

Dieter Seebach<sup>\*,†)</sup>, Hartmut B. Stegmann<sup>\*\*</sup>, Klaus Scheffler<sup>\*\*</sup>, Albert K. Beck<sup>\*</sup> und Karl-Heinz Geiß<sup>\*\*\*</sup>

## ESR-Spektroskopischer Beweis für die C—C-Dissoziation von Hexakis(organylthio)äthanen und die S—C-Dissoziation von Tetrakis(organylthio)methanen. Tris(organylthio)methyl-Radikale<sup>1)</sup>

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Karlsruhe und Tübingen<sup>\*\*</sup> und dem Fachbereich Chemie der Universität Gießen<sup>\*\*\*</sup> (Organische Chemie)

(Eingegangen am 17. Juli 1972)

Beim Erhitzen von Hexakis(arylthio)äthanen wie **1** (100°) und von Tetrakis(arylthio)methanen wie **3** (140°) treten instabile Tris(arylthio)methyle vom Typ **2** auf, deren Identität ESR-spektroskopisch gesichert wurde. Das Singulett-Signal von **2** wird nach <sup>13</sup>C-Markierung am Methylkohlenstoff in ein Dublett (43.7-Gauss) aufgespalten; im Spektrum des <sup>33</sup>S-markierten **2** treten die erwarteten Aufspaltungen durch drei Schwefelkerne ein ( $a(^{33}\text{S}) = 4.2$  Gauss). Bei der Pyrolyse des „gemischten“ Orthokohlensäureesters **7** bzw. des entsprechenden Äthans **9** beobachtet man das Signal des Methylthiobis(phenylthio)methyls (**8**), das eine Methyl-Quartetaufspaltung  $a(\text{CH}_3)$  von 2.1 Gauss zeigt. Nach den gemessenen Parametern ist das ungepaarte Elektron überwiegend am zentralen Kohlenstoff von **2** lokalisiert. Für die leichte Homolyse der Bindungen in **1** und **3** ist somit sterische Hinderung im nicht dissoziierten Molekül und nicht Mesomerie-Stabilisierung der Radikale verantwortlich zu machen. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse an entsprechenden Äthanen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten.

### E.S.R. Spectroscopic Proof for the C—C Dissociation of Hexakis(organylthio)ethanes and the S—C Dissociation of Tetrakis(organylthio)methanes.

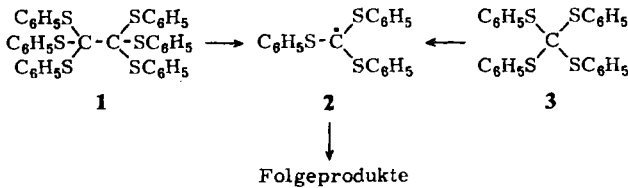
#### Tris(organylthio)methyl Radicals

Unstable tris(arylthio)methyls of type **2** are generated by heating hexakis(arylthio)ethanes such as **1** (100°) and tetrakis(arylthio)methanes such as **3** (140°). The identity of these radicals is confirmed by e.s.r. spectroscopy. The singlet signal observed for **2** is split to a 43.7 Gauss doublet in the <sup>13</sup>C-labelled radical; partial replacement of the sulfur atoms by <sup>33</sup>S causes the expected HFS-splitting by three sulfur nuclei ( $a(^{33}\text{S}) = 4.2$  Gauss). In the pyrolysis of the „mixed“ thioorthocarbonate **7** and of thioorthoaxalate **9** the methylthiobis(phenylthio)-methyl (**8**) is observed as a quartet with  $a(\text{CH}_3) = 2.1$  Gauss. According to these data, the radical electron density is highest at the central carbon atom of **2**. The easy homolysis of the bonds in **1** and **3** is therefore a consequence of steric hindrance in the dimer and in the methane rather than of resonance stabilization in the radical. This conclusion is substantiated by the fact that the ethanes bearing *o*-tolylthio or cyclohexylthio groups dissociate at lower temperatures.

<sup>†)</sup> Adresse: Fachbereich Chemie (Organische Chemie) der Justus Liebig-Universität, 6300 Gießen, Ludwigstraße 21; bitte hierher Sonderdruckanfragen richten.

<sup>1)</sup> Teilweise vorläufig mitgeteilt: D. Seebach, A. K. Beck und H. B. Stegmann, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1933, und Angew. Chem. 83, 534 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 500 (1971); teilweise aus der Habilitationsschrift D. Seebach, Karlsruhe, 1969.

Aus der Analyse der Produktgemische, die entstehen, wenn man das Äthan **1** oder das Methan **3** auf Temperaturen zwischen 100 und 200° erhitzt, hatten wir geschlossen<sup>2)</sup>, daß das Methyl-Radikal **2** als primäres Zerfallsprodukt entsteht.



Um diese paramagnetische Zwischenstufe nachzuweisen und um Informationen über die Stabilität und die Spindichteverteilung und damit über die Ursache (sterische Behinderung in **1**<sup>3)</sup> oder/und starke Delokalisierung des Elektrons in **2**) für die leicht erfolgenden Dissoziationen zu erhalten, wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt.

### A) Pyrolyse von **1** und **3** in der Cavity des ESR-Spektrometers

Überschichtet man einige Milligramm reines Äthan **1** mit Toluol, Xylol oder Hexachlorbutadien und erhitzt die unter Stickstoff abgeschmolzene Probe in der ESR-Cavity, so entwickelt sich ab 110° ein Singulett, das bei höheren Temperaturen die in Abb. 1, links, gezeigte Form und Intensität erreicht und für mehrere Stunden

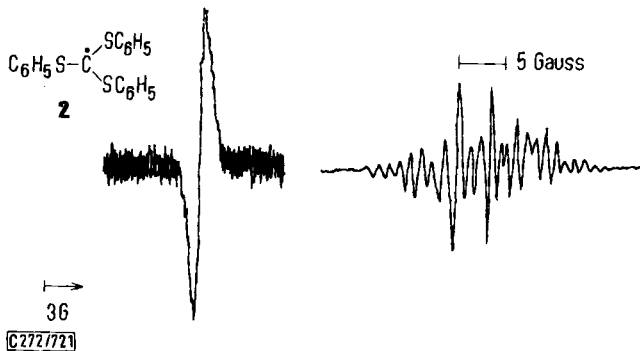


Abb. 1. links: ESR-Spektrum von **2** beim Erhitzen von **1** auf 130° in Xylol (Varian-Spektrometer mit 100 KHz Feldmodulation)  
rechts: Von *Uneyama et al.*<sup>7)</sup> angegebenes ESR-Spektrum von **2**

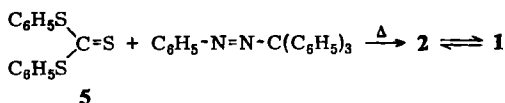
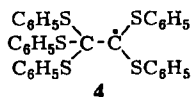
aufrecht erhalten werden kann. Die Linienbreite beträgt 0.97 Gauss, der *g*-Faktor wurde zu 2.0049 bestimmt. Beim Abkühlen unter die Entwicklungstemperatur verschwindet das Signal wieder. Daraus und aus der Tatsache, daß das Spektrum nur bei großer Empfindlichkeit zu beobachten ist, kann man auf eine relativ niedrige Stationärkonzentration und damit geringe Stabilität bei Temperaturen von etwa 150° in Lösung schließen. Obwohl die ESR-Signale nach Verbrauch des Boden-

<sup>2)</sup> D. Seebach und A. K. Beck, Chem. Ber. **105**, 3892 (1972), vorstehend.

<sup>3)</sup> Rearomatisierungseffekte sind aufgrund der gesicherten Struktur von **1** nicht zu berücksichtigen.

körpers bald nicht mehr nachweisbar sind, — die nach Ablauf der Reaktion entstandenen roten Lösungen<sup>2)</sup> sind diamagnetisch — konnten wir sicherstellen, daß die ESR-Spektren gelösten Radikalen zuzuschreiben sind: Wenn man kristallines **1** erhitzt, entsteht ein vergleichbares Signal erst bei 180°; beim Erwärmen einer Lösung des Tetrathioorthokohlensäureesters **3** in Toluol auf 140° beobachtet man ein Signal gleicher Halbwertsbreite und mit gleichem  $g$ -Faktor. Durch das Fehlen einer Hyperfeinstruktur kann über die Natur des nachgewiesenen Radikals zunächst sehr wenig ausgesagt werden. Lediglich der  $g$ -Faktor spricht gegen das Vorliegen eines RS•-Radikals, denn diese Spezies haben<sup>4-6)</sup>, wie z. B. *Rundel*<sup>6)</sup> am 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylthio-Radikal ( $g = 2.0103 \pm 0.0002$ ) gezeigt hat, höhere Werte. Entwicklungstemperatur, Signalbild und  $g$ -Faktor werden kaum beeinflußt, wenn statt **1** und **3** die *p*-Methyl-, *p-tert*-Butyl-, *p*-Fluor- oder *p*-Chlorderivate<sup>2)</sup> erhitzt werden; die Linienbreiten liegen zwischen 0.9 und 1.2 Gauss. .

Aus dem Einlinien-Spektrum läßt sich also keine sichere Zuordnung zum vermuteten Tris(phenylthio)methyl (**2**) treffen, z. B. könnte bei der Pyrolyse von **1** das Äthylradikal **4**<sup>2)</sup> entstehen, dessen Bildung aus dem Methan **3** allerdings nicht ohne weiteres möglich erscheint.



Wir waren überrascht, als *Uneyama, Sadakage* und *Oae*<sup>7)</sup> für **2** das in Abb. 1, rechts, gezeigte Spektrum angaben. Sie hatten nach Erzeugung von Phenyl- und Trityl-Radikalen in Gegenwart des Trithiocarbonats **5** eine Substanz isoliert, der sie die Struktur des Äthans **1** zuordneten und die beim Erhitzen auf 130° in Xylol das abgebildete unsymmetrische Multiplet lieferte. Nach unseren Befunden kann das Spektrum dieser Autoren nicht mit **2** in Zusammenhang gebracht werden.

Um genauere ESR-spektroskopische Aussagen über unser Radikal machen zu können, war es notwendig, das Methyl-Kohlenstoffatom und den Schwefel durch magnetische Isotopen zu ersetzen. Der eindeutige Nachweis und vor allem die Zuordnungen von Aufspaltungen der intensitätsschwachen Komponenten durch in natürlicher Konzentration vorhandenes <sup>13</sup>C (1%) oder <sup>33</sup>S (0.7%)<sup>8)</sup> erschien mit dem damals zur Verfügung stehenden Gerät aussichtslos.

4) *Y. Kurita* und *W. Gordy*, J. chem. Physics **34**, 282 (1961); *Y. Kurita*, Bull. chem. Soc. Japan **40**, 94 (1967).

5) *U. Schmidt*, *A. Müller* und *K. Markan*, Chem. Ber. **97**, 405 (1964).

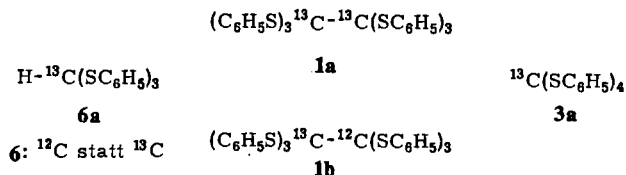
6) *W. Rundel*, Chem. Ber. **102**, 359 (1969).

7) *K. Uneyama*, *T. Sadakage* und *S. Oae*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 5193; Über das Abfangen von C-Radikalen mit Thiocarbonylverbindungen s. a. *G. Tsuchihashi*, *M. Yamauchi* und *A. Ohno*, Bull. chem. Soc. Japan **43**, 968 (1970).

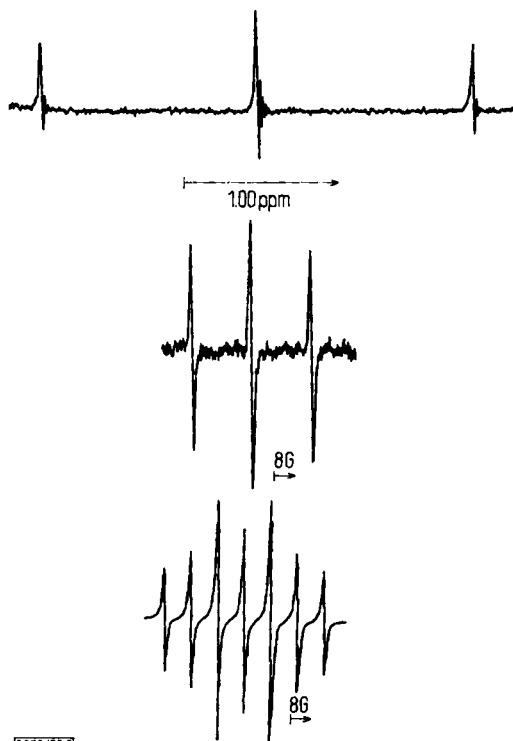
8) Aufspaltungen dieser Art siehe *P. D. Sullivan*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3618 (1968).

### B) Radikal aus $^{13}\text{C}$ -markiertem Äthan 1 und Methan 3

Aus zu 60%  $^{13}\text{C}$ -angereichertem Trithioorthoameisensäureester **6a**<sup>2)</sup> stellten wir das entsprechende Äthan her, das doppelt-, einfach- und unmarkierte Moleküle (**1a**, **1b** und **1**) im Verhältnis 36:48:16 enthielt<sup>2)</sup>. Markiertes **3a** wurde ebenfalls



aus **6a** erhalten<sup>9)</sup> (s. exp. Teil). Beide Verbindungen lieferten unter den oben angegebenen Bedingungen das in Abb. 2, Mitte, gezeigte ESR-Spektrum, das aus einem Singulett (Intensität 40) von unmarkierten und aus einem Dublett von markierten



© 1972/72 2

Abbild. 2. oben: NMR-Spektrum von  $\text{H}-^{13}\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  (**6a**, 60%  $^{13}\text{C}$ ) in  $\text{CDCl}_3$ ;

$$J(^{13}\text{CH}) = 168 \text{ Hz}$$

Mitte: ESR-Spektrum von  $^{13}\dot{\text{C}}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$  (**2**, 60%  $^{13}\text{C}$ ) aus markiertem **1**;  $a(^{13}\text{C}) = 43.69 \text{ G}$   
 unten: Berechnetes ESR-Spektrum von markiertem **4** (angenommene<sup>10)</sup> Kopplung für  $\beta\text{-}^{13}\text{C}$ : 22.0 Gauss, für  $\alpha\text{-}^{13}\text{C}$ : 43.7 Gauss)

<sup>9)</sup> D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972); D. Seebach, K. H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).

<sup>10)</sup> Siehe Literatur zit. in K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin 1970.

Radikalen **2** (Intensität 60) besteht. Das NMR-Spektrum des markierten Methans **6a** in Abb. 2, oben, entspricht erwartungsgemäß dem ESR-Signal, da in beiden Fällen die Kopplung eines ( $I = 1/2$ )-Teilchens mit einem  $^{13}\text{C}$ -Kern beobachtet wird. Aufgrund der experimentellen  $^{13}\text{C}$ -ESR-HFS scheidet Radikal **4** als paramagnetisches Pyrolyseprodukt aus, es müßte wie das in Abb. 2, unten, angegebene berechnete<sup>11)</sup> Spektrum 7 Linien zeigen. Die  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante in **2** liegt mit 43.69 Gauss überraschenderweise beim Wert des unsubstituierten Methyl-Radikals<sup>10)</sup> mit am Kohlenstoff lokalisiertem Elektron.

### C) $^{33}\text{S}$ -markiertes Tris(phenylthio)methyl (**2**)

Aus 80 mg elementarem Schwefel, der nach Angaben der Bezugsquelle<sup>12)</sup> die Isotopen  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  im Verhältnis 71.21 : 25.54 : 3.22 enthielt (natürliches Verhältnis 95.00 : 0.76 : 4.22), wurde in THF mit Phenyllithium markiertes Thio-phenol und daraus Orthoester **6** hergestellt. Aus dem Vergleich der Massenspektren von unmarkiertem und markiertem **6** ging hervor, daß Moleküle mit 0, 1, 2 und 3  $^{33}\text{S}$ -Atomen wie erwartet im statistischen Verhältnis von etwa 36 : 38 : 19 : 5 vorhanden waren. Weder im  $^1\text{H}$ -NMR- noch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war irgend ein Unterschied

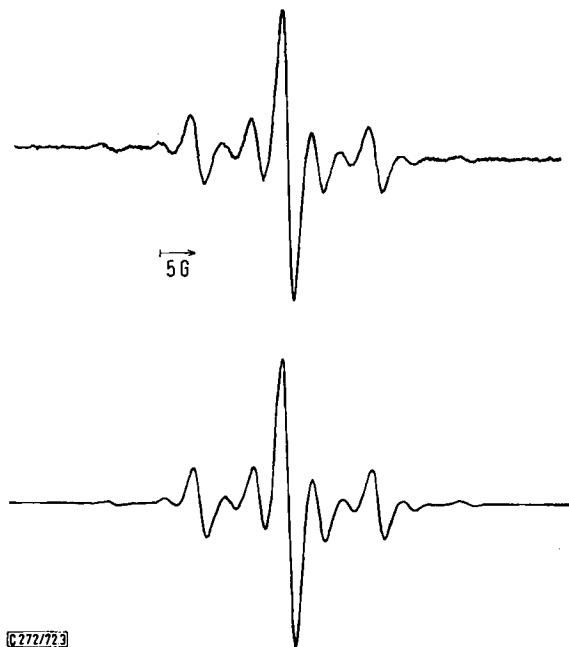


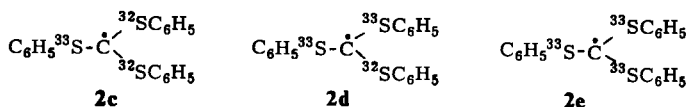
Abb. 3. oben: Experimentelles ESR-Spektrum von **2** mit 25.5%  $^{33}\text{S}$ -Gehalt (Lösungsmittel: Xylol-Isomerengemisch);  $a(^{33}\text{S}) = 4.2$  Gauss (Mittelwert aus zehn Spektren, mit dem CAT aufgenommen)

unten: Simuliertes ESR-Spektrum von **2** mit 25.5%  $^{33}\text{S}$ -Gehalt (unter den angewendeten Bedingungen sind nur die intensiven HFS-Komponenten sichtbar)

<sup>11)</sup> CDC-3300-Rechner des Zentrums für Datenverarbeitung, Tübingen, Programm Dr. K. Scheffler.

<sup>12)</sup> Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

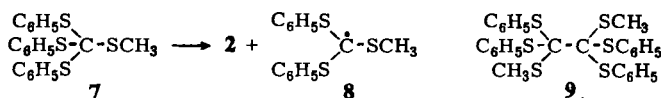
gegenüber der unmarkierten Verbindung **6** festzustellen. Daß diese Kern-Kern-Kopplung in den NMR-Spektren nicht beobachtet werden konnte, dürfte auf das hohe Kernquadrupolmoment des Schwefels zurückzuführen sein. Durch Metallierung und Dimerisierung mit Jod stellten wir aus **6** markiertes Äthan **1** her und pyrolysierten es im ESR-Spektrometer. Als Signal war eine Überlagerung der vier ESR-Spektren von **2**, **2c**, **d** und **e** zu erwarten, das sich bei einer einheitlichen Kopplungskonstanten für alle  $^{33}\text{S}$ -Kerne mit  $I = 3/2$  aus 17 Komponenten zusammensetzt. Aus obigem Prozentsatz an Radikalen mit 0, 1, 2 und 3 markierten Schwefelatomen lassen sich die erwarteten relativen Intensitäten der verschiedenen Linien zu 0.03 : 0.08 : 0.9 : 0.16 : 1.82 : 10.88 : 2.74 : 10.93 : 44.92 für das halbe Spektrum voraussagen. Die Abb. 3, oben, zeigt das gemessene Spektrum, darunter die Simulation unter Verwendung der berechneten Konzentrationen an **2**, **2c**, **d** und **e**. Die Kopplungskonstante  $a(^{33}\text{S})$  ist 4.2 Gauss.



Damit ist eindeutig bewiesen, daß das hier untersuchte Radikal **2** ist, also ein Kohlenstoffradikal mit drei SR-Gruppen.

#### D) Pyrolyse von Methylthiotris(phenylthio)methan (**7**) und symm. Bis(methylthio)tetrakis(phenylthio)äthan (**9**) zu **2** und **8**, ESR-Spektrum von Methylthiobis(phenylthio)methyl (**8**)

Um die Frage zu klären, ob eine freie  $\pi$ -Dichte vom zentralen Methylkohlenstoffatom auf den Schwefel übertragen wird, erhitzen wir den Tetrathioorthokohlensäureester **7**<sup>9)</sup> in Toluol oder Xylol auf 200°, wobei ein Mischspektrum zu erwarten war, das sich aus den Signalen von **2** und **8** zusammensetzt. Man erkennt



in Abb. 4, links, ein Quartett entsprechend einer magnetischen Kopplung des freien Elektrons mit 3 äquivalenten Protonen (Methylgruppe), das von dem Singulett von **2** überlagert wird. Als Kopplungskonstante ergibt sich  $a_{\text{H}}^{(3)} = 2.1$  Gauss. Dieses Mischspektrum läßt sich vermeiden, wenn anstelle des Methans **7** das Äthan **9**<sup>2)</sup> in der ESR-Cavity erhitzt wird. Bei ca. 115° läßt sich ein Quartett beobachten (Abb. 4, rechts) dessen Intensität mit steigender Temperatur zunächst zunimmt. Die relativen Intensitäten der HFS-Komponenten verhalten sich wie 1 : 3 : 3 : 1, die Kopplungskonstante  $a_{\text{H}}^{(3)} = 2.1$  Gauss entspricht dem Wert, der auch bei der Pyrolyse von **7** beobachtet wurde. Offenbar wird in **9** ausschließlich die zentrale C—C-Bindung unter den angewendeten Bedingungen gespalten. Die beobachtete CH<sub>3</sub>-HFS läßt sich durch eine freie Spindichte am Schwefelatom (Hyperkonjugation) deuten. Damit ist, in Übereinstimmung mit dem für reine C-Radikale recht hohen  $g$ -Faktor, eine gewisse Beteiligung der S-Atome an den Spindichtenverteilung sichergestellt.

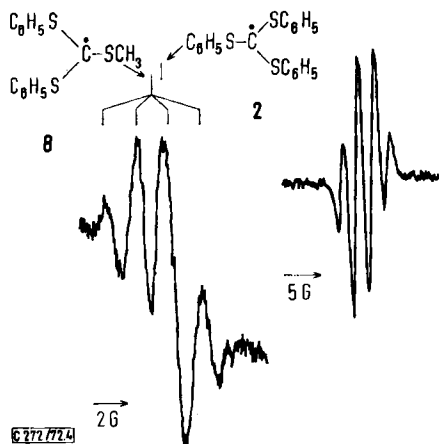


Abb. 4. links: ESR-Spektrum von  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\dot{\text{C}}\text{SCH}_3$  (8) +  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\dot{\text{C}}$  (2) bei der Pyrolyse des „gemischten“ Tetrathioorthokohlensäureesters 7 (200°, Xylol)  
rechts: ESR-Spektrum von reinem 8 aus dem „gemischten“ Äthan 9 (155°, Xylol)

### E) Pyrolyse der Per(cyclohexyl- und *o*-tolylthio)methane und -äthane

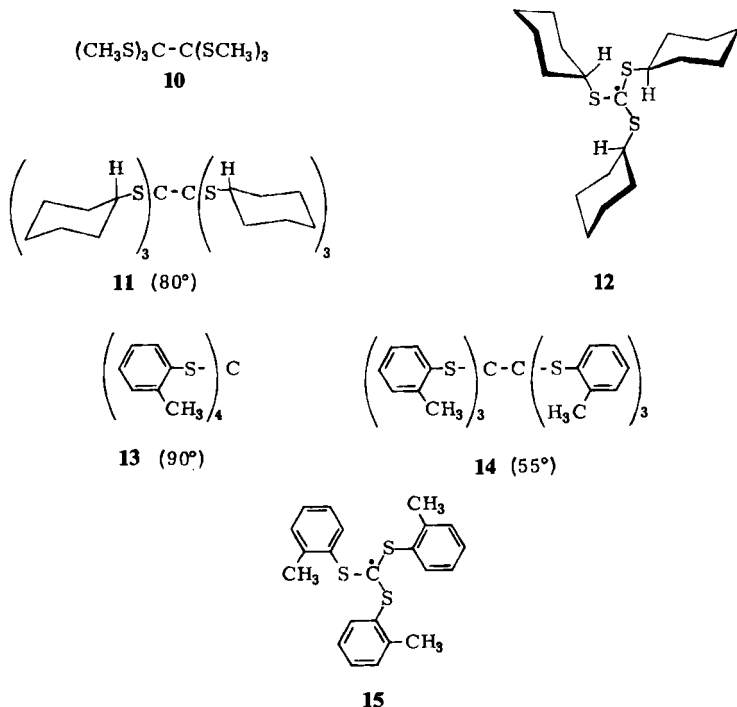
Aufgrund der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Untersuchungen war es naheliegend, für die Dissoziation der Äthane 1 und 9 vorwiegend sterische Gründe verantwortlich zu machen. Wäre diese Vorstellung richtig, so müßte die Dissoziation der Thioäthane in die paramagnetischen Monomeren stark von der räumlichen Größe der an den Schwefel gebundenen Gruppen abhängen.

Tatsächlich konnte beim Hexakis(methylthio)äthan (10)<sup>2)</sup> oder dem entsprechenden Methan<sup>9)</sup> selbst bei Temperaturen über 200° kein paramagnetisches Produkt nachgewiesen werden. Dagegen bewirken die sterisch anspruchsvolleren Cyclohexyl- und *o*-Tolyl-Gruppen in den Äthanen<sup>2)</sup> 11 und 14 und im Methan 13 gegenüber den Phenylderivaten 1 und 3 drastisch erniedrigte, im Formelbild angegebene Dissoziationstemperaturen. Sowohl 12 wie 15 zeigen ein Einliniensignal von ca. 1.0 Gauss Linienbreite. Das Fehlen einer Protonen-HFS bei 12 dürfte durch eine Radikal-konformation zu erklären sein, in der die  $\alpha$ -Cyclohexylprotonen sich in der Nähe der Knotenebene des  $\pi$ -Systems aufhalten, so daß ihre Kopplung innerhalb der Linienbreite liegt.

Die stationäre Konzentration der Radikale 15 ist infolge der niedrigen Dissoziationsenergie des Äthans 14 bei gleicher Temperatur wesentlich größer als die des Tris(phenylthio)methyls (2). So ist es ohne weiteres möglich, die Isotopen-ESR-Komponenten von <sup>33</sup>S und <sup>13</sup>C aufgrund ihrer im natürlichen Gemisch vorhandenen Konzentration zu beobachten (Abb. 5). Die ermittelten Kopplungsparameter entsprechen den Werten, die für 2 gemessen wurden.

#### Zusammenfassung

Tetrakis(arylthio)methane und Hexakis(aryl- bzw. alkylthio)äthane dissoziieren bei Temperaturen zwischen 55 und 200° in die entsprechenden Tris(aryl- bzw. alkyl-



thio)methyl-Radikale<sup>13)</sup>, die in Lösung ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Für die Spaltung der Äthanbindung sind im wesentlichen sterische Faktoren verantwortlich, wobei *nicht die Häufung von sechs Schwefelatomen*<sup>14)</sup> um die C—C-

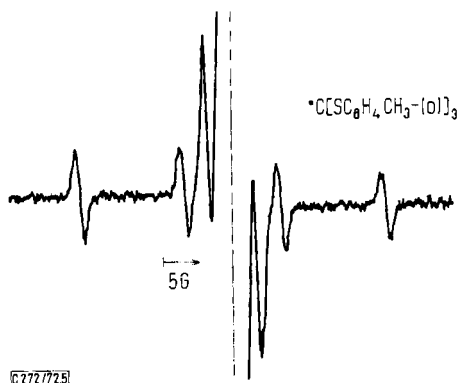


Abb. 5. ESR-Spektrum von Tris(*o*-tolylthio)methyl (**15**) aus dem Äthan **14** (80°, in Toluol). Neben der zentralen Linie vom unmarkierten Radikal sieht man die <sup>33</sup>S- und <sup>13</sup>C-Satelliten von den in natürlicher Konzentration vorhandenen Isotopen

<sup>13)</sup> Als Dissoziationstemperaturen sind hier die Werte angegeben, bei denen ESR-spektroskopisch das Auftreten der entsprechenden Linien erkannt werden konnte.

<sup>14)</sup> Vgl. die in vorstehender Arbeit<sup>2)</sup> erwähnte hohe Dissoziationstemperatur von Hexachloräthan.



Bindung des Äthans, sondern gegenseitige *Abstoßung der an die Schwefelatome gebundenen Gruppen* ausschlaggebend ist. In den entstehenden Radikalen ist die Spindichte vorwiegend am Methylkohlenstoff lokalisiert. Quantitative Untersuchungen sind im Gange und werden nach Abschluß an anderer Stelle publiziert.

Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir den Herren Dr. *U. I. Záhorszky* und *U. Tanger* (Universität Karlsruhe), für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung Herrn Dr. *F. Bär* (Universität Marburg). Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* haben diese Untersuchungen finanziell unterstützt.

## Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol Minimar 100-Gerät aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung von  $^{33}\text{S}$ -markiertem und unmarkiertem **6** wurde nach der FT-Methode mit einem Varian XL100-Spektrometer durchgeführt. Zur Messung der ESR-Spektren diente ein Varian-Gerät mit 100 kHz Feldmodulation; die Proben wurden in sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln gelöst oder suspendiert und nach Spülen mit Kupferturn-Stickstoff die Ampullen abgeschmolzen; die Temperatureinheit des Spektrometers eichten wir vor Gebrauch mit einem Thermoelement. Massenspektren wurden mit direkter Probeneingabe an einem Varian MAT-CH5- (Universität Karlsruhe) oder an einem MS-902-Gerät (University of Wisconsin, Madison) vermessen.

*Tetrakis(phenylthio)-[ $^{13}\text{C}$ ]methan (3a)*: 510 mg zu 60%  $^{13}\text{C}$ -markiertes **6a** (1.50 mmol)<sup>2)</sup> wurden in 5 ml THF bei  $-80^\circ$  mit Butyllithium metalliert<sup>9)</sup>. Thiolierung mit 444 mg (2 mmol) Diphenyldisulfid ergab nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan 441 mg (65%) **3a** vom Schmp. 158.0–159.2°. Massenspektrum von unmarkiertem **3** (direkter Einlaß, 150°, 70 eV): intensivster Peak bei  $m/e = 339$  ( $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ , Verhältnis der Massen 339 und 340 ist 100 : 23.9), Peak bei höchster Masse: 460,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)$ , Intensität unter 1%; unter gleichen Bedingungen aufgenommenes Massenspektrum von **3a**: Verhältnis der Massen 339 und 340 ist 54.4 : 100, woraus sich ein Verhältnis von markierten zu unmarkierten Molekülen von 61.5 : 38.5 errechnet.

*$^{33}\text{S}$ -Thiophenol aus elementarem  $^{33}\text{S}$  und Phenyllithium in THF*: Nach sorgfältigen Versuchen, in denen wir die Umsetzung von elementarem Schwefel mit Phenylmagnesiumbromid<sup>6,15)</sup> und Phenyllithium in Äther und Tetrahydrofuran in immer kleineren Ansätzen testeten, erwies sich folgende Methode als die geeignetste: 80.0 mg (2.5 mmol) elementarer Schwefel, der 71.21%  $^{32}\text{S}$ , 25.54%  $^{33}\text{S}$  und 3.22%  $^{34}\text{S}$  enthielt<sup>12)</sup>, wurden in 10 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemp. mit 3.8 ml einer 1.74 M Lösung von Phenyllithium (6.6 mmol) in Äther/Benzol (1 : 3) versetzt; dabei entfärbte sich die zutropfende Phenyllithiumlösung momentan bis zur Zugabe von 3.0 ml. Man ließ 22 h unter Argon stehen; längere Reaktionszeiten hatten in den Versuchen mit unmarkiertem Schwefel manchmal zur völligen Zersetzung der Ansätze geführt. Das Reaktionsgemisch wurde in verd. Salzsäure/Äther gegeben. Die äther. Schicht extrahierte man zweimal mit je 20 ml 7proz. Kaliumhydroxidlösung. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft dreimal mit Äther gewaschen und angesäuert. Das Thiophenol wurde mit insgesamt 60 ml Äther dreimal extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Hauptteil des Äthers über einen Dephlegmator abdestilliert und die konzentrierte Lösung (ca. 1 ml) NMR-spektroskopisch analysiert. Laut Integration der Äther- und der Thiophenolsignale ist die Ausb. 260 mg (2.36 mmol, 94%).

<sup>15)</sup> Siehe Lit. zit. in Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Band IX, S. 19, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

**<sup>33</sup>S-markiertes Tris(phenylthio)methan:** Obige Ätherlösung von 2.36 mmol markiertem Thiophenol wurde nacheinander mit 0.85 ml (0.78 mmol) Orthoameisensäure-methylester und einigen Tropfen Bortrifluoridätherat versetzt und 5 d sorgfältig verschlossen bei Raumtemp. stehengelassen. Aufarbeitung erfolgte durch Aufnehmen in 7proz. KOH/20 ml Chloroform, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Kaliumcarbonat und Einengen. Der ölige Rückstand wurde in wenig Äthanol gelöst, und die Lösung auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt. Ausb. 116 mg (44%) <sup>33</sup>S-markierter Trithioorthoameisensäureester vom Schmp. 39–40°.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): nicht vom Spektrum der unmarkierten<sup>9)</sup> Substanz unterscheidbar, das CH-Signal ist nicht verbreitert.

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): das Signal des zentralen C-Atoms, welches 1563 Hz oberhalb vom Deuteriobenzol-Triplett erscheint, ist im unmarkierten und <sup>33</sup>S-markierten Orthoester gleich.

Im Massenspektrum (direkter Einlaß, 78°, 16 eV) der unmarkierten Verbindung verhalten sich die Peakhöhen der Massen 340 (M<sup>+</sup>), 341, 342 und 343 wie 100 : 24 : 16 : 2.8, im Spektrum der <sup>33</sup>S-markierten Verbindung wie 75 : 100 : 56 : 19. Daraus errechnet man das schon im allgemeinen Teil (S. 3910) angegebene Verhältnis von Molekülen mit 0, 1, 2 und 3 <sup>33</sup>S-Atomen.

**<sup>33</sup>S-markiertes Hexakis(phenylthio)äthan (1):** Eine Lösung von 51.7 mg (0.15 mmol) markiertem Trithioorthoameisensäure-triphenylester in 5 ml THF wurde zunächst bei  $-78^{\circ}$  unter Argon mit 0.12 ml einer 1.58 M Lösung von n-Butyllithium (0.19 mmol) und 30 min später mit 0.35 ml einer Lösung von 58 mg Jod in 0.65 ml THF versetzt<sup>2)</sup>. Während des langsamen Aufwärmens auf Raumtemp. bildete sich ein Niederschlag von **1**. Die Mischung wurde in Wasser gegossen, das eine Spur Natriumhydrogensulfit enthielt, und das Produkt über eine Fritte abgesaugt. Ausb. nach Trocknen 100%, nach Umkristallisation aus Pyridin 27.0 mg (52%), Zers.-P. 200–205°, ESR-Spektrum beim Erhitzen dieser Substanz siehe Abb. 4.

**Tetrakis(o-tolythio)methan (13):** 2.084 g (5.25 mmol) Tris(o-tolythio)methan wurden in 40 ml THF bei  $-20^{\circ}$  mit 5.5 mmol BuLi metalliert. Nach 35 min wurden 1.65 g (6.7 mmol) Di-o-tolyldisulfid<sup>16)</sup> zugegeben. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemp. goß man in Benzol/7% KOH. Die wäßr. Phase wurde nochmals mit Benzol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 7proz. KOH-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Man erhielt 3.21 g gelbliches Rohprodukt. Der Überschuß an Disulfid wurde mit Pentan herausgelöst. Zurück blieben 2.06 g farbloses Produkt. Durch Abkühlen der Disulfidlösung konnten weitere 140 mg isoliert werden, die Gesamtausb. betrug 2.20 g (83%). Aus Äthanol 1.95 g (74%) **13**. Schmp. 126.3–127.8°.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 7.65$  (s); 2.8 (m), 2.0 (m), Verhältnis 3 : 3 : 1. — IR (KJ, cm<sup>-1</sup>): 2930, 2850, 1460, 1445, 1440, 1335, 1290, 1260, 1200, 1025, 995, 885, 815, 795, 740, 720.

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub> (504.8) Ber. C 69.00 H 5.59 Gef. C 68.62 H 5.71

<sup>16)</sup> Di-o-tolyldisulfid wurde analog der Vorschrift von A. Mailhe und M. Murat für Dicyclohexyldisulfid hergestellt (Bull. Soc. chim. France [4], 7, 288 (1910)).