

ÜBER LICHTREAKTIONEN XV¹

PHOTOLYSE VON THIOÄTHERN

L. Horner und J. Dörge

Aus dem Institut für Organische Chemie der

Universität Mainz.

(Received 12 February 1963)

Bei der UV-Bestrahlung (Tauchlampe S81 der Quarzlampe-
gesellschaft m. b. H. Hanau) von 150 ccm Dimethylsulfid
(DMS) werden im Laufe von 23 Stdn. 850 ccm eines Gemisches
aus Methan (95 %) und Äthan (5 %) entwickelt. Nach dem Ab-
dampfen des DMS verbleiben 4 g eines Rückstandes, dem
destillativ 2,02 g ((a) Sdp. 76° bis 70°; (b) Sdp. 15 bis
90°) und durch Behandlung des Destillationsrückstandes
mit Methanol 0,71 g entzogen werden können. Ein in Methanol
unlöslicher Anteil von 1,19 g wurde nicht untersucht.
Die beiden erstgenannten Fraktionen (2,73 g) wurden gas-
chromatographisch aufgetrennt. Säulen: 1) Silikonöl 18 %,
Stearinsäure 2 % auf Sterchamol (0,2-0,3 mm), 2) Polyäthylen-
glykol 4000, 20 % auf Sterchamol (0,2-0,3 mm).
Die einzelnen Verbindungen wurden mit authentischen Sub-
stanzen nach der Methode des inneren Standards identifi-
ziert, ihre Menge wurde aus der Fläche unterhalb der ein-
zelnen Zacken bestimmt. Es wurden folgende Substanzen
identifiziert:

¹ XIV. Mitteil. Chem. Ber. z. Z. im Druck

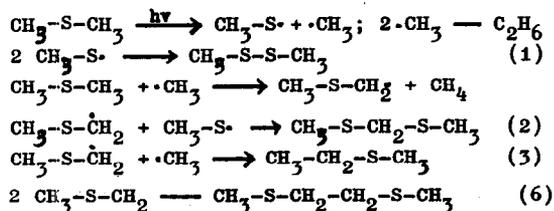
| | |
|--|---------|
| 1. $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ | 1,45 g |
| 2. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_3$ | 0,39 g |
| 3. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$ | 0,14 g |
| 4. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_3$ | 0,12 g |
| 5. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-S-S-CH}_3$ | 0,11 g |
| 6. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_3$ | 0,08 g |
| 7. nicht identifiziert | 0,06 g |
| 8. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_3$ | 0,04 g |
| 9. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_3$ | 0,03 g |
| 10. nicht identifiziert | 0,02 g |
| 11. $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_3$ | 0,02 g |
| 12. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-S-CH}_3$ | 0,005 g |
| Summe | 2,465 g |

Bei der gaschromatographischen Auftrennung sind z.T. durch Zersetzungsreaktionen des Methanolextraktes auf der Säule ca. 270 mg (10 %) verloren gegangen.

Diskussion der Ergebnisse

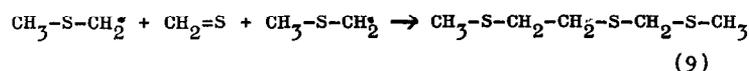
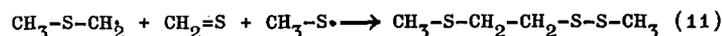
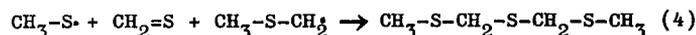
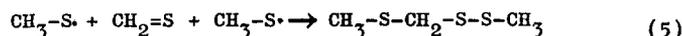
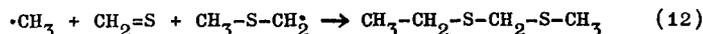
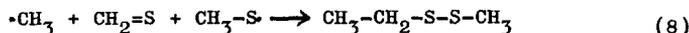
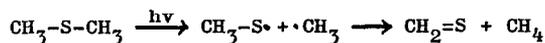
Die optische Anregung, die zur homolytischen Spaltung von DMS führt, beruht auf einem $n \rightarrow \sigma^*$ Übergang². Die Bildung eines Gasgemisches von Äthan (88 %) und Äthylen (12 %) bei der Photolyse von Diäthylsulfid lehrt, daß der Zerfall über Radikale verläuft. Die Bildung der Verbindungen 1,2,3 und 6 ist leicht verständlich.

Diese entstehen nach folgendem Reaktionsschema:



² D.P.Stevenson, G.M.Coppinger und J.W.Forbes, J.Amer.chem Soc. **83**, 4350 (1961)

Die übrigen Reaktionsprodukte lassen sich durch Umsetzung von Thioformaldehyd (entstanden nach $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2\text{S} + \text{CH}_4$) mit den in der Lösung vorhandenen Radikalen erklären.



Mit dieser Deutung stehen die Befunde von KJ. Rosengren³ in Einklang, der bei der Photolyse von Disulfiden in einer eingefrorenen Matrix bei 77°K Thioaldehyde und Thioketone nachgewiesen hat. Die Reaktionsbereitschaft von Thiocarbonylverbindungen mit Radikalen haben wir am System: Azodiisobutyronitril/Thiobenzophenon bestätigt gefunden.

Bei der Belichtung von Diphenylsulfid in Methanol oder Dioxan bilden sich bevorzugt polymere Verbindungen, mit deren Aufklärung wir z.Z. beschäftigt sind. Auch über die Photolyse des Dimethylsulfoxyds⁴ (Bildung von CH_4 , C_2H_6 und CO) soll demnächst berichtet werden.

³ KJ. Rosengren, Acta chem. Scand. **16**, 2284 (1962)

⁴ Dissert. A. Christmann, Univ. Mainz, 1961