.

Der hier in den Dunkelperioden¹¹⁾ an der Intensitätsabnahme des ESR-Signals gut zu beobachtende „Zerfall“ der photolytisch erzeugten Radikale folgt bei einer maximal erreichbaren Anfangskonzentration von ca. 10^{-4} bis $10^{-5} m$ unerwarteter Weise recht genau einem Zeitgesetz erster Ordnung.

Die für verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel ermittelten ungefähren Halbwertszeiten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Radikale besitzen eine mittlere Lebensdauer in der Größe von Minuten (dies gilt auch für die anderen Erzeugungsarten), wobei ihre Stabilität in Tetrachlorkohlenstoff beträchtlich größer ist als in Benzol oder auch Hexan.

Tab. 1. Halbwertszeiten für den Zerfall der photolytisch aus **2a** erzeugten Radikale

t [°C]	$t_{1/2}$ (Benzol)	$t_{1/2}$ (CCl ₄)
30°	2.5 Min.	11 Min.
40°	0.8 Min.	2 Min.
50°	*)	0.7 Min.

*) Abfallkurve nicht mehr registrierbar.

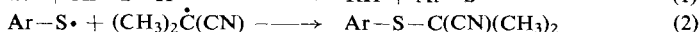
Auch mit dem Disulfid **1a** konnte das **5a** zugeschriebene ESR-Signal beobachtet werden, allerdings nur bei Verwendung eines Hg-Niederdruckbrenners als Lichtquelle und weit weniger intensiv als bei **2a**¹²⁾.

Von den zur Dehydrierung von **2a** durch *instabile Radikale* R• (Gleichung (1)) in Frage kommenden Radikal-Generatoren erwies sich thermisch zerfallendes Dibenzoylperoxid als am günstigsten. An einer benzolischen Lösung beider Komponenten konnte bei 80° das Thiyl-Signal bei $g = 2.0103$ über mehrere Stunden mit der bei den Photolyse-Experimenten nur im Optimum erreichbaren Intensität stationär beobachtet werden.

¹⁰⁾ Bedingt durch die Lage des Redoxgleichgewichts zwischen **2a** und **6** kann ein von **6** herrührendes ESR-Signal erst nach völligem Verbrauch von **2a** auftreten.

¹¹⁾ Durch Licht, auch längerwelliges als es zur Radikalerzeugung erforderlich ist, wird das ESR-Signal nach einem noch ungeklärten Mechanismus praktisch reversibel auf ca. $1/5$ bis $1/10$ seines Dunkelwertes abgeschwächt, bei laufender ESR-Messung während der Photolyse erreicht das Signal deshalb erst im Augenblick des Ausblendens der Lichtquelle seine volle Intensität, um dann langsam abzufallen.

¹²⁾ Trotz der im Vergleich zur S—H-Bindung in der Regel weniger festen S—S-Bindung der Disulfide. Vgl. zu diesem Problem *K. J. Rosengren*, Acta chem. scand. **16**, 1401 (1962), auch l. c.²⁾, S. 412ff.



Als weniger günstig erwies sich α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril]¹³⁾, mit dem sich wesentlich geringere stationäre Radikal-Konzentrationen einstellen. Überdies beobachtet man hiermit neben der Disulfidbildung (Reaktion (3)) in geringerem Umfang auch die von *Bruin, Bickel* und *Kooyman*¹³⁾ bei sterisch *nicht* gehinderten Thiophenolen beschriebene Kombination mit 1-Methyl-1-cyan-äthyl-Radikalen zum Thioäther (Reaktion (2)), hier dem [1-Methyl-1-cyan-äthyl]-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-sulfid. Aus der Reaktion von **2a** mit Dibenzoylperoxid dagegen isoliert man außer unverändertem **2a** und dem Disulfid **1a** lediglich geringe Mengen Biphenyl und Benzoesäure, vor allem bei längerer Versuchsdauer, wenn die Konzentration an **2a** allmählich absinkt, und bei erhöhter Zersetzungstemperatur.

Dehydrierung weiterer (tert.-butylierter) Thiophenole

Tab. 2 zeigt die Resultate der unter analogen Bedingungen vorgenommenen Dehydrierung bzw. Photolyse weiterer tert.-butylierter und einiger als Vergleich interessierender andersartig substituierter Thiophenole, ferner einiger weiterer Verbindungen, die ebenfalls zur Bildung von **5a** fähig sein sollten (Nr. 4) oder aber als mögliche Fehlerquelle in Frage kamen (Nr. 1–3), ferner der zu **2a** analogen Selenverbindung (Nr. 12).

Tab. 2. Dehydrierung bzw. Photolyse weiterer Verbindungen

Nr.	Substanz	Methode	ESR-Signal	Bemerkungen
1.	2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol	1a)	Triplet	anderer <i>g</i> -Faktor!
2.	2a + wenig 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol	1 (2)	+	kein Unterschied zu reinem 2a)
3.	Schwefel	1	—	
4.	1-Methylmercapto-2.4.6-tri-tert.-butyl-benzol	1	(+)	+ weitere Signale bei kleinerem <i>g</i>
5.	2.4.6-Triphenyl-thiophenol	1	—	
6.	2.4.6-Triisopropyl-thiophenol (2b)	1, 2	—	
7.	2.6-Di-tert.-butyl-thiophenol	1, 2, 3	+	
8.	2.4-Di-tert.-butyl-thiophenol	1, 3	—	
9.	2.5-Di-tert.-butyl-thiophenol	1, 3	—	
10.	4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	1, 2, 3	+	
11.	4-Dimethylamino-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	1, 3	—	
12.	2.4.6-Tri-tert.-butyl-selenophenol	1, 2	—	(Aryl-Se-Radikal)

Methode: 1 = Photolyse; 2 = Dehydrier. mit PbO₂; 3 = mit Dibenzoylperoxid.

a) Blitzlichtphotolyse zu 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl: *E. J. Land, G. Porter* und *E. Strachan*, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1885 (1961).

b) Ausoxydation mit PbO₂ liefert ein kräftiges Signal von 6.

Wie man sieht, ist für eine nachweisbare Radikalbildung tert.-Butyl-Substitution beider *ortho*-Stellungen Voraussetzung¹⁴⁾. Sterisch weniger anspruchsvolle Substitu-

¹³⁾ *P. Bruin, A. F. Bickel* und *E. C. Kooyman*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 1115 (1952); *Y. Schaafsma, A. F. Bickel* und *E. C. Kooyman*, ebenda **76**, 180 (1957): Reaktion von Cyanisopropyl-Radikalen mit sterisch nicht gehinderten Thiophenolen.

¹⁴⁾ bzw. Substitution durch Adamantyl-(1)-Reste, vgl. *W. Rundel*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

enten, wie Phenyl- oder Isopropylreste, sind noch nicht ausreichend, auch verhindert bereits eine freie *ortho*-Stellung die Radikalbildung. Unerwartet ist das negative Resultat bei der *p*-Dimethylamino-Verbindung (Nr. 11 d. Tab.), umso mehr, als eine *p*-Dimethylamino-Gruppe nach den Befunden von *U. Schmidt*¹⁵⁾ ein entsprechendes Arylschwefel-Radikal eher stabilisieren sollte. Zur experimentellen Klärung dieser Frage sollen noch weitere 4-substituierte 2,6-Di-*tert.*-butyl-thiophenole, vor allem auch solche mit elektronenziehenden Substituenten, untersucht werden. Hier sei lediglich noch erwähnt, daß sich im Gegensatz zu den positiv reagierenden Verbindungen (**2a** und Nr. 7 und 10 d. Tab.) die 4-Dimethylamino-Verbindung selbst in festem Zustand als sehr oxydationsempfindlich erwies (vgl. l. c.^{5b)}).

Die mit den übrigen *tert.*-butylierten Thiophenolen beobachteten ESR-Spektren unterscheiden sich nach Aussehen und innerhalb der erzielten Meßgenauigkeit auch nach Lage im H_0 -Feld praktisch nicht von den mit **2a** gewonnenen Spektren.

Die Struktur der beobachteten Radikale

Aufgrund ihrer Entstehungsweise kann man für die mit **2a** und einigen Homologen erhaltenen Radikale Arylschwefel-Radikalstruktur $Ar-S\cdot$ annehmen. Dafür spricht auch der hohe, stark vom Wert für das freie Elektron (2.0023) abweichende *g*-Faktor, wie man ihn auch bei „stabilisierten“ Schwefel-Radikalen stets beobachtet¹⁶⁾, und der bei diesen Radikalen allgemein auf eine starke Lokalisierung des Spinelektrons am Schwefel schließen läßt. Zu einer solchen Lokalisierung¹⁷⁾ stimmt in diesem Fall die offenbar geringe, nicht zu einer beobachtbaren Feinstruktur führende Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den Protonen des aromatischen Kerns bzw. als Folge davon die große Ähnlichkeit der mit den verschiedenen Verbindungen erhaltenen ESR-Signale (s. oben). Gegen eine Arylschwefel-Radikalstruktur scheint nach den bisherigen Erfahrungen die verhältnismäßig lange Lebensdauer zu sprechen, außerdem die nicht mit einer Dimerisierung zum Disulfid vereinbare Reaktionsordnung für den Dunkelzerfall bei den Photolyseexperimenten. In Anbetracht der ebenfalls möglichen Stabilisierung durch H-Abstraktion oder unter Thioätherbildung¹⁸⁾, die zumindest im hier erfaßten Bereich geringer Konzentration und unter diesen Bedingungen die Dimerisierung zum Disulfid überspielen könnte, stellt dieser Befund kein gewichtiges Gegenargument dar. Für diese Art der Stabilisierung spricht überdies die größere Lebensdauer der Radikale in Tetrachlormethan¹⁹⁾ und die Beobachtung, daß in Isopropylalkohol als Lösungsmittel sich photolytisch mit **2a** kein ESR-Signal erzeugen läßt.

¹⁵⁾ l. c.²⁾ sowie *U. Schmidt* und *A. Müller*, *Liebigs Ann. Chem.* **672**, 90 (1964), ferner *L. Field*, *T. F. Parsons* und *D. E. Pearson*, *J. org. Chemistry* **31**, 3550 (1966), S. 3553.

¹⁶⁾ Für das unter ähnlichen Bedingungen vermessene mesomere N-S-Radikal 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidyl-(1)-thiyl wurde ein *g*-Faktor von 2.0173 bestimmt, wozu in diesem Fall auch der Stickstoff einen Anteil beiträgt; *J. E. Bennett*, *H. Sieper* und *P. Tavs*, *Tetrahedron* [London] **23**, 1697 (1967).

¹⁷⁾ In diese Richtung deuten auch im Hause durchgeführte MO-Rechnungen für Radikale vom Typ $C_6H_5-X\cdot$ ($X = O, S, NH$), Privatmitteilung von *Dr. K. Scheffler*.

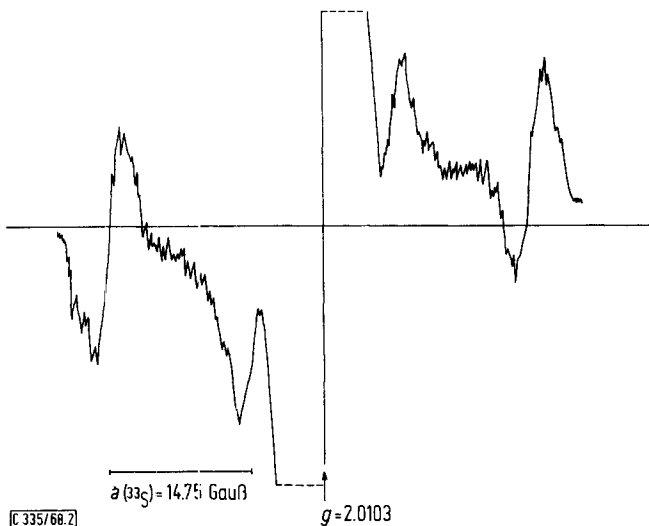
¹⁸⁾ l. c.²⁾, S. 409; *Y. Schaafsma*, *A. F. Bickel* und *E. C. Kooyman*, *Tetrahedron* [London] **10**, 76 (1960), *H. van Zwet* und *E. C. Kooyman*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **86**, 1143 (1967).

¹⁹⁾ Ein analoges Beispiel bei Oxylen vgl. *F. Feichtmayr* und *G. Scheibe*, *Z. Naturforsch.* **13b**, 51 (1958).

Aus den Reaktionsprodukten kann nicht zwangsläufig auf die Struktur der beobachteten Radikale geschlossen werden, denn die Produkte müssen ja nicht unbedingt aus den Radikalen entstanden sein, und außerdem könnte ein wirklich über diese Radikale gebildetes Produkt wegen zu geringer Menge übersehen worden sein. Im Falle der Dibenzoylperoxid-induzierten Reaktion allerdings hat ein solcher Schluß einige Beweiskraft zugunsten der angenommenen Struktur, denn hier hat das Einzelradikal (bei 80°) sicher so geringe Lebensdauer, daß zum Aufrechterhalten der erzielten stationären Konzentration über mehrere Stunden ein beträchtlicher Umsatz über die dauernd nachgebildeten Radikale erfolgen muß.

Für eine Dehydrierung von **2a** zu wenig reaktiven Arylschwefel-Radikalen spricht auch die ausgeprägte Inhibitorwirkung, die **2a** bei der durch thermisch zerfallendes Dibenzoylperoxid ausgelösten Polymerisation von Acrylnitril zeigt²⁰⁾.

An dem zu 11.5% mit dem kernmagnetischen Isotop ^{33}S ($I = 3/2$) markierten **2a** beobachtet man im ESR-Spektrum (photolytisch und mit Dibenzoylperoxid) symmetrisch zur Hauptlinie ($g = 2.0103 \pm 0.0002$) ein von der Wechselwirkung des Spinelektrons mit dem kernmagnetischen Isotop herrührendes Quartett im Intensitätsverhältnis 100 : 12 (ber. 100 : 13) mit einer Hyperfeinaufspaltung $a(^{33}\text{S}) = 14.75$ Gauß bei einer Linienbreite von ca. 2.8 Gauß (Abbild. 2). Damit ist die Beteiligung des Schwefels am Radikalzustand sicher bewiesen²¹⁾, d. h. es handelt sich bei **2a** um ein echtes Schwefel-Radikal.



Abbild. 2. ESR-Spektrum bei der Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol mit 11.5% ^{33}S

20) Zur Inhibitorwirkung von **2a** vgl. auch *D. V. Gardner, J. A. Howard und K. U. Ingold, Canad. J. Chem.* **42**, 2847 (1964).

21) *W. Rundel und K. Scheffler, Angew. Chem.* **77**, 220 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 243 (1965).

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons am Schwefel läßt sich aus der gemessenen (isotropen) HFS-Aufspaltung mit Hilfe der von *Chantry et al.*²²⁾ angegebenen ³³S-Kopplungskonstanten nur der 3s-Anteil entnehmen, er beträgt ca. 1.7%. Über den wichtigeren p-Anteil²³⁾ könnte erst die an orientierten Radikalen zu messende anisotrope Aufspaltung Auskunft geben.

Andere Strukturen als **5** mit radikalischem Schwefel sind aufgrund des ³³S-Experiments natürlich nicht auszuschließen. Eine Ablösung des radikalischen Schwefels vom aromatischen Kern, die das Fehlen einer Feinstruktur bzw. die Ähnlichkeit der mit den einzelnen Ausgangsverbindungen erhaltenen Spektren ebenfalls erklären würde, dürfte jedoch wegen des eindeutigen Effektes der *o*-tert.-Butyl-Substituenten auszuschließen sein; es wäre dann im Gegenteil nicht einzusehen, warum die Radikalbildung auf die wenigen tert.-butylierten Verbindungen beschränkt sein sollte. Es müssen aber auch kompliziertere, beispielsweise vom Disulfid abgeleitete (geladene oder ungeladene) Strukturen in Betracht gezogen werden, wie sie sich etwa durch Anlagerung eines Thiyls **5** an **2a** oder dessen Anion ergeben²⁴⁾. Die für solche Strukturen, deren Existenz bei tiefen Temperaturen wahrscheinlich gemacht werden konnte²⁵⁾, bei symmetrischer Verteilung des Spinelektrons auf beide Schwefelatome im Isotopenexperiment zu erwartende zusätzliche Feinstruktur durch doppelt ³³S-markierte Moleküle (1.3%) wäre wegen zu geringer Intensität der Einzellinien dem Nachweis sicher entgangen. Das gefundene Intensitätsverhältnis zwischen Haupt- und Isotopensignal spricht jedoch gegen solche Strukturen mit *zwei* gleichwertigen Markierungspositionen, denn die Häufigkeit einfach markierter Doppelmoleküle müßte hier 20.4% betragen.

Mit den nötigen Vorbehalten bleibt somit die einfache Arylschwefel-Radikalstruktur **5** als vorläufig wahrscheinlichste für die bei der Dehydrierung bestimmter 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole in Lösung beobachteten Radikale, die damit die ersten „stabilen“ Arylschwefel-Radikale wären.

Photolyse von festem 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol

Bei der Belichtung von festem kristallinem **2a** mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner²⁶⁾ beobachtet man neben einer oberflächlichen, bald wieder verblassenden Violettfärbung ein von dieser Färbung unabhängiges stark asymmetrisches ESR-Signal ohne erkennbare HFS, das sich mit praktisch unveränderter Intensität über Monate hält. Das Signal besitzt die für nicht orientiert fixierte Radikale mit stark

²²⁾ G. W. Chantry, A. Horsfield, J. R. Morton, J. R. Rowland und D. H. Whiffen, *Molecular Physics* **5**, 233 (1962).

²³⁾ Für das Cysteinyl-Radikal HOOC—CH(NH₂)—CH₂—S• beispielsweise rechnen *Kurita und Gordy* (l. c.¹⁾) mit einem weitgehend am Schwefel in einem 3p-Orbital lokalisierten Spinelektron. Zur Frage der p-Anteile vgl. auch *E. Müller, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, H.-D. Spanagel, H. B. Stegmann und B. Teissier*, *Tetrahedron* [London] **21**, 227 (1965). Ansätze zur Berechnung aus der ³³S-Kopplung nach der Karplus-Fraenkel-Theorie, zunächst für Ionen-Radikale vom Thianthrentyp, vgl. *P. D. Sullivan*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3618 (1968).

²⁴⁾ *J. Wendenburg, H. Möckel, A. Granzow und A. Henglein*, *Z. Naturforsch.* **21b**, 632 (1966).

²⁵⁾ *F. K. Truby*, *J. chem. Physics* **40**, 2768 (1964).

²⁶⁾ Weniger wirkungsvoll mit einem Hg-Hochdruckbrenner. Kurze Röntgenbestrahlung des Disulfids **1a** ergibt ein analoges Signal.

anisotropem g -Faktor typische Form (sog. „sulphur pattern“). Aus der Kurvenform²⁷⁾ und durch Vergleich mit DPPH ergibt sich für den g -Tensor Achsialsymmetrie mit $g_{\perp} \approx 2.015$ und $g_{\parallel} \approx 2.003$. Dieses ESR-Signal läßt vermuten, daß auch bei der Photolyse in festem Zustand aus **2a** Arylschwefel-Radikale entstehen, die hier, im Gegensatz zu den in Lösung erzeugten, durch ihre Fixierung in einem Kristallgitter praktisch unbegrenzt stabil sind.

Zu diesen Arbeiten erfreute ich mich der Unterstützung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Herrn Professor Dr. E. Müller gilt mein Dank für vielfältige Unterstützung der Arbeiten, meinem Kollegen, Herrn Dr. K. Scheffler, für seine Mitwirkung bei den ESR-Untersuchungen.

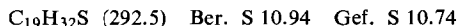
Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-thiophenol (**2a**) und der übrigen *tert*.-butylierten Thiophenole ist bereits beschrieben^{5b)}.

*2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-[³³S]thiophenol*: Zur Lösung von 15 mg (ca. 0.5 mMol) elementarem Schwefel mit 11.5% ³³S in 5 ccm absol. Xylol gab man unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 5 ccm (1 mMol) der aus *1-Brom-2.4.6-tri-*tert*.-butyl-benzol* in Tetrahydrofuran bereiteten Grignard-Verbindung^{5b)}. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde vorsichtig bis zur Entfärbung erwärmt, nach Zusatz von 15 ccm Cyclohexan mit 2*n* HCl zersetzt, die organische Phase mit wenig 2*n* NaOH gewaschen und mit der Lösung von je 1 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* und *Kaliumhydroxid* in 10 ccm Wasser oxydiert. Der Rückstand der mit Wasser gewaschenen organischen Phase wurde durch vorsichtige Sublimation i. Vak. bei 80° vom größten Teil *Tri-*tert*.-butylbenzol* befreit und 2mal aus je 1 ccm Äthylacetat kristallisiert. Nach Aufarbeiten der Mutterlaugen erhielt man 85 mg (65%) des markierten *Disulfids*, Schmp. 233.5–234° (korr.).

Durch Reduktion mit ca. 100 mg *Lithiumalanat* in 8 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan, Hydrolyse unter Zusatz von Cyclohexan mit 2*n* HCl, Chromatographie des Rohproduktes auf einer zuvor mit absol. Äther eluierten Kieselgelplatte (20×20 cm, 2 mm Schichtdicke) mit Cyclohexan, Elution der Hauptzone (R_F ca. 0.7) mit absol. Äther²⁸⁾ und Vakuumsublimation (ca. 120°/0.2 Torr) erhielt man 75 mg markiertes **2a**, Schmp. 179.5–180.5° (korr.).

*1-Methylmercapto-2.4.6-tri-*tert*.-butyl-benzol* bildet sich prakt. quantitativ aus **2a** in Äther mit einem geringen Überschuß äther. *Diazomethan*-Lösung unter Stickstoffentwicklung in wenigen Min. Aus Methanol feine farblose Nadelchen, Schmp. 78.5°.



*Reaktion von 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl- (2a) und 2.4.6-Triisopropyl-thiophenol (2b) mit Tri-*tert*.-butyl-phenoxy (6)*

a) Eine benzolische Lösung von 8 mMol **6**²⁹⁾ ist nach Zugabe (unter Stickstoff) von 40 ccm 0.2*m* benzol. Lösung von 2.2 g **2a** entfärbt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Digerieren des Rückstandes mit 20 ccm warmem Äthanol hinterbleibende rohe **1a** ist nach einmaliger Krist. aus Äthylacetat rein (1.8 g, 82%), Schmp. 233° (korr.). Auch bei Zugabe von **2a** zu **6** (vgl. b)) erhält man nur **1a**.

²⁷⁾ F. K. Kneubühl, J. chem. Physics **33**, 1074 (1960), vgl. auch L. J. Bljumenfeld, W. W. Wojewodki und A. G. Semjonow, Die Anwendung der Paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie, S. 127ff., Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1966.

²⁸⁾ Alle Operationen müssen schnell hintereinander ausgeführt werden, um Rückoxydation auf der Platte zu vermeiden.

²⁹⁾ E. Müller und K. Ley, Chem. Ber. **87**, 922 (1954).

b) *1-[2.4.6-Triisopropyl-phenylmercapto]-1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)* (**3b**): Die benzol. Lösung von 10 mMol **6**²⁹ ist nach Zugabe von ca. 4.5 mMol (1.1 g) *2.4.6-Triisopropyl-thiophenol* (**2b**) (in Benzol) entfärbt. Nach erneuter Oxydation mit alkalischer *Hexacyanoferrat(III)*-Lösung und Austitrieren mit ca. 1/2 der erstmals angewandten Menge **2b**³⁰ läßt man eindunsten, verreibt den Rückstand zur Entfernung restlichen Tri-tert.-butylphenols mit 15 ccm kaltem Methanol und kristallisiert das Ungelöste unter Vermeidung zu starken und langen Erwärmsens unter Zusatz einer geringen Menge **2b** aus Äthanol/Äthylacetat: 1.8 g (52%) **3b** als gelbliche Kristalle vom Schmp. 99.5–100.5° (unter Tiefblaufärbung).

IR (in KBr): Chinoides Bandensystem 1655, 1635/cm.

C₃₃H₅₂OS (496.7) Ber. C 79.78 H 10.55 S 6.44 Gef. C 79.41 H 10.34 S 6.43

c) *Versuchte Synthese von 3a*: Zur äther. Lösung von 1.25 g (4.5 mMol) **2a** gab man unter Stickstoff 4.5 mMol äther. *Methylithium*-Lösung und nach beendeter Methanentwicklung zu der entstandenen Suspension 1.6 g *1-Brom-1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)* (**4**) in wenig Äther. Die Mischung, die sich alsbald blau zu färben begann und nach 14 Stdn. tiefblau war, lieferte nach Ausschütteln mit Wasser und Aufarbeitung analog a) 1.0 g reines **1a**.

ESR-Messungen

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Varian-Gerät mit 100 kHz-Feldmodulation in Meßröhrchen (ca. 4 mm \varnothing) aus Quarz oder dünnwandigem Glas. Die g-Faktoren wurden durch Vergleich mit DPPH bestimmt, Konzentrationsbestimmungen erfolgten durch Vergleich der Signalintensitäten mit einer Standardprobe nach doppelter Integration³¹; wegen des großen Intensitätsunterschiedes zum Standard sind die Angaben mit einer verhältnismäßig großen Unsicherheit behaftet. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Halbwertszeiten für den Radikalzerfall wurden die relativen Signalintensitäten halblogarithmisch gegen die Zeit vom Ende der Belichtung aufgetragen.

Die Meßlösungen wurden unter Stickstoff hergestellt und durch mehrfaches Einfrieren/Abpumpen oder durch Spülen mit Reinststickstoff von Sauerstoff befreit, doch scheinen kleine Sauerstoffmengen keinen wesentlichen Einfluß zu haben.

a) *6 als Dehydrierungsmittel*: Die in einem Meßröhrchen eingefrorene Lösung von 60 mg **2a**/1 ccm Benzol oder CCl₄ wird mit 0.3 ccm einer ca. 50 mg/ccm enthaltenden, zuvor von Stickstoff durchperlten Lösung von **6** überschichtet, die dabei ebenfalls eingefroren wird. Der Inhalt des abgeschmolzenen Röhrchens wird direkt vor der Messung aufgetaut und durchmischt, wobei **6** sofort entfärbt wird.

b) *Mit Bleidioxid*: Ca. 60–80 mg **2a**/1 ccm Benzol oder Tetrachlormethan (oder äquivalente Mengen der anderen Thiole) werden im Meßröhrchen eingefroren; nach Zugabe von 50 bis 100 mg PbO₂ wird mehrmals abgepumpt, abgeschmolzen und zur Messung aufgetaut und umgeschüttelt.

c) Zur *Photolyse*³² diente entweder ein punktförmiger Hg-Hochdruckbrenner Hg K 100 (Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau), der mit einer Quarzlinse von 25 cm Brennweite in den Hohlraumresonator abgebildet wurde bei Verwendung von Quarz- oder dünnwandigen (Wandstärke ca. 0.3 mm) Glasröhrchen (Belichtungszeit 5–30 Min.) oder eine kreisförmige Anordnung mehrerer Niederdruckbrenner (F 1140 Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau) außerhalb des ESR-Spektrometers und Quarzröhrchen (Bel.-Zeit 1–5 Min.), bei **2a** mit Einwaagen zwischen 10 und 100 mg in Benzol, n-Hexan, Tetrachlormethan oder Isopropylalkohol. Eine wesentliche Abhängigkeit der Signalintensität von der Einwaage war nicht

³⁰ Zur Erleichterung der Aufarbeitung.

³¹ K. Scheffler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 439 (1961).

³² **2a** beginnt ab ca. 400 m μ merklich zu absorbieren, ein erstes Absorptionsmaximum liegt bei 254 m μ (log ϵ \approx 3.7).

festzustellen, was ebenfalls gegen eine geringfügige Verunreinigung in **2a** als Ursache der ESR-Spektren spricht. Die reversible Schwächung des Signals beobachtete man auch mit dem durch 4 mm Glas ($D_{310m\mu} < 1\%$) gefilterten Licht eines Hochdruckbrenners, das nicht mehr imstande ist, selbst Radikale zu erzeugen. Der Effekt ist auch bei den auf anderem Weg als photolytisch erzeugten Signalen zu beobachten.

d) *Mit instabilen Radikalen:* In Röhrchen mit etwas größerer Wandstärke und ca. 2 mm Innendurchmesser mit Einwaagen von 60–70 mg **2a** und beispielsweise 25–30 mg *Dibenzoylperoxid*, bzw. 15–20 mg *o,o'-Azo-[isobuttersäure-nitril]*/0.6 ccm Benzol. Die Meßproben wurden im Hohlraumresonator auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Während mit *Dibenzoylperoxid* 80° sich als optimal erwies, reagierte *Azo-[isobuttersäure-nitril]* bei dieser Temp. noch kaum, erst ab ca. 100° beobachtete man in nennenswertem Umfang Disulfidbildung.

Inhibitorwirkung von 2a: In Ampullen mit je 10 ccm der Mischung aus 35% doppelt dest. *Acrylnitril* und 65% über Natrium dest. Petroläther gab man je 0.2 mMol *Dibenzoylperoxid*, in die Hälfte der Ampullen zusätzlich 0.4 mMol **2a** (100 mg). Die unter Stickstoff zugeschmolzenen Ampullen wurden im Wasserbad auf 60–70° erhitzt, dabei trübten sich die Vergleichsproben nach wenigen Min. und waren nach 30 Min. erstarrt, während die **2a**-haltigen Proben auch nach 2 Stdn. noch keine Trübung von *Polyacrylnitril* zeigten.

Identifizierung der Reaktionsprodukte

a) Durch Schütteln einer benzol. Lösung von 0.2 g **2a** mit einer Spatelspitze *Bleidioxid* bis zur Aufhellung der zwischendurch auftretenden Dunkelgelbfärbung und Eindunsten des Filtrats erhält man praktisch quantitativ *Bis-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-disulfid* (**1a**) in reiner Form (Schmp. und IR-Spektrum). Auch im Dünnschichtchromatogramm (vgl. b)) konnten keine weiteren mit der Sekundärradikal-Bildung in Zusammenhang stehenden Reaktionsprodukte erfaßt werden.

b) *Photolyse:* Bereits nach wenigen Min. Belichtung macht sich bei den Proben deutlicher Schwefelwasserstoff- bzw. Mercaptangeruch bemerkbar, besonders bei Belichtung mit kurzwelligem UV (Niederdruckbrenner). Aus einer Probe von 500 mg **2a** wurden nach 1 stdg. Photolyse mit einer Tauchlampe Q 81 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) mit Quarkühler in ca. 80 ccm Benzol unter Stickstoff durch Ausschütteln der braungelb gefärbten, deutlich nach Thiophenol riechenden Photolyselösung mit 2*n* NaOH und anschließende Dünnschichtchromatographie (Kieselgel (GF₂₅₄)/Cyclohexan) isoliert (R_F): 170 mg (ca. 0.8) **1a** vom Schmp. 232–233°; 220 mg (ca. 0.6–0.7), farblos, Roh-Schmp. 168–174°, daraus durch Kristallisation (Äthanol) als Hauptmenge **2a** (Schmp. und IR-Spektrum) und durch Sublimation i. Vak. neben Gemüchen eine Probe reines *1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol* (Schmp. 70–72°, IR-Spektrum); ferner 25 mg (0–0.5) nicht kristallisierendes, schwefelhaltiges Harz, nicht identifiziert.

Die alkalisch-wäßrige Phase trübte sich beim Ansäuern schwach durch ausgeschiedenen Schwefel und gab sehr geringe Mengen eines nach Thiophenol riechenden Öls an Äther ab. Mit dem Stickstoffstrom entwichen während der Photolyse Spuren H₂S (und Mercaptane?).

c) *Reaktion mit Dibenzoylperoxid:* 200 mg **2a** und 100 mg *Dibenzoylperoxid* in 5 ccm Benzol lieferten nach 4 stdg. Erhitzen auf 90° (unter Stickstoff) und Ausschütteln mit Hydrogencarbonat ca. 50 mg *Benzoessäure* (IR-Spektrum, Schmp.), ein Anteil (215 mg) des Neutralteils (235 mg) durch Dünnschichtchromatographie analog b) 88 mg **1a**, Schmp. 232–233°; weiter 75 mg **1a**-haltiges **2a**, Schmp. ca. 174°, die durch Oxydation mit Ferricyanid und erneute Chromatographie mit 93% Ausb. reines **1a** (Schmp. 233–234°) ergaben, ferner (R_F ca. 0.5) 5 mg *Biphenyl* (IR-Spektrum) und aus einer am Start verbliebenen Zone nach Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester (2+1) 24 mg *Dibenzoylperoxid* (Schmp. 90–100°, Zers., IR-Spektrum) und vom Start weitere 6 mg, nach IR-Spektrum hauptsächlich *Benzoessäure*.

d) Mit α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril]: Analog c) erhielt man aus einer Probe von 61 mg **2a** und 16 mg Azo-[isobuttersäure-nitril] nach 8stdg. Erhitzen auf 100° 21 mg **1a** und 30 mg **2a** (Schmp. und IR-Spektren) und aus der am Start zurückgebliebenen Zone 9 mg (ca. 12%) unreines [1-Methyl-1-cyan-äthyl]-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-sulfid mit Schmp. 85–87° (nach Abpressen auf Ton) und dem IR-Spektrum des synthetisierten Materials.

[1-Methyl-1-cyan-äthyl]-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-sulfid durch Synthese: In Analogie zu I. c.¹³⁾ durch 3stdg. Rückflußkochen unter Stickstoff von 280 mg **2a** (1 mMol) in 10 ccm absol. Äthanol und 1 ccm 1 n Natriumäthylat mit 200 mg 2-Jod-isobutyronitril. Von 0.1 g beim Erkalten auskrist. **1a** wurde abfiltriert, in Wasser gegossen und der ätherlösliche Anteil auf einer Kieselgelschicht getrennt. Nach Elution von etwas weiterem **1a** mit Cyclohexan und Entwickeln mit Benzol lieferte eine obere Zone 100 mg (28%) farblose Rhomben, die nach Krist. aus wenig Methanol bei 92.5–93.5° schmolzen.

IR (in KBr): Sehr ähnlich **1a**, zusätzlich $\nu_{C\equiv N}$ 2230/cm.

$C_{22}H_{35}NS$ (345.5) Ber. S 9.28 Gef. S 9.54 Mol.-Gew. 345 (massenspektrometr.)

[335/68]