

Radikale und Radikal-Reaktionen des ein- und zweibindigen Schwefels [*]

VON PROF. DR. ULRICH SCHMIDT

CHEMISCHES LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT FREIBURG I. BRSG.

Organische Radikale des einbindigen Schwefels sind bisher in Lösung oder Schmelze nicht nachgewiesen worden. Sterische Abschirmung und Resonanzstabilisierung, welche die Stabilität der Triarylmethyl-, Diphenylstickstoff- und Phenoxyl-Radikale bedingen, sind offenbar nicht mehr imstande, organische Radikale des einbindigen Schwefels in solchen Konzentrationen zu stabilisieren, daß sie mit den heutigen physikalischen Methoden noch nachweisbar sind. – Erst 1963 gelang es, Amino-polyschwel-Radikale ($R_2N-S_n-S\cdot$) in Lösung nachzuweisen sowie Arylschwel-Radikale ($Ar-S\cdot$) und das Phenylselen-Radikal bei ca. $-180^{\circ}C$ zu isolieren. – Der Radikalzustand des organisch gebundenen Schwefels läßt sich stabilisieren, wenn man die Assoziation der organischen Schwefel-Radikale durch Fixierung des Radikals im Kristallgitter („Cystin-Radikal“), durch Abstoßung zwischen Radikalionen (Sulfinium-Salze) oder durch Einfrieren (Arylschwel-Radikale) verhindert.

I. Einleitung

Die Entdeckung aryl-substituierter Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Radikale hat unsere Vorstellungen von der chemischen Bindung maßgebend beeinflußt und zusammen mit dem Nachweis kurzlebiger Alkyl-Radikale erst die Basis zur Erörterung radikalischer Reaktionsmechanismen geschaffen. – Obgleich man in der organischen Chemie des Siliciums, Phosphors und Schwefels zahlreiche Reaktionen kennt [**], die sicherlich nach einem radikalischen Mechanismus verlaufen, hat man bisher dreibindige Silicium- und Germanium-Radikale, zweibindige Phosphor- und Arsen-Radikale und einbindige Schwefel- und Selen-Radikale noch nicht gefunden.

Nach dreibindigen Radikalen höherer Elemente der 4. Gruppe haben Krause, Schlenk, Gilman und Selwood vergeblich gesucht [1]. Ältere Beweise für dreibindige Zinn- und Blei-Radikale durch Molekulargewichtsmessungen bedürfen der Bestätigung durch die ESR-Spektroskopie [2]. – Einen der Tetraphenylhydrazin-Dissolu-

[*] Radikal-Reaktionen des vier- und sechswertigen Schwefels werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Für eine Übersicht über diese Reaktionen siehe [16], S. 326.

[**] Über radikalische Additionen von Si- und P-Verbindungen an Olefine siehe F. W. Stacey u. J. F. Harris in *Organic Reactions*. Wiley, New York 1963, Bd. XIII, S. 209 ff., 218 ff.

[1a] Zusammenfassung bei W. Hückel: Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie. 7. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1952, I. Bd., S. 153.

[1b] Zusammenfassung bei H. A. Staab: Einführung in die Theoretische Organische Chemie. 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 452.

[2] Beim Hexamesityl-diplumban – auf dessen weitgehenden Zerfall in Radikale M. Lesbre, J. Satge u. D. Voigt [C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 594 (1958)] aus Molekulargewichtsbestimmungen geschlossen hatten – ließ sich ESR-spektroskopisch keine Dissoziation in Radikale feststellen [E. Müller, F. Günter, K. Scheffler u. H. Fettel, Chem. Ber. 91, 2888 (1958)]. – Auch durch magnetische Messungen wurde gezeigt, daß die Hexaaryl-Verbindungen des Digermans, Diplumbans und Distannans, deren Dissoziation in Radikale man auf Grund kryoskopischer Messungen angenommen hatte, diamagnetisch sind [P. W. Selwood et al., J. Amer. chem. Soc. 61, 3168 (1939); 62, 2765 (1940); 63, 2509 (1941); 64, 1727 (1942). – W. V. Farrar hat auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen auf eine völlige Dissoziation des

ziation in Diphenylstickstoff-Radikale analogen Zerfall des Tetraphenylbiphosphins in Diphenylphosphor-Radikale hat Kuchen in Lösung nicht nachweisen können [3]. – Die Bildung von Radikalen des einbindigen Schwefels aus Disulfiden wurde trotz vieler Untersuchungen [4–12] – besonders von Lecher, Schönberg, Selwood, Pearson, Dimroth und Rundel – bis 1963 nur beim röntgenbestrahlten Cystin bewiesen [13].

Die für die Stabilisierung der Radikale vom Typ des Triphenylmethyls, des Diphenylstickstoffs und der Aroxyle maßgebenden Faktoren – sterische Hinderung der Dimerisierung sowie Resonanzstabilisierung des Radikals – können offenbar bei den hypothetischen Radikalen der Elemente der zweiten und dritten Periode nicht mehr voll wirksam werden. Infolge der größeren Kovalenzradien führen die Häufung von Phenylgruppen oder anderen raumerfüllenden Substituenten nicht mehr zu einer die Dimerisierung hindernden Abschirmung. Zudem ist die Mesomeriestabilisierung des Radikals durch den längeren Abstand zwischen Heteroatom und Phenylrest erschwert [1b].

Uns gelang nun die Isolierung mehrerer Arylschwel-Radikale bei Photolyse aromatischer Disulfide oder

Diphenylditellurids in Phenyltellur-Radikale in 0,1-proz. Lösung geschlossen [Research 4, 177 (1951)]. Von uns durchgeführte ESR-Messungen an Diphenylditellurid-Lösungen bei Raumtemperatur ergaben jedoch keinerlei Hinweis auf Radikale.

[3] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).

[4] Zusammenfassung älterer Arbeiten bei H. Z. Lecher, Science (Washington) 120, 220 (1954).

[5] A. Schönberg, E. Rupp u. W. Gumlich, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1932 (1933).

[6] H. G. Cutforth u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 70, 278 (1948).

[7] H. P. Koch, J. chem. Soc. (London) 1949, 401.

[8] A. Schönberg, A. Mustafa u. W. Askar, Science (New York) 109, 522 (1949).

[9] A. Mustafa u. M. Kamel, Science (Washington) 118, 411 (1953).

[10] K. Dimroth u. G. Oosterloo, Angew. Chem. 70, 165 (1958).

[11] D. E. Pearson, D. Caine u. L. Field, J. org. Chemistry 25, 867 (1960).

[12] W. Rundel, Z. Naturforsch. 15b, 546 (1960); Angew. Chem. 73, 437 (1961).

[13] Y. Kurita u. W. Gordy, J. chem. Physics 34, 282 (1961).

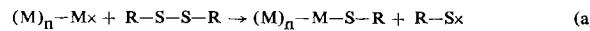
Mercaptane im Gaszustand und Abschrecken auf 77 °K [13a–13c]. Nach der gleichen Methode wurden auch das Diphenylphosphor- [14], Diphenylarsen- [15], Phenylselen- [13a, 13b] und Phenyltellur-Radikal [15] bei der Photolyse des Tetraphenylbiphosphins, Diphenylarsins, Diphenyldiselenids bzw. Diphenylditellurids isoliert und durch ESR-Spektroskopie charakterisiert. Die thermische Stabilität kann aus der Rekombinationsgeschwindigkeit beim Erwärmen – optisch bestimmt am Schwinden der Radikalfarbe – festgelegt werden und ist beim Diphenylarsen- und Phenylselen-Radikal größer als beim Diphenylphosphor- und Phenylschwefel-Radikal.

Da bei diesen Radikalen der höheren Elemente die sterische Behinderung der Dimerisierung wohl keine große Rolle mehr spielt, wird die Radikalstabilität vorwiegend durch die schwache Bindung zwischen den Heteroatomen des Dimeren bestimmt. Zwischen Elementen der vierten Periode (As und Se) ist infolge des größeren Abstands und damit geringerer Überlappung der Orbitale die Bindung offenbar schwächer als zwischen Elementen der dritten Periode (P und S).

Unter den erwähnten Radikalen interessieren besonders die organischen Schwefel-Radikale, die man als Intermediärprodukte bei wichtigen technischen und physiologisch-chemischen Prozessen annimmt, z. B.:

α) Der Verlauf der Kautschuk-Vulkanisation ist mehrfach über die intermediäre Bildung organischer Schwefel-Radikale gedeutet worden [16]. Versuche, das Benzothiazolylschwefel-Radikal nachzuweisen, sind wohl besonders wegen der Beschleunigerwirkung des Benzothiazolylmercaptans unternommen worden.

β) Die regulierende Wirkung vieler Disulfide bei der Vinyl-Polymerisation beruht auf einer radikalischen Verdrängungsreaktion am Schwefel des Disulfids durch das Makroradikal nach Gl. (a) [17, 18]. Das freiwerdende organische Schwefel-Radikal addiert sich nach Gl. (b) an ein Monomeres M unter Bildung eines Kohlenstoff-Radikals, mit dem eine neue Kette beginnt:



γ) Der primäre Prozeß bei der Eiweißschädigung durch ionisierende Strahlung ist vermutlich eine Radikal-Bildung am Protein-Schwefel [19]. Zahlreiche Untersu-

[13a] U. Schmidt u. A. Müller, Angew. Chem. 75, 299 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 216 (1963).

[13b] U. Schmidt, A. Müller u. K. Markau, Tetrahedron Letters 17, 1091 (1963).

[13c] U. Schmidt, A. Müller u. K. Markau, Chem. Ber. 97, 405 (1964).

[14] U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller u. K. Markau, Angew. Chem. 75, 640 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 400 (1963).

[15] U. Schmidt, A. Müller u. K. Markau, unveröffentlichte Versuche. Diphenylarsen-Radikal: $g\parallel = 2,034$; $g\perp = 2,004$; Diphenyltellur-Radikal $g\parallel = 2,0342$; $g\perp = 2,002$.

[16] C. Walling: Free Radicals in Solution. J. Wiley, New York 1957, S. 335.

[17] Siehe [16], S. 156, 319.

[18] Übersicht bei W. A. Pryor: Mechanism of Sulfur Reactions. McGraw-Hill Book Company, New York 1962, S. 46.

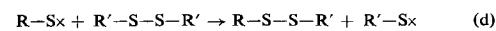
[19] W. Gordy u. H. Shields, Radiation Research 9, 611 (1958); W. Gordy in: Symposium on Information Theory in Biology. Pergamon Press, New York 1958, S. 241.

chungen über die Einwirkung ionisierender oder ultravioletter Strahlung auf schwefel-haltige Proteine haben die Bildung der im kristallinen Zustand stabilen Schwefel-Radikale der Eiweiße bewiesen.

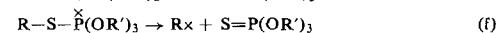
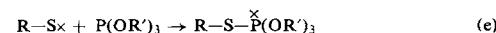
II. Radikalreaktionen organischer Schwefel-Verbindungen

Obgleich es keine zwingenden Beweise für die Bildung einbindiger organischer Schwefel-Radikale (Sulfenyl- oder Thiyl-Radikale) $RS\cdot$ in Lösung gibt [*], kennt man zahlreiche Reaktionen der Mercaptane und organischen Disulfide, die bei Erwärmen, Bestrahlen oder mit Radikalbildnern radikalisch verlaufen, z. B.:

Die Disproportionierung eines Gemisches symmetrischer Disulfide in der Schmelze zu unsymmetrischen Disulfiden, und umgekehrt, läßt sich mit einer homolytischen Dissoziation (c) in organische Schwefel-Radikale plausibel deuten, die mit Disulfid in einer radikalischen Verdrängungsreaktion (d) reagieren [20].



Die von Hoffman [20a] und Jensen [20b] gefundenen Reaktionen von Mercaptanen oder Disulfiden mit Phosphiten und Radikalbildnern zu Kohlenwasserstoffen bzw. Thioäthern hat Walling mit den Radikalketten (e), (f), (g) bzw. (e), (f), (h) gedeutet [21]:



c) Bei der oft präparativ durchgeführten, durch Radikalbildner oder Licht induzierten Addition von Mercaptanen an Doppelbindungen [22] addiert sich ein organisches Schwefel-Radikal an die C=C-Bindung. Das entstandene Kohlenstoff-Radikal erzeugt durch Dehydrierung des Mercaptans ein die Kette fortsetzendes Schwefel-Radikal nach (i) und (k):



[*] Anmerkung nach Abschluß des Manuskriptes: W. Rundel u. K. Scheffler haben bei der UV-Bestrahlung von Lösungen des 2,4,6-Tri-tert.butylthiophenols schwache ESR-Signale ohne Hyperfeinstruktur beobachtet [Z. Naturforsch. 18b, 984 (1963)].

[20] Siehe [18], S. 51.

[20a] F. W. Hoffman, R. J. Ess, T. C. Simmons u. R. S. Hanzel, J. Amer. chem. Soc. 78, 6414 (1956).

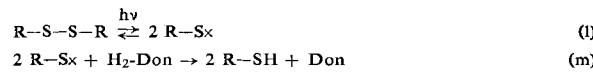
[20b] H. I. Jacobson, R. G. Harvey u. E. V. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 77, 6064 (1955).

[21] C. Walling u. R. Rabinowitz, J. Amer. chem. Soc. 79, 5326 (1957). Zur Weiterreaktion der nach Gl. (f) gebildeten Alkylradikale in Gegenwart von CO und Disulfiden zu Thionestern siehe C. Walling, O. H. Basedow u. E. S. Savas, J. Amer. chem. Soc. 82, 2181 (1960). – R. G. Harvey, H. I. Jacobson u. E. V. Jensen deuten die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Disulfiden neuerdings plausibel mit einem polaren Mechanismus [J. Amer. chem. Soc. 85, 1618 (1963)].

[22] Übersicht bei [16], S. 314 und [18], S. 75; Zusammenfassung: F. W. Stacey u. J. F. Harris in Organic Reactions. Wiley, New York 1963, Bd. XIII, S. 164ff.

d) Eine Dehydrierung oder Oxydation von Mercaptanen in Gegenwart von Styrol oder Dienen führt nach primärer Addition eines organischen Schwefel-Radikals an eine Doppelbindung zu Co-oxydation, Telomerisation oder Polymerisation [23].

e) Beim Erhitzen oder Bestrahen eines Disulfid/Wasserstoffdonator-Gemisches werden – bis zu einem Gleichgewicht – beträchtliche Mengen Mercaptan gebildet [24], gemäß (l) und (m).



Als charakteristische Reaktionen, die über organische Radikale des einbindigen Schwefels verlaufen müssen, sind zusammenfassend zu nennen:

α) Initiierung von Radikal-Reaktionen durch Licht oder Radikalbildner (Peroxyde, Azo-Verbindungen) bei Mercaptanen und Disulfiden [z. B. Start nach Reaktion (a), (c), (e), (i) oder (l)].

β) Radikalische Verdrängungsreaktionen am Schwefel der Mercaptane oder Disulfide [z. B. nach (a), (d), (g), (h)].

γ) Rekombination der nach α) oder β) gebildeten sehr kurzlebigen und physikalisch bisher nicht nachgewiesenen organischen Schwefel-Radikale zu Disulfiden [siehe Gl. (c) oder (l)].

δ) Anlagerung von Schwefel-Radikalen an C=C-Doppelbindungen [z. B. (b), (i)].

ε) Dehydrierungen von Aliphaten und Hydroaromaten [z. B. nach Gl. (m)] durch thermisch oder photolytisch gebildete organische Schwefel-Radikale. Ganz ähnlich verhalten sich die anorganischen Polyschwefel-Radikale, die durch Aufbrechen der S_8 -Ringe entstehen und mit aliphatischen und hydroaromatischen Verbindungen unter Dehydrierung [25], Substitution [26] oder Trithion-Bildung [27a, b] reagieren und möglicherweise – vielleicht über N-S-Radikale (vgl. Abschnitt III.5) – durch α-Substitution von Ketonen [27b, 28] die Willgerodt-Reaktion einleiten.

III. Versuche zum Nachweis organischer Schwefel-Radikale

Über ältere Versuche ist bereits berichtet worden [4]. Aus den Resultaten von Molekulargewichtsbestimmungen, Messungen der Lichtabsorption und des Magnetismus hatte man vielfach auf eine Dissoziation von Di-

[23] E. L. Jenner u. R. V. Lindsey jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1911 (1961); ibid. 85, 1969 (1963) (dort weitere Literaturangaben); A. O. Oswald, J. org. Chemistry 26, 842 (1961); A. O. Oswald, K. Griesbaum u. B. E. Hudson jr., ibid. 28, 2355 (1963); G. P. Scott u. J. C. Wang, ibid. 28, 1314 (1963); Zusammenfassung: F. W. Stacey u. J. F. Harris in *Organic Reactions*. Wiley, New York 1963, Bd. XIII, S. 185ff.

[24] Übersicht bei [16], S. 322; A. Schönberg u. A. Mustafa, J. Amer. chem. Soc. 73, 2401 (1951) und J. chem. Soc. (London) 1949, 889; C. Walling u. R. Rabinowitz, J. Amer. chem. Soc. 81, 1137 (1959); Y. Schaafsmma, A. F. Bickel u. A. C. Kooyman, Tetrahedron 10, 76 (1960).

[25] R. Wegler, E. Kühle u. W. Schäfer in W. Foerst: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, Bd. III, S. 1; siehe [18], S. 117.

[26] Siehe [16], S. 336.

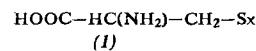
[27a] B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 (1947).

sulfiden in Schwefel-Radikale geschlossen. Die angewandten Methoden sind jedoch bei den zu erwartenden kleinen Radikalgehalten viel zu ungenau, so daß die Ergebnisse nicht überzeugen [30]. Sie werden jedoch auch in neuesten Lehrbüchern und Monographien immer wieder zitiert, obwohl sie durch ESR-Spektroskopie widerlegt sind [29]. Die oft als Argument für eine Dissoziation angeführte starke Thermochromie vieler Disulfide läßt sich plausibler mit einer thermischen Verbreiterung der Absorptionsbanden deuten [31].

Arylschwefel-Radikale durch sterische Hinderung der Dimerisierung in Lösung zu stabilisieren, scheint nur durch sehr große Substituenten in den ortho-Stellungen möglich zu sein. Bisher bekannt gewordene Versuche mit Diaryldisulfiden, die durch Phenylkerne [10], Isopropylgruppen [11] oder tert-Butylgruppen [12] hexa-substituiert waren, brachten keinen Hinweis für eine Dissoziation in Radikale. Nach dem unlängst geglückten ESR-spektroskopischen Nachweis des Phenoxyl-Radikals [32] bei der Phenol-Dehydrierung berechtigen analoge Versuche mit Mercaptanen in Lösung zu Hoffnungen [33].

1. Das „Cystin-Radikal“ [13]

Unter Röntgenbestrahlung entsteht in Cystin-Kristallen ein im festen Zustand jahrelang stabiles Radikal. Durch ESR-Hyperfeinstrukturanalyse bestrahlter Cystin-dihydrochlorid-Einkristalle hat Gordy die Struktur des Radikals (1) bewiesen. Nach homolytischer Trennung der S-S-Bindung des Cystins bildet sich infolge Rotation um die C-2-C-3-Bindung eine im Kristall stabile Anordnung mit weit voneinander entfernten radikalischen Gruppen. Beim Auflösen des Kristalls wird der Radikalzustand sofort aufgehoben.



2. Diarylsulfinium-Salze [34, 35]

Bei der Oxydation aromatischer Thioäther in konzentrierter Schwefelsäure entstehen tiefgefärbte, teilweise tagelang beständige Lösungen zweibindiger Schwefel-Radikalionen (Sulfinium-Salze) (2). Das Radikalion

[27b] A. Lüttringhaus, H. B. König u. B. Böttcher, Liebigs Ann. Chem. 560, 201 (1948).

[28] F. Asinger et al., Angew. Chem. 75, 1050 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 220 (1963).

[29] R. E. Davis u. C. Perrin, J. Amer. chem. Soc. 82, 1590 (1960), dort Fußnote [15].

[30] So deuten z. B. G. Leandri u. A. Tundo eine durchschnittlich 10-proz. Abweichung bei der Rastischen Molekulargewichtsbestimmung zahlreicher Disulfide mit einer Dissoziation in Radikale [Ann. Chimica 44, 63 (1954)].

[31] J. C. D. Brand u. J. R. Davidson, J. chem. Soc. (London) 1956, 15.

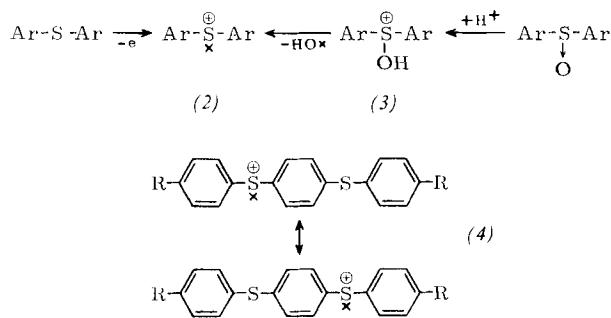
[32] T. J. Stone u. W. A. Waters, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 1962, 253.

[33] Bei der Oxydation von Thiophenolaten durch Nitroso-Verbindungen in einer Durchflußapparatur wurden ESR-spektroskopisch keine S-Radikale, sondern Anion-Radikale der Nitroso-Verbindungen nachgewiesen [F. J. Smentowski, J. Amer. chem. Soc. 85, 3036 (1963)].

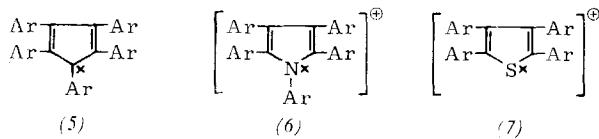
[34] U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau u. A. Müller, Angew. Chem. 72, 708 (1960).

[35] U. Schmidt, K. H. Kabitzke u. K. Markau, Liebigs Ann. Chem., im Druck; Vortrag bei der GDCh-Tagung in Heidelberg, 9.–14. September 1963.

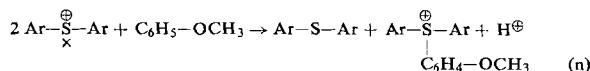
steht in der Oxydationsstufe zwischen Thioäther und Sulfoxid. Es bildet sich auch aus Sulfoxid beim Lösen in Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure, wohl durch Abspaltung eines OH-Radikals aus dem Kation des Sulfoxid-Salzes (3). Diarylsulfinium-Salze sind nur bei Substitution der p-Stellungen mit elektronenspendenden Gruppen beständig. Schwefel-Radikalationen vom Typ der Wursterschen Salze (4) sind besonders stabil und entstehen auch bei der Oxydation nitro-substituierter p-Phenylendithiodiaryläther.



In die Reihe der stabilen Fünfring-Radikale vom Typ des Pentaphenyl-cyclopentadienyls [36] (5) und Pentaphenylpyrrolium-Salzes [37] (6) sind als schwefel-haltige Glieder die Tetraarylthiophenium-Salze (7) einzurichten, die sich aus Tetraarylthiophenen in konzentrierter Schwefelsäure bilden.



Die im festen Zustand beständigen, jedoch sehr feuchtigkeitsempfindlichen Sulfinium-hexachlorostannate reagieren, in Benzol suspendiert, schnell mit Phenol oder Phenoläthern zu Sulfonium-Salzen:



Die von Smiles [38] gefundene Umsetzung zwischen Sulfoxiden und Phenolen oder Phenoläthern in konzentrierter Säure zu Sulfonium-Salzen, die Lüttringhaus [39] für die Umsetzung in Phenol/HCl über ein Sulfoxid-Salz formuliert hat, verläuft wohl in vielen Fällen – sicher aber in konzentrierter Schwefelsäure – über ein Schwefel-Radikalion, das sich durch Abspaltung eines OH-Radikals aus dem primär entstehenden Sulfoxid-Salz bildet.

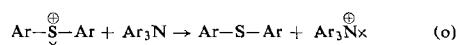
An festen und gelösten Sulfinium-Salzen wurden starke ESR-Signale registriert (vgl. Tab. 1). Die oft beobachtete Feinstruktur der Spektren konnte gedeutet werden, z. B. die sieben Linien beim Ditolylsulfinium-Salz durch Kopplung der sechs Methyl-Protonen. Beim Übergang von den methoxyl-substituierten Verbindungen (Dianisylsulfinium-Salz: 9 Linien; Tetraanisylthiophenium-Salz: 13 Linien) zu den entsprechenden Hydroxyl-Verbindungen werden die Spektren linienärmer [4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfinium-Salz: fünf Linien durch Kopplung der vier o-ständigen Protonen; 4,4'-Dihydroxy-2,2'.5,5'-tetrachlordiphenylsulfinium-Salz: drei Li-

Tabelle 1. Daten aus den ESR-Spektren sowie Farben einiger Sulfinium-Kationen in H_2SO_4 .

Radikal-Kation	Farbe	g-Wert	Bandenbreite [Gauß]	Zahl d. Linien
$[\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^\oplus-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ar}]_2$	blau-violett	2,0078	10,7	9
$[\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^\oplus-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ar}]_2$	rot	2,0091	12,8	7
$[\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^\oplus-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ar}]_2$	blau	2,0071	10,1	5
$[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^\oplus-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2]_2$	grün	2,0086	11,6	1
$[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^\oplus-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}]_2$	blau	2,0072	9,3	3
$[\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{S}^\oplus)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{S}^\oplus)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}]_2$	rot	2,0030	9,6	5

nien durch Kopplung der zwei o-ständigen Protonen; Tetra(4-hydroxyphenyl)-thiophenium-Salz: fünf Linien durch Kopplung einer Vier-Protonen-Gruppe, wahrscheinlich der vier o-ständigen Protonen der beiden Phenylkerne in 2- und 5-Stellung].

Im Zusammenhang mit dem Chemismus der Strahlenschädigung des Eiweißes interessiert der Elektronenübergang zwischen N- und S-Verbindungen. Aus Diarylsulfinium-Salzen und Triarylamin entsteht beispielsweise momentan das Stickstoff-Radikalion, das durch seine drei Aryle stärker resonanzstabilisiert ist:



3. Thianthren- und Phenoxathiin (= Phenoxthin)-Radikalionen

In den tiefblauen Lösungen des Thianthrens in konzentrierter Schwefelsäure wiesen Hirshon, Gardner und Fraenkel [40] durch ESR-Messungen hohe Radikal-Konzentration (8) nach. Wertz und Vivo [41] registrierten ein Fünflinienspektrum. Aus der Hyperfeinstruktur substituierter Thianthren-Radikalionen leiteten Shine, Davis und Small [42] sowie Rundel und Scheffler [43] ab, daß in (8) neben den Schwefelatomen die Kohlenstoffe Nr. 2, 3, 6 und 7 hohe Spindichten besitzen.

Auch in den tiefblauen Schwefelsäure-Lösungen chlorierter Phenoxathiin-S-oxyde wurden große Radikal-Konzentrationen ESR-spektroskopisch nachgewiesen [44]. Später haben Lamotte, Rassat und Servoz-Gavin [45] das ESR-Spek-

[40] J. M. Hirshon, D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 75, 4115 (1953).

[41] J. E. Wertz u. J. L. Vivo, J. chem. Physics 23, 2193 (1955).

[42] H. J. Shine, C. F. Davis u. R. J. Small, J. chem. Physics 38, 569 (1963).

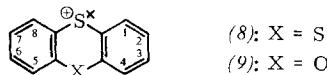
[43] W. Rundel u. K. Scheffler, Tetrahedron Letters 17, 993 (1963).

[44] K. H. Kitzke, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1960.

[45] B. Lamotte, A. Rassat u. P. Servoz-Gavin, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 225, 1508 (1962).

- [36] K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925).
[37] R. Kuhn u. H. Kainer, Chem. Ber. 85, 498 (1952).
[38] S. Smiles u. R. Le Rossignol, J. chem. Soc. (London) 89, 696 (1906); J. Goerdler in *Houben-Weyl*: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 184.
[39] A. Lüttringhaus, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 890 (1939).

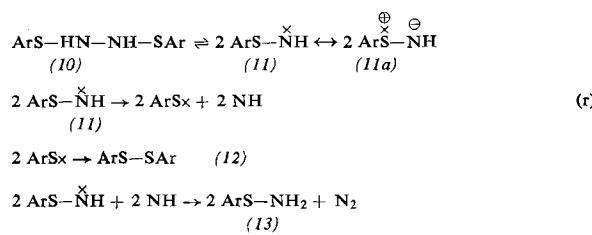
trum der blauvioletten Lösung des unsubstituierten Phenoxathiins in Schwefelsäure gemessen (9). Die Zahl der Hyperfeinstrukturlinien ist jedoch nicht sicher festzulegen. Zudem ist das Spektrum unsymmetrisch und deshalb nicht eindeutig zu erklären. Durch systematische Untersuchung der Lösungen substituierter Phenoxathiin-S-oxyde wurden einfachere, symmetrische Spektren mit Feinstruktur registriert, die eine



Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons zulassen [46] (z. B. 1.3.4.5.6.8-Hexachlor-phenoxathiin-Radikalion: drei Linien durch Kopplung der beiden in p-Stellung zum radikalischen Schwefel stehenden Protonen).

4. Schwefel-haltige Sauerstoff- und Stickstoff-Radikale mit großer Spindichte am Schwefel

Di-(o-nitrophenyl-sulfenyl)-hydrazin⁺ (10) dissoziiert in Lösung oberhalb 50 °C thermisch reversibel in o-Nitrophenyl-sulfenylimin-Radikale (11) [47]. Die Triplettsstruktur des ESR-Spektrums beweist eine gewisse Spindichte am Stickstoff. Da jedoch der äquidistante Abstand der Linien gleicher Intensität nur etwa halb so groß (11 Gauß) ist wie bei einem vergleichbaren Stickstoff-Radikal (Diphenylpikrylhydrazyl), muß man eine hohe Spindichte an einem Atom ohne Kernspin, wie es das Schwefelatom ist, annehmen. Auch der hohe g-Wert (2,0076), der im Bereich der für Sulfinium-Salze gefundenen Werte [CH₃O-C₆H₄-S-C₆H₄-OCH₃: g = 2,0079] und außerhalb der für reine N-Radikale [Diphenylpikrylhydrazyl: g = 2,0036] liegt, deutet auf eine wesentliche Beteiligung von Grenzstrukturen mit radikalisiertem Schwefel (11a) hin. – Ab etwa 80 °C tritt in der Toluol-Lösung merkliche N₂-Entwicklung ein. Das Sulfenylimin-Radikal (11) zerfällt dabei nach Gl. (r) vermutlich in das Arylschwefel-Radikal, das zu Disulfid (12) rekombiniert, und in Imen, welches das N-S-Radikal zum Sulfenamid (13) reduziert; (12) und (13) wurden nachgewiesen. In Eisessig und bei der trockenen Zersetzung von (10) entsteht nur (12), N₂ und NH₃; N₂ und NH₃ werden wohl durch Disproportionierung von NH gebildet. Zerfällt (10) in Acrylnitril als Lösungsmittel, so wird das Lösungsmittel rasch polymerisiert.



Aroxyle mit Thioäther-Gruppen in p-Stellung haben Müller, Stegmann und Scheffler untersucht [48]. Beim p-Methylthio-o.o'-di-tert.butyl-phenoxy wurde ein ESR-Spektrum mit neun Linien registriert und durch Beteiligung von Schwefel-Radikal-Grenzstrukturen gedeutet. Im Spektrum der p-Phenylthio-Verbindung, bei der man eine noch stärkere Beteiligung von Schwefel-Radikal-Grenzstrukturen erwarten sollte (vgl. die Stabilität der Diarylsulfinium-Salze [34, 35]), wurde jedoch keine Kopplung der Protonen der p-Phenylthio-Gruppe beobachtet.

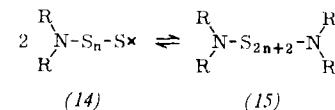
[46] U. Schmidt, K. H. Kabitze u. K. Markau, Chem. Ber. 97, 498 (1964).

[47] U. Schmidt, K. H. Kabitze u. K. Markau, Angew. Chem., im Druck.

[48] E. Müller, H. B. Stegmann u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 79 (1961).

5. Amin-Polyschwefel-Radikale

Hodgson, Buckler und Peters [49] haben unlängst durch ESR-Messungen in Amin-Lösungen des Schwefels bei Zimmertemperatur stabile Polyschwefel-Radikale (14) nachgewiesen, die durch Dissoziation der Diaminopolysulfane (15) entstehen sollen. Auf der Bildung dieser Radikale beruht möglicherweise die katalytische Wirkung von Aminen bei zahlreichen Reaktionen des Schwefels [*].



6. Arylschwefel- und Aryldischwefel-Radikale

Versuche, einbindige organische Schwefel-Radikale im Gaszustand durch Belichten von Disulfiden zu erzeugen und hinter der Bestrahlungszone mit einem Wasserstoffdonator zu mischen, um durch Mercaptan-Bildung freie einbindige S-Radikale nachzuweisen und aus dem variablen Abstand zwischen Bestrahlungsort und Eintritt des Wasserstoffdonators ihre Lebensdauer zu bestimmen, zeigten nur bei aromatischen Disulfiden Erfolg [13a]. Als man anschließend an die Bestrahlungszone als Wasserstoffdonator einen mit Cumol bedeckten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger einschaltete, schlug sich bei der Photolyse des Diphenyldisulfids ein rotes Kondensat nieder, das beim Auftauen verblaßte. Diese rote Substanz schied sich am Kühlfinger in größerer Konzentration ab, wenn man das Disulfid unter genauer Temperaturregelung verdampfte und bestrahlte. Durch Rekombination zum farblosen Diphenyldisulfid, Reaktion mit Cumol zu Thiophenol und paramagnetische Resonanzspektroskopie wurde das rote Photolyseprodukt des Diphenyldisulfids als Phenylschwefel-Radikal identifiziert [13a–13c]. Das rote Radikal ist bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs stabil, rekombiniert jedoch schon bei 165 °K in wenigen Minuten. Das ESR-Signal ist sehr kräftig (Abb. 1); die starke Anisotropie und der große g-Wert beweisen ein Phenylschwefel-Radikal mit weitgehender Lokalisierung des einsamen Elektrons am Schwefelatom [50].

[49] W. G. Hodgson, S. A. Buckler u. G. Peters, J. Amer. chem. Soc. 85, 543 (1963).

[*] Siehe z. B. [25] und C. G. Moore u. R. W. Saville, J. chem. Soc. (London) 1954, 2082.

[50] J. D. Michaelsen (Dissertation, Catholic University Washington, 1955) hat bei der Pyrolyse aromatischer Disulfide farbige Beläge an einem Tiefkühlfinger beobachtet. Die Radikalnatur der farbigen Kondensate wurde jedoch nicht bewiesen, und die Ergebnisse sind nicht publiziert worden. – Drei Wochen nach dem Erscheinen (21. März 1963) unserer ersten Mitteilung [13a] über die Isolierung des Phenylschwefel-Radikals und seinen ESR-spektroskopischen Radikalnachweis haben P. J. Zandstra und J. D. Michaelsen eine Publikation eingereicht [J. chem. Physics 39, 933 (1963); eingegangen am 11. April 1963]. Die dort erwähnten ESR-Messungen wurden an Pyrolyseprodukten des Diphenyldisulfids und des β,β' -Dinaphthyldisulfids durchgeführt, beide nach Methoden hergestellt, die Michaelsen in seiner Dissertation beschrieben hatte. Außer einem g-Wert von 2,00 fanden die Autoren für das Pyrolyseprodukt des Disulfids g = 2,1246. Sie konstruierten nach rechnerischer Eliminierung eines Fremdradikal-Signals das Spektrum des Phenylschwefel-Radikals. (Fortsetzung der Fußnote auf Seite 634)

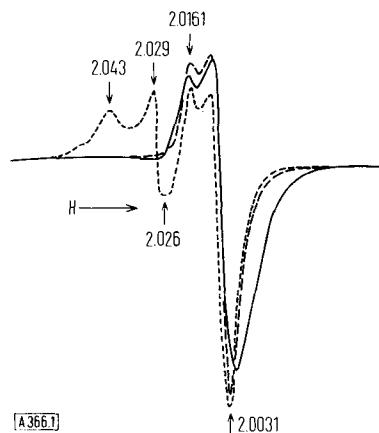


Abb. 1. ESR-Spektren aromatischer Schwefelradikale.

Die Messungen wurden bei 77 °K mit einem Varian V 4500-Spektrometer mit 100 kHz-Modulation durchgeführt. Die g-Werte bestimmte man durch Messung der Mikrowellen-Frequenz und des Magnetfelds mit einer Kernresonanzsonde. Frequenz 9500 MHz.

— — — Phenylschwefel (C_6H_5-Sx); — — — p-Xenylschwefel ($p-C_6H_5-C_6H_4-Sx$); - - - - - Photolyseprodukt des Dixenyldisulfids.

Abszisse: Feldstärke

Ordinate: 1. Ableitung der Absorption nach der Feldstärke.

Nach der gleichen Methode wurden auch einige substituierte Arylschwefel-Radikale isoliert und der Substituenteneinfluß auf die Rekombinationstemperatur untersucht [13b, 13c]. Tabelle 2 zeigt, daß elektronenliefernde Gruppen oder ein Phenylkern in p-Stellung die

Tabelle 2.
Farbe und Stabilität einbindiger organischer Schwefel-Radikale.

Radikal	Stabilität	Farbe	Farbe des Disulfids
C_6H_5-Sx	[a]	rot	farblos
$p-CH_3O-C_6H_4-Sx$	[a]	rot	farblos
$p-(CH_3)_2N-C_6H_4-Sx$	[b]	türkisblau	gelb
$o-OH-C_6H_4-Sx$	[a]/[b]	olivgrün	hellgelb
$p-ROOC-C_6H_4-Sx$	[a]	rosa	farblos
$p-C_6H_5-C_6H_4-Sx$	[b]	veilchenblau	farblos
α -Naphthyl-Sx	[a]/[b]	grün	hellgelb
$o',o'-p-(i-C_3H_7)_3-C_6H_2-Sx$	[a]	ziegelrot	farblos

[a] Die Farbe des Radikals ist bei 165 °K innerhalb weniger Minuten verschwunden.

[b] Die Farbe des Radikals ist bei 190 °K nach 19 Minuten noch schwach sichtbar.

Radikale stabilisieren und ihre Lichtabsorption langwellig verschieben. Zwischen der Stabilität der Schwefel-Radikale und der radikalischen Spaltung der zugehörigen Disulfide durch Cyanisopropyl-Radikale oder die Makroradikale bei der Vinyl-Polymerisation (Tabelle 3) lassen sich Zusammenhänge erkennen:

Radikale und führten eine MO-Rechnung über die Elektronenverteilung im Phenylschwefel-Radikal durch. — Von uns daraufhin mehrfach wiederholte ESR-Messungen an dem nach unserer Methode aus Diphenyldisulfid oder Thiophenol hergestellten Phenylschwefel-Radikal haben lediglich Andeutungen eines Radikal-Signals bei dem hohen g-Wert von 2,1246 ergeben, jedoch betrug die Stärke dieses Signals maximal 3 % der des Hauptsignals. Der von den amerikanischen Autoren publizierte hohe g-Wert von 2,1246 ist somit nicht dem Phenylschwefel-Radikal selbst, sondern einem Fremdradikal zuzuordnen, das unter Michaelsons drastischen Bedingungen in großer Konzentration neben dem Phenylschwefel-Radikal entsteht. Die Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der von Zandstra und Michaelsen gewählten MO-Rechnung und der Interpretation ihrer Meßwerte beruht wohl nur auf einem Zufall.

An ungespannten Disulfiden geht die radikalische Spaltung um so leichter vonstatten, je stabiler die entsprechenden Schwefel-Radikale sind.

Arylschwefel-Radikale entstehen auch bei der Photolyse von Thiophenolen [13c], was angesichts der großen Kettenübertragungskonstanten [*] [17, 18] und der zahlreichen radikalischen Additionsreaktionen [22] der Mercaptane nicht verwundert [51]. Das ESR-Spektrum des durch Photolyse von p-Phenylthiophenol (p-Xenylmercaptan) entstandenen preußischblauen p-Xenylschwefel-Radikals ist sehr ähnlich dem des Phenylschwefel-Radikals (Abb. 1). Photolysiert man dagegen Dixenyldisulfid, so schließt sich dem Spektrum des Xenylschwefel-Radikals noch ein zweites Radikal-Signal mit höherem g-Wert an. Wir vermuten, daß hier außer der Spaltung der S-S-Bindung auch eine Homolyse der S-C-Bindung eingetreten ist, wodurch sich Polyschwefel-Diradikale ($\times S-S_n-Sx$) oder das p-Xenyl-dischwefel-Radikal ($C_6H_5-C_6H_4-S-Sx$) gebildet haben. Die Lage des anisotropen ESR-Signals bei höheren g-Werten (die mit dem g-Wert = 2,030 der Amino-polysulfan-Radikale R_2N-S_n-Sx übereinstimmen [49]), die annähernd gleichen Dissoziationsenergien der S-S- und der C-S-Bindung [51] und das Auftreten von Schwefelwasserstoff [**] bei Reduktion des Rekombinationsproduktes mit $LiAlH_4$ [13c] unterstützen diese Vorstellung.

IV. Radikalische Verdrängungsreaktionen am Schwefel organischer Disulfide

Die regelnde Wirkung der Disulfide auf die Vinyl-Polymerisation ist bereits in der Einleitung unter Punkt I.β erwähnt. Für zahlreiche Disulfide hat man die Kettenübertragungskonstanten [*] gemessen [17, 18]. — Eine einfache Verdrängungsreaktion am Disulfid-Schwefel ist die schon früher beobachtete Reaktion von Triaryl-methyl-Radikalen mit Disulfiden, wobei Thioäther gebildet werden [52].

Um den Substituenteneinfluß auf die Homolyse der S-S-Bindung übersehen zu können, wurde die Reaktion (s) des Cyanisopropyl-Radikals mit verschiedenen Disulfiden unter standardisierten Bedingungen untersucht [53] (siehe Tabelle 3). Bei aromatischen Disulfiden er-

[*] Die Kettenübertragungskonstante der Mercaptane oder Disulfide ist definiert als $K = v_K/v_M$; v_K = Geschwindigkeit der Reaktion des Makroradikals mit dem Kettenüberträger (Disulfid oder Mercaptan); v_M = Geschwindigkeit der Addition des Makroradikals an monomeres Olefin.

Je größer die Kettenübertragungskonstante eines Mercaptans oder Disulfids ist, um so leichter wird dessen S-H- bzw. S-S-Bindung durch ein Kohlenstoffradikal homolytisch geöffnet. Zur Bestimmung der Kettenübertragungskonstanten vgl. die Standardwerke der Polymerisationskinetik.

[51] Die Dissoziationsenergie der S-H-Bindung wurde allerdings – zumindest in der aliphatischen Reihe – etwas größer als die der S-S-Bindung bestimmt: $CH_3S-H = 88,8$ kcal/Mol; $CH_3S-CH_3 = 73,2$ kcal/Mol; $CH_3-SCH_3 = 72,2$ kcal/Mol [J. L. Franklin u. H. E. Lumpkin, J. Amer. chem. Soc. 74, 1023 (1952)].

[**] Der Schwefelwasserstoff kann nur aus dem Schwefel oder den Polysulfiden, die beim Erwärmen aus dem p-Xenyl-dischwefel-Radikal entstehen, gebildet werden sein.

[52] H. Lecher, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 524 (1915); A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kalschmitt, E. Petersen u. H. Schulten, ibid. 66, 237 (1933).

[53] U. Schmidt u. A. Müller, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Tabelle 3. Homolytische Spaltung von Disulfiden durch Cyanisopropyl-Radikale oder durch Makroradikale beider Styrol-Polymerisation.

Disulfid	Spaltung [%] durch Cyanisopropyl-Radikale [53] [a]	K (°C) [b] bei der Styrol-Polymerisation [17, 18]
(C ₆ H ₅ —S—) ₂	11,8	0,14(99) 0,06(50)
(CH ₃ O—C ₆ H ₄ —S—) ₂	16,8	0,33(99) [c]
((CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —S—) ₂	31	
(ROOC—C ₆ H ₄ —S—) ₂	13,3	0,11(50)
(C ₆ H ₅ —CH ₂ —S—) ₂	5,8	0,01(99)
(n-C ₄ H ₉ —S—) ₂	1,2	0,005(99) [d]
	5,5	
	12	

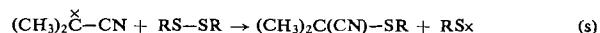
[a] Man ließ die Disulfide unter standardisierten Bedingungen mit einem zehnfachen Überschuß Azo-iso-butyronitril in Dioxan bis zur völligen Zersetzung der Azoverbindung reagieren und bestimmte anschließend den Umsetzungsgrad aus der Konzentration des nicht umgesetzten Disulfids.

[b] Zur Definition und Bestimmung der Kettenübertragungskonstante K vgl. S. 634, Fußnote [*].

[c] Übertragungskonstante des Di-(p-äthoxyphenyl)-disulfids.

[d] Übertragungskonstante des Diäthyl-disulfids.

leichteren elektronen-liefernde Gruppen in p-Stellung die radikalische Verdrängungsreaktion am Schwefel der S—S-Bindung. In Übereinstimmung damit ist die Kettenübertragungskonstante des Dianisyldisulfids größer als die des Diphenyldisulfids. Von den aliphatischen Disulfiden reagieren allein die mit gespanntem Fünf- und Sechsring mit dem trügen Cyanisopropyl-Radikal [54]; die stärkere Spannung beim Fünfring äußert sich dabei deutlich in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei radikalischem Angriff. Bemerkenswerterweise wird Di-benzyl-disulfid wesentlich leichter radikalisch geöffnet als die rein aliphatischen Disulfide; auch die Kettenübertragungskonstante ist etwas größer als bei aliphatischen Disulfiden.



Eingegangen am 21. Januar 1964 [A 366]

[54] Kürzlich haben W. A. Pryor u. P. K. Platt [J. Amer. chem. Soc. 85, 1496 (1963)] die Reaktion zwischen Phenyl-Radikalen und aliphatischen Disulfiden untersucht. Mit steigender sterischer Hinderung der Disulfidgruppe tritt die radikalische Verdrängungsreaktion am Schwefel zurück, zugunsten einer Dehydrierung durch das Phenyl-Radikal. Die Wirkung der sterischen Hinderung aliphatischer Disulfide bei einer radikalischen Verdrängungsreaktion am Schwefel kommt auch in den kleineren Kettenübertragungskonstanten verzweigter Disulfide zum Ausdruck.

Stofftrennung durch Chromatographie an porösen Gelen [*]

VON DR. H. DETERMANN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT FRANKFURT (MAIN)

Die Fraktionierung von Substanzgemischen auf Grund von Molekulargewichtsunterschieden ist seit einigen Jahren in Chemie und Biochemie zu einer besonders wichtigen Methode geworden. Es wird ein Überblick über Theorie und Praxis solcher Trennoperationen mit Hilfe poröser Gele gegeben und auf die mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten der Gele hingewiesen. Im vorliegenden Referat ist die Literatur bis Mitte 1963 berücksichtigt.

1. Einleitung

Bei den modernen Stofftrennungsmethoden, z. B. der Verteilungschromatographie, der Gegenstromverteilung und der Adsorptionschromatographie oder der Ionen-austauscher-Chromatographie und der Elektrophorese nutzt man unterschiedliche Lösungseigenschaften oder Ladungszustände aus. Unterschiede in den Molekülgrößen [**] macht man sich hier erst seit vergleichsweise kurzer Zeit zunutze [1]. Immerhin stellen die Zeolithe [2]

[*] Erweiterte Fassung von Vorträgen: Farbwerke Hoechst, Frankfurt(Main)-Höchst, Dezember 1962; Österreichische Gesellschaft für Physiologische Chemie, Wien, Februar 1963; Kolloid-Gesellschaft, Bad Oeynhausen, Oktober 1963.

[**] In dieser Arbeit werden Molekülgrößen und -größen als proportional angenommen.

[1] Zusammenfassungen über Teilgebiete: P. Flodin, Dissertation, Universität Uppsala (Schweden), 1962 [zu erhalten bei A. B. Pharmacia, Uppsala (Schweden)]; J. Porath, Advances Protein

schon länger bekannte Molekularsiebe dar, in denen durch die Raumnetz-Struktur der SiO₄- und AlO₄-Tetraeder Hohlräume (etwa 50 % des Volumens) bestehen, die durch Poren verbunden sind. Solche heute synthetisch hergestellte Zeolithe werden z. B. bei der Gastroknung oder der Abscheidung von Olefinen aus Gasgemischen verwendet, sie haben auch bei extremen Temperaturen eine spezifische Affinität zu polaren Stoffen.

Die erste allgemeiner anwendbare Methode zur Trennung großer Moleküle von kleinen Molekülen, die Di-

Chem. 17, 209 (1962); B. Gelotte: New Biochemical Separations. D. van Nostrand, London 1963; A. Tiselius, J. Porath u. P. A. Albertsson, Science (Washington) 141, 13 (1963).

[2] Zusammenfassung bei: E. A. Scheuermann, Chemiker-Ztg. 20, 767 (1961).