

Wolfgang Rundel

Arylschwefel-Radikale, II¹⁾

Darstellung und Dehydrierung von 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-thiophenol

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 22. Oktober 1968)

Durch Schwefelung von 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-phenyllithium in Tetrahydrofuran entsteht das äußerst schwerlösliche Bis-[2.4.6-tri-adamantyl-(1)-phenyl]-disulfid (6), das durch Benzophenon-Natrium zum 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-thiophenol (5) gespalten werden kann. Bei der Dehydrierung von 5 beobachtet man ein ESR-Signal vom selben Typ wie bei der Dehydrierung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole. Lichteinwirkung, besonders im kurzwelligen UV-Bereich, ruft bei festem 5 intensive Rotfärbung hervor, verbunden mit zeitlich veränderlichen ESR-Spektren, die auf einen Radikal-Transfer hindeuten.

In der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Dehydrierung gewisser 2.6-di-tert.-butyl-substituierter Thiophenole in Lösung kurzzeitig beständige Radikale, möglicherweise Arylschwefel-Radikale $Ar-S\cdot$, beobachtet werden können.

Um die Abhängigkeit dieser Radikalbildung von der Art und insbesondere von der Raumerfüllung der *ortho*-Substituenten genauer kennen zu lernen, wurde als noch stärker sterisch gehinderter Typ das 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-thiophenol (5) synthetisiert. Stuart-Briegleb-Modelle ließen für 5 im Gegensatz zu *ortho*-di-tert.-butylierten Thiophenolen eine Disulfidbildung sterisch unmöglich erscheinen, so daß man, wenn überhaupt bei der Dehydrierung eines Thiophenols, dann bei 5 mit „stabilen“ Arylschwefel-Radikalen rechnen konnte.

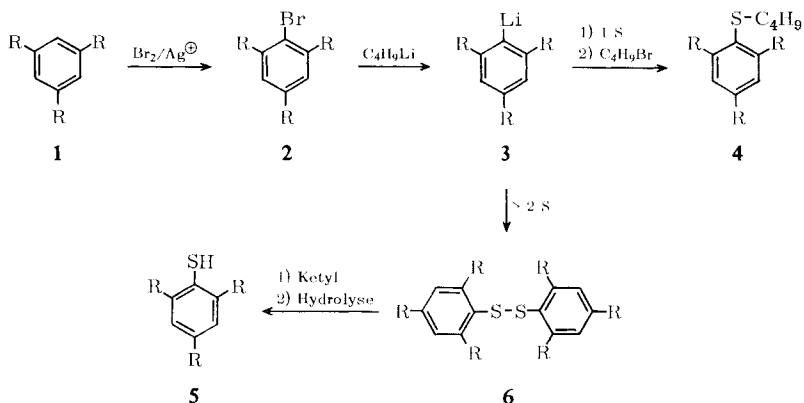
Darstellung von 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-thiophenol

Die Synthese von 5 erfolgte, ausgehend von 1.3.5-Tri-adamantyl-(1)-benzol (1), auf dem im Formelschema (S. 1650) aufgezeichneten Weg.

Da 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-brombenzol (2) auch in Tetrahydrofuran nicht mit Magnesium reagierte, wurde der Weg über die leicht erhältliche lithiumorganische Verbindung 3 beschritten. Der Versuch, die Schwefelung von 3 in der erprobten Weise²⁾ mit 1 Moläquiv. Schwefel vorzunehmen, führte hier, vermutlich durch Weiterreaktion des zunächst entstandenen Thiophenolats mit dem aus der Ummetallierungsreaktion (2 \rightarrow 3) herstammenden Butylbromid, zur S-Butylverbindung 4.

¹⁾ I. Mitteil.: W. Rundel, Chem. Ber. 102, 359 (1969).

²⁾ W. Rundel, Chem. Ber. 101, 2956 (1968).



R = Adamantyl-(1) (C₁₀H₁₅)

In der Absicht, den Thioäther-Schwefel in **4** durch eine reduktiv leicht spaltbare Di- bzw. Polysulfidgruppierung zu ersetzen, wurde die Reaktion daraufhin mit > 2 Mol-äquivv. Schwefel ausgeführt. Das dabei isolierte, im Aussehen gefälltem Schwefel täuschend ähnliche, aber in den gängigen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Produkt erwies sich wider Erwarten als das Disulfid **6**³⁾.

Die Reduktion von **6** zum gesuchten Tri-adamantyl-thiophenol **5** bot unerwartete Schwierigkeiten. Sie ließ sich nur mit Benzophenon-Natrium nach *Schönberg*⁴⁾ befriedigend durchführen.

Von Lithiumalanat, das die entsprechende tert.-butylierte Verbindung mit Leichtigkeit reduziert, wird **6** auch in siedendem Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan nur sehr langsam angegriffen; selbst nach stundenlangem Kochen isoliert man es zu einem großen Teil unverändert wieder. Überdies wird bei so langen Reaktionszeiten in zunehmendem Umfang auch die Aryl-Schwefel-Bindung gespalten, weshalb die auf diesem Wege gewonnenen Präparate überwiegend aus Tri-adamantyl-benzol **1** bestehen, von dem sich **5** kaum abtrennen läßt.

Bei der Bromierung von **1** schien wegen der starken Abschirmung des aromatischen Kerns ein Eintritt des Halogens in die Adamantylreste trotz der angewandten Reaktionsbedingungen nicht völlig ausgeschlossen, doch wird die Brombenzol-Struktur für **2** spektroskopisch bestätigt: durch das Verhältnis $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{aliphat.}} = 1 : \text{ca. } 25$ (ber. 2 : 45), durch die Verschiebung des Signals der aromat. Protonen nach tieferem Feld⁵⁾ im NMR-Spektrum, im IR-Spektrum durch eine Bande verhältnismäßig hoher Intensität bei 1000/cm, die in den Spektren von **1** und **5** fehlt und die für kern-halogenierte Aromaten charakteristisch zu sein scheint⁶⁾. Auch das leicht bestimmbare

³⁾ Zur Disulfidbildung aus Thiophenolat-Anion und elementarem Schwefel vgl. *W. A. Pryor, Mechanisms of Sulphur Reactions*, S. 156, McGraw-Hill, New York 1962.

⁴⁾ Entsprechend $\text{RS-SR} \leftrightarrow [\text{RS} \cdot \cdot \text{SR}] \div 2 \text{ } \text{>C=O-Na} \rightarrow 2 \text{ } \text{>C=O} + 2 \text{ RS-Na}$; *A. Schönberg, E. Rupp und W. Gumlich, Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1932 (1933).

⁵⁾ *H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz*, S. 170, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1965.

⁶⁾ *A. R. Katritzky und J. M. Lagowski, J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2421. Dasselbe Verhalten beobachtet man bei den IR-Spektren der entsprechenden Tri-tert.-butyl-Verbindungen (1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol, 2.4.6-Tri-tert.-butyl-brombenzol und -thiophenol).

Verhältnis 2:1 von aromatischen und SH-Protonen im NMR-Spektrum von **5** sichert indirekt die Struktur von **2**, ebenso die Beobachtung, daß bei der Autoxydation von **3** ein Phenol gebildet wird, das sich zu einem „stabilen“ Phenoxyldehydrieren läßt⁷⁾.

In den Massenspektren einzelner Chargen von **2** beobachtete man neben dem Dublett *m/e* 558, 560 (M^+ von $2\text{-}^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$) mit geringer (variabler) Intensität auch *m/e* 514, 516 mit der für Chlor typischen Intensitätsverteilung, was sich nur mit einer Beimischung von Triadamantyl-chlorbenzol zu **2** in diesen Fällen erklären läßt. Offenbar kann es unter gewissen Bedingungen (die Reaktionsbedingungen bei einzelnen Bromierungsansätzen variierten etwas, vor allem was Erwärmungsdauer und Art und Menge der Silbernitratzugabe anbelangt) durch Mitreaktion des als Lösungsmittel erforderlichen Tetrachlormethans in untergeordnetem Maße auch zu einer Chlorierung von **1** kommen⁸⁾, ohne daß bei den anschließenden Reinigungsoperationen eine Trennung der beiden Halogenderivate erfolgt.

Dehydrierung

Wie nach den bei der Synthese gemachten Erfahrungen vorauszusehen war, beginnen sich auch sehr verdünnte Lösungen von **5** bei der Dehydrierung bald durch Ausscheidung von unlöslichem Disulfid (**6**) zu trüben. Passende Fremdmoleküle, beispielsweise Triadamantyl-benzol **1**, scheinen hierbei in gewissem Umfang eingebaut zu werden.

Unter denselben Bedingungen, wie sie bei 2.6-di-tert.-butylierten Verbindungen angewandt wurden¹⁾ (Dehydrierung im Meßröhrchen mit Bleidioxid oder durch die beim thermischen Zerfall von Dibenzoylperoxid entstehenden Radikale; Photolyse), konnten mit Lösungen von **5** ESR-spektroskopisch ebenfalls Radikale nachgewiesen werden. Wiederum beobachtete man — auch in ähnlicher Intensität — stets eine einzelne, mehrere Gauß breite Linie ohne erkennbare Hyperfeinaufspaltung; der zu 2.010_5 bestimmte *g*-Faktor entspricht ebenfalls dem bei den tert.-butylierten Verbindungen gefundenen Wert, scheint allenfalls geringfügig höher zu liegen.

Das über die Struktur der diesen ESR-Signalen zuzuordnenden Radikale für die Reihe der tert.-butylierten Verbindungen Gesagte¹⁾ dürfte damit auch für **5** bzw. die damit beobachteten Radikale Gültigkeit haben.

Während man bei den mit tert.-butylierten Thiophenolen erzeugten ESR-Signalen nach Beendigung der Reaktion einen raschen Intensitätsabfall bis unter die Nachweisgrenze beobachtet, lassen sich hier meist noch nach 24 Stunden schwache, etwas verbreiterte Signale nachweisen. Dies ist aber sicherlich nicht auf eineso viel größere Lebensdauer der adamantylsubstituierten Radikale zurückzuführen, sondern dürfte mit der Unlöslichkeit von **6** zusammenhängen, das einen Teil der Radikale in sein Kristallgitter einbaut oder adsorbiert und auf diese Weise konserviert.

⁷⁾ Phenol und Phenoxyld — nach seiner Entstehungsweise das 2.4.6-Triadamantyl-phenoxyld — wurden nicht genauer untersucht. Das Phenoxyld verhält sich weitgehend analog zum Tri-tert.-butyl-phenoxyld, auch das ESR-Spektrum (Triplet 1:2:1, $a_{\text{H}(\text{meta})} = 1.7$ Gauß; ca. $10^{-3}m$ Lösung) ist vom selben Typ.

⁸⁾ Ein Chlorgehalt des verwendeten Broms (p. a.!) dürfte als Ursache weniger wahrscheinlich sein.

Im Tri-adamantyl-thiophenol **5** liegt somit ein weiteres Beispiel eines „sterisch gehinderten“ Thiophenols vor, das bei der Dehydrierung „stabile“ Radikale unter wesentlicher Beteiligung des Schwefels — ob wirklich freie Arylschwefel-Radikale, bedarf noch der letzten Bestätigung — zu bilden vermag. Gleichzeitig liefert **5** aber auch ein eindrucksvolles Beispiel für die alles beherrschende Tendenz des Schwefels, auch des aromatisch gebundenen, den einbindigen Zustand unter Disulfiddimerisierung abzusättigen, selbst gegen sehr starken sterischen Widerstand, wie ihn die *ortho*-Adamantylreste in **5** sicher ausüben.

Photolyse von festem Tri-adamantyl-thiophenol

Festes Tri-adamantyl-thiophenol, in reinem Zustand praktisch farblos, nimmt im hellen Sonnenlicht an der Oberfläche allmählich einen rötlichen Farbton an. Kurzwelliges UV-Licht (Hg-Niederdruckbrenner) ruft in wenigen Sekunden eine kräftige Violetttörfärbung hervor⁹⁾, die — anders als beim 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol¹⁾ — über Monate unverändert bestehen bleibt.

Auch in diesen belichteten, rot gefärbten Proben lassen sich Radikale nachweisen. Direkt nach der Belichtung beobachtet man ein kräftiges ESR-Signal aus 3 ca. 5 Gauß breiten Linien im Abstand von 40 Gauß und einem zwischen 1 : 2 : 1 und 1 : 1 : 1 liegenden Intensitätsverhältnis, dessen Zentrum praktisch mit dem Signal von Diphenylpicrylhydrazyl (= DPPH, entsprechend $g = 2.0036$) zusammenfällt. In den folgenden Stunden entsteht ohne weitere Lichteinwirkung in dem Maß, wie das anfängliche Dreiliniensignal verschwindet¹⁰⁾, mit einem g -Faktor von 2.009_8 eine neue breite, stark asymmetrische Linie, die sich dann über Monate unverändert beobachten läßt¹¹⁾ (vgl. Abbild.).

Qualitativ ähnliche Vorgänge sind, meist ausgelöst durch eine Temperaturerhöhung, nach der Bestrahlung (UV oder γ) gekühlter Schwefelverbindungen häufiger beobachtet und ganz oder teilweise auf eine im geeigneten Temperaturbereich erfolgende Neubildung von Schwefel-Radikalzentren R—S• auf Kosten weniger stabiler, energiereicherer (Kohlenstoff-)Radikalzentren zurückgeführt worden¹²⁾. Um eine solche, intra- oder intermolekular erfolgende Umwandlung der photolytisch erzeugten Primär-Radikale¹³⁾ in einen im Kristallgitter stabilen Typ, der eine weitgehende Lokalisierung der Spinelektronen an den Schwefelatomen aufweist, könnte es sich auf Grund der stattfindenden Änderung des g -Faktors auch in diesem Falle handeln.

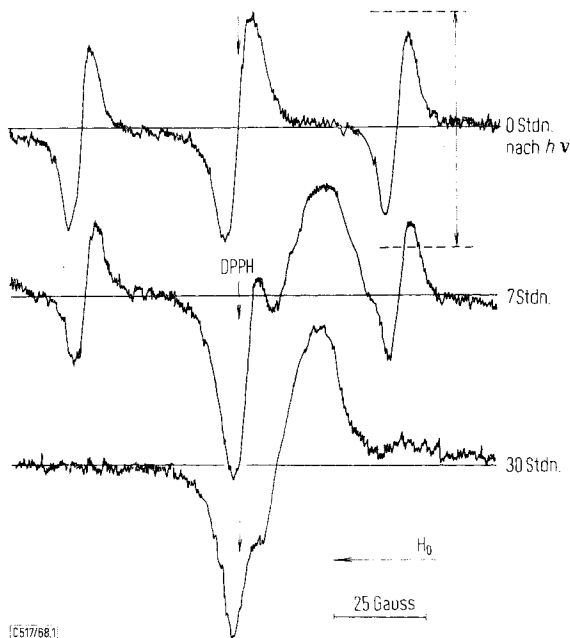
⁹⁾ Bei der Dünnschichtchromatographie kann **5** an Hand dieser Färbung lokalisiert werden. Längere Belichtung sollte jedoch vermieden werden.

¹⁰⁾ Bei der mittleren Komponente, die sich mit der neu entstehenden Linie überlagert, schlecht zu erkennen.

¹¹⁾ Am Schwefel deuteriertes **5** scheint sich nach einem ersten Versuch anders zu verhalten.

¹²⁾ Z. B. T. Henriksen, *J. chem. Physics* **36**, 1258 (1962); **37**, 2189 (1962); F. K. Truby, D. C. Wallace und J. E. Hesse, ebenda **42**, 3845 (1965).

¹³⁾ Dreilinienspektren mit einer HFS dieser Größenordnung und dem Intensitätsverh. 1 : 2 : 1 können von Cyclohexadienyl-Radikalen herrühren: Beispielsweise bei der Tieftemperaturphotolyse von Benzylselenol (J. J. Windle, A. K. Wiersema und A. L. Tappel, *J. chem. Physics* **41**, 1996 (1964)) oder Triphenylmethylmercaptan (J. K. S. Wan, *Chem. Commun.* **1967**, 429). Ob es sich hier ebenfalls um diesen Radikaltyp handelt, ist nicht sicher, dagegen spricht u. a. das schlecht stimmende Intensitätsverhältnis.



Zeitliche Veränderung des ESR-Spektrums von festem 5 nach UV-Belichtung. (Das erste Spektrum mit verkleinertem Ordinatenmaßstab; die kleinen Pfeile markieren die Lage des Signals von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) entspr. $g = 2.0036$)

Vorgänge dieser Art werden bekanntlich auch im Zusammenhang mit der Schutzwirkung diskutiert, die bestimmte Typen von Schwefelverbindungen gegen Strahlenschädigung des lebenden Organismus zu entfalten vermögen¹⁴⁾.

Für vielfältige Unterstützung dieser Arbeit sei Herrn Prof. Dr. Eugen Müller herzlich gedankt, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Fräulein A. Theumert danke ich für ihre eifrige Mitarbeit bei der Synthese der Adamantylverbindungen.

Beschreibung der Versuche

a) 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-brombenzol (2): Die Lösung von 1.0 g 1.3.5-Tri-adamantyl-(1)-benzol (1)¹⁵⁾ in 40 ccm Tetrachlormethan p. a. (Schliffkolben!) versetzt man mit 120 ccm Eisessig p. a., wobei 1 teilweise wieder ausfällt, fügt 0.2 ccm Brom p. a. zu und trägt unter heftigem Rühren (Magnetrührer, Rührstäbchen mit Teflonmantel) 0.7 g feinst gepulvertes Silbernitrat im Laufe mehrerer Stdn. portionsweise ein. Man läßt 8–12 Stdn. — bis zum Verschwinden der Bromfarbe — weiterrühren, gegen Ende unter Erwärmen auf dem Wasserbad, nimmt mit Wasser auf, entfernt aus der säurefrei gewaschenen organischen (unteren) Phase das Lösungsmittel, zuletzt i. Vak., und chromatographiert den glasigen hellgelben Rückstand in Cyclohexan an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe I). Nach einem geringen Vorlauf leicht flüchtiger Substanz (u. a. Adamantan) eluiert man das farblose Gemisch aus 2 und wechselnden Mengen unverändertem 1, gefolgt von einem geringen Nachlauf schmierig-glasig hinterbleibender Substanz, die verworfen wird.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. R. Koch und K. Markau, Z. Naturforsch. **16b**, 586 (1961), und dort zit. Literatur.

¹⁵⁾ W. Rundel, Chem. Ber. **99**, 2707 (1966).

Nach dünn-schichtchromatographischer Prüfung (Kieselgel GF₂₅₄/Cyclohexan¹⁶⁾ und genügender Reinheit kann dieses Produkt (ca. 450–550 mg, 38–45%) direkt weiterverarbeitet werden, andernfalls wird durch präparative Dünnschichtchromatographie¹⁷⁾ getrennt. Nur noch wenig **1** enthaltendes **2** kristallisiert aus Toluol (15 ccm je 1 g) in feinen farblosen Nadelchen, die sich bei ca. 350° (unkorr.) zersetzen.

C₃₆H₄₇Br (559.6) Ber. C 77.3 H 8.46 Br 14.25

Gef. C 77.72 H 8.60 Br 13.43

Mol.-Gew. 558/560 (Br-Dublett) (massenspektrometr.)

NMR (CDCl₃/TMS): τ 7.6–8.23 (Adamantyl)¹⁸⁾; 2.67 (aromat. H) im Verh. ca. 25 : 1 (ber. 45 : 2).

b) *Bis*-[2.4.6-tri-adamantyl-(1)-phenyl]-disulfid (**6**): Zur Lösung von 2.0 g (3.6 mMol) **2** in 100 ccm frisch von Benzophenon-Natrium dest. Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren 3.6 mMol äther. *n*-Butyllithium-Lösung (Stickstoffatmosphäre). Nach 10 Min. gibt man ungeachtet einer evtl. Trübung in mehreren Portionen 250 mg (ca. 8 mMol) feinpulvrigen Schwefel zu und rührt weiter bis zur Auflösung unter Gelbfärbung. Nach 24 Stdn. säuert man mit 2 *n* HCl an, bringt mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von ca. 250 ccm, filtriert nach einigen Stdn. den körnigen gelben Niederschlag ab, wäscht mit Methanol, dann Äther gut aus und kocht zuletzt mit je 20 ccm Benzol mehrmals aus. Man erhält 0.7–0.9 g **6** (ca. 45%) als blaßgelbes Pulver ohne definierten Schmp.

C₇₂H₉₄S₂ (1023.6) Ber. S 6.27 Gef. S 6.24, 6.14, 6.50

c) 2.4.6-Tri-adamantyl-(1)-thiophenol (**5**): Zur Suspension von **6** in absol. Tetrahydrofuran (vgl. b)) gibt man portionsweise etwas weniger als die äquiv. Menge einer frisch bereiteten Lösung von Benzophenon-Natrium in Tetrahydrofuran (Stickstoffatmosphäre). Die Ketylfärbung verblaßt rasch. Man hydrolysiert unter Zusatz von Benzol und bringt die Lösung nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Passieren einer kurzen Säule aus Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe I) zur Trockene. Nach Herauslösen des Benzophenons mit warmem Äthanol erhält man rohes **5** (z. B. 0.75 g aus 0.9 g **6**; 85%), aus Äthylacetat feinste farblose bis schwach cremefarbene Nadelchen (ca. 150 mg aus 50 ccm heiß gesätt. Lösung), Schmp. (unter N₂) unscharf ab ca. 390° (Zers., ab ca. 330° braun). Das rohe **5** kann auch dünn-schichtchromatographisch gereinigt werden (Bedingungen wie unter 1a), Elution mit Chloroform, Lokalisation an Hand der Rotfärbung nach kurzer (!) Belichtung mit 254 m μ), doch läßt sich eine gewisse Rückoxydation hierbei kaum vermeiden.

C₃₆H₄₈S (512.8) Ber. S 6.23 Gef. S 6.27, 6.15

Mol.-Gew. 512 (massenspektrometr.)

NMR (CCl₄/TMS): τ 2.8 (aromat. H); 6.55 (SH); Adamantyl-Multiplett¹⁸⁾ 7.6–8.23 im Verh. 2 : 1: ca. 46 (ber. 2 : 1 : 45).

IR-Spektren von 2, 5, 6 (und 1): Die Spektren sind sich sehr ähnlich¹⁹⁾, die Hauptunterschiede betreffen den Bereich der Phenyl-Gerütschwingungen (6–7 μ) und den langwelligen Spektralbereich (ab 10 μ), für die die wichtigsten Banden hier angegeben werden (aufgenommen in KBr):

¹⁶⁾ *R_F*-Werte (ca.), **1**: 0.55; **2**: 0.65; Sichtbarmachen: Fluoreszenz bei 356 m μ nach Besprühen mit Morinlösung (Fluoreszenzlöschung bei 254 m μ ist für **1** wenig empfindlich).

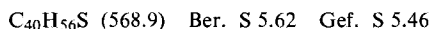
¹⁷⁾ Ca. 0.2 g Substanz je Platte 20 \times 20 cm, 2–3 mm Schichtdicke. Der Trenneffekt beim Kristallisieren aus Toluol ist ungenügend.

¹⁸⁾ Das β -Protonensignal von **1** (vgl. l. c.¹⁵⁾) findet sich bei **2** und **5** von τ 8.0 zu $\frac{2}{3}$ nach τ 7.6 und $\frac{1}{3}$ nach τ 8.08 verlagert.

¹⁹⁾ Wie beim 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol ist auch bei **5** keine ν_{SH} zu erkennen.

Substanz	Bandenlage (in cm^{-1} ; Intensität, falls nicht anders angegeben: w--m; sh = Schulter)						
1	1595 (m)			980	975 (sh)	865	810 705
2	1590	1550	1000 (m)	980	975 (sh)	865	810 730
5	1590	1545		980	975 (sh)	865	810 733
6	1580	1530		980	975 (sh)	865	810 747/735 (sh) 670

d) *2-Butylmercapto-1.3.5-tri-adamantyl-(1)-benzol* (**4**) entsteht durch Schwefelung von **3** analog b), jedoch mit nur 1 Moläquiv. Schwefel und unter Erwärmen ($1/2$ Stde.) bis eben zum Sieden. Chromatographie des glasig erstarrenden Rohproduktes in Cyclohexan an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe I) und Kristallisation der kristallin anfallenden Fraktion aus wenig Toluol unter Zurücklassung eines evtl. schwerlöslichen Anteils (hauptsächlich **1**) ergibt farblose Plättchen von **4** (ca. 25% Ausb.), die Kristalltoluol enthalten, das bei 100° abgegeben wird; Schmp. $248-251^\circ$ (unkorr.).



NMR (CCl_4): Neben τ 2.8 und 7.6–8.2 angedeutetes m 8.4 und t 9.1 ($[\text{CH}_2]_n - \text{CH}_3$).

Dehydrierungsversuche

a) Mit *2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy*l: Aus einer bis zum vorübergehenden Bestehenbleiben der Blaufärbung mit *2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy*l-Lösung versetzten benzolischen Lösung von **5** (unter Stickstoff) fällt **6** allmählich als zitronengelbes mikrokristallines Pulver. Beim Einsatz von **5**, das stark mit Tri-adamantyl-benzol verunreinigt ist, weist auch **6** leicht einen zu geringen Schwefelgehalt auf.

b) Dehydrierungsversuche zur *ESR-Messung* wurden in der bereits beschriebenen Weise¹⁾ ausgeführt. Ebenso die Belichtung von festem **5**.

[517/68]