

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

RADIKALIONEN 89^{1,2} EINELEKTRONEN-OXIDATIONEN VON DIARYLDISULFIDEN MIT $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$

Hans Bock^a; Peter Rittmeyer^a

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Frankfurt (M) 50

To cite this Article Bock, Hans and Rittmeyer, Peter(1992) 'RADIKALIONEN 89^{1,2} EINELEKTRONEN-OXIDATIONEN VON DIARYLDISULFIDEN MIT $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 68: 1, 261 — 291

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038393

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038393>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

RADIKALIONEN 89^{1,2} EINELEKTRONEN-OXIDATIONEN VON DIARYLDISULFIDEN MIT $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$

HANS BOCK† und PETER RITTMAYER

*Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt (M) 50*

(Received August 5, 1991)

The single electron oxidation of 14 alkyl and alkoxy substituted diaryldisulfides by $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ has been investigated by ESR/ENDOR spectroscopy. The radical cations observed prove the following skeletal rearrangements: Those with ring hydrogens in ortho positions to the disulfide bridge preferentially form thianthrene derivatives. The isomeric dinaphthyl disulfides react differently, the 2,2'-isomer yielding the dibenzothianthrene radical cation and the 1,1'-isomer the well-known naphthalene-1,8-disulfide radical cation. For all diaryl disulfides with completely alkyl- or methoxy-blocked ortho positions, oxidative desulfuration is observed. As substantiated by additional ^2D and ^{33}S isotope marking, the bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfide reacts both to the corresponding thianthrene derivative as well as via desulfuration to the radical cation of the monosulfide. Accompanying cyclovoltammetric and photoelectron spectroscopic measurements prove that all ESR spectroscopically detected radical cations result from compounds $\text{Ar}-\text{S}-\text{Ar}$, $\text{Ar}-\text{SS}-\text{Ar}$ and $\text{Ar}(\text{S})_2\text{Ar}$ with rather low oxidation or ionisation potentials and thus suggest that each the most easily oxidized paramagnetic species is observed in the rather complex product mixtures, which form on $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ oxidation of diaryldisulfides.

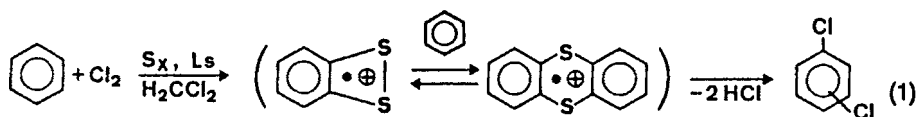
Die Einelektronen-Oxidation von 14 alkyl- und alkoxy-substituierten Diaryldisulfiden wird ESR/ENDOR-spektroskopisch verfolgt. Die beobachteten Radikalkationen zeigen folgende Gerüstumlagerungen: Diejenigen mit ortho-Ringwasserstoffen neben der Disulfid-Brücke bilden bevorzugt Thianthren-Derivate. Die isomeren Dinaphthylidisulfide reagieren verschiedenartig, wobei das 2,2'-Isomere das Dibenzothianthren-Radikalkation bildet, während aus dem 1,1'-Isomeren das wohlbekannte Naphthalin-1.8-disulfid-Radikalkation entsteht. Für alle Diaryldisulfide, deren ortho-Positionen vollständig durch Alkyl- oder Methoxy-Gruppen blockiert sind, wird oxidative Entschwefelung beobachtet. Das Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid reagiert, wie zusätzliche ^2D - und ^{33}S -Isotopen-Markierung belegt, sowohl zum entsprechenden Thianthren-Radikalkation als auch unter Entschwefelung zum Radikalkation des Diarylmonosulfids. Begleitende cyclovoltammetrische und photoelektronenspektroskopische Messungen belegen, daß alle ESR-spektroskopisch nachgewiesenen Radikalkationen aus Verbindungen $\text{Ar}-\text{S}-\text{Ar}$, $\text{Ar}-\text{SS}-\text{Ar}$ und $\text{Ar}(\text{S})_2\text{Ar}$ mit relativ niedrigeren Oxidations- oder Ionisationspotentialen resultieren und legen daher nahe, daß jeweils die leichtest oxidierbare paramagnetische Spezies in den komplexen Produktgemischen beobachtet wird, die bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Diaryldisulfiden entstehen.

Key words: Diaryl disulfides; one-electron oxidation; radical cations; ESR/ENDOR spectra.

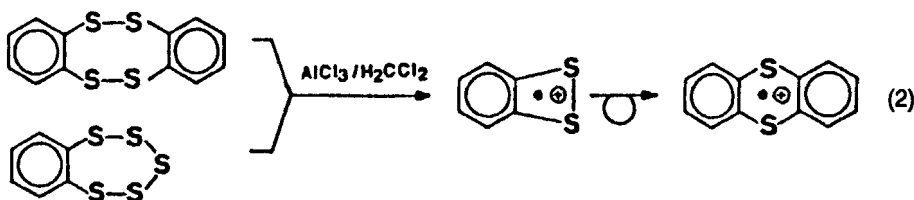
Schwefel-Verbindungen und insbesondere ihre ungesättigten Organo-Derivate sind meist Redox-aktiv und gelten als "Elektronen-Puffer."³ Je nach Typ des π -Systems und dessen Störung durch Schwefel-Zentren sowie durch Substituenten⁴ lassen sich außer Radikalanionen^{3,4a,f,j} vor allem Organoschwefel-Radikalkationen erzeugen.^{3,4a-m} Bei diesen Einelektronen-Oxidationen, für die sich insbesondere das Sauerstoff-freie $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Reagenz⁵ mit dem relativ hohen Potential von etwa +1,6 V⁶ bewährt, werden teils beträchtliche Strukturänderungen beobachtet.^{3,4b,c,f,g,m}

†Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h.c. H. Bock.

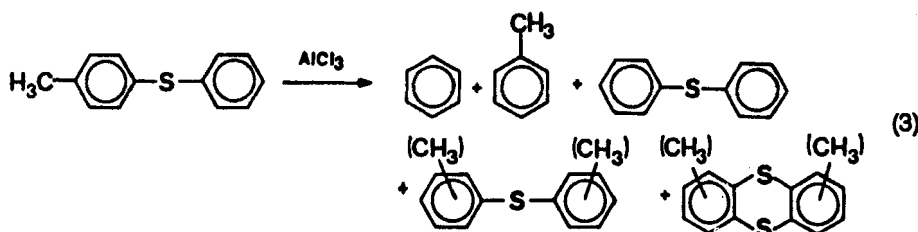
Einelektronentransfer-Reaktionen zu radikalischen Organoschwefel-Zwischenprodukten spielen auch bei industriellen Prozessen eine wichtige Rolle: bei der Schwefel-katalysierten Friedel/Crafts-Dichlorierung von Benzol können sowohl 1,2-Benzodithiet- wie Thianthren-Radikalkationen ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden⁷ (Ls = Lewisäure):



Die bevorzugte 3,6-Dichlorierung des im Redox-Gleichgewicht vorhandenen 1,3-Benzodithiet-Radikalkations würde die durch den Schwefelzusatz bewirkte und erwünschte Erhöhung des para:ortho-Dichlorisomeren-Verhältnisses von 47:37 auf 75:22 verstehen lassen.⁷ Auch bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Diaryl-di- und -polysulfiden wie Bis(ortho-phenylen)tetrasulfid oder Benzopentathiepin bilden sich jeweils Benzodithiet- und Thianthren-Radikalkationen als paramagnetische Reaktionsprodukte^{7d}:



Literaturbekannt⁸ ist ebenfalls, daß sich Diarylsulfide unter AlCl_3 -Katalyse umlagern; so enthält das aus p-Toluol-phenylsulfid entstehende Reaktionsgemisch neben Benzol und Toluol auch ortho- und meta-Tolyl-phenylsulfide, Ditolyl- und Diphenyl-sulfide sowie methylsubstituierte Thianthren-Derivate:



Die Umsetzungsprodukte legen - in Analogie zur wohluntersuchten säurekatalysierten Alkylgruppen-Wanderung bei Aryl-Derivaten^{9,10} - eine Arylthio-Umlagerung nahe.

Ausgehend von vorstehenden Literaturbefunden wird hier über die ESR/EN-DOR-spektroskopisch verfolgten $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationen folgender 14 Alkylphenyl-(A), Naphthyl-(B) und Methoxyphenyl-disulfide (C) berichtet²:



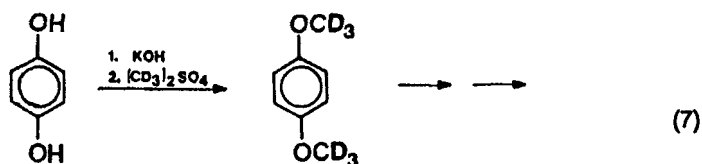
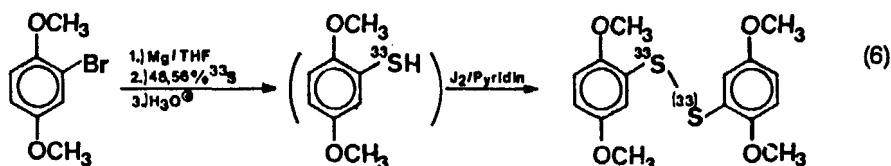
SYNTHESEN DER ISOTOPEN-MARKIERTEN DIARYLDISULFIDE

Diaryldisulfide werden vorteilhaft durch Oxidation der entsprechenden Thiophenole mit $\text{J}_2/\text{Pyridin}$ in H_2CCl_2 dargestellt,¹¹ da entstehendes HJ als Pyridiniumjodid ausfällt und sich überschüssiges Jod aus der organischen Phase mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung ausschütteln läßt (vgl. Experimenteller Teil):



Die benötigten Thiophenole werden entweder durch Reduktion von Sulfonsäurechloriden mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ oder durch Umsetzung von Aryl-Grignard-Verbindungen mit elementarem Schwefel gewonnen.¹²

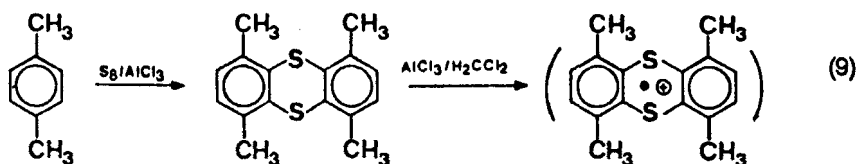
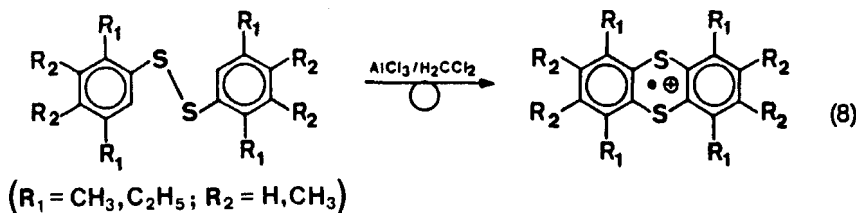
Die für die ESR-„Strukturaufklärung“ methoxy-substituierter Radikalkationen benötigten Isotopen-markierten Verbindungen lassen sich wie folgt gewinnen:



Die ^{33}S -Markierung von Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid wird wegen des günstigen ESR-Signalmusters mit 48,56% ^{33}S enthaltendem S_8 durchgeführt und die Grignard-Umsetzung für 20 mg-Ansätze optimiert (vgl. Experimenteller Teil). Zur Deuterierung bieten sich die Methoxy-Gruppen an; der mit d_6 -Dimethylsulfat nach (7) gewonnene d_6 -markierte Hydrochinondimethylether wird anschließend bromiert und nach (5) in d_6 -Bis(dimethoxyphenyl)disulfid überführt (vgl. Experimenteller Teil).

OXIDATIONEN ALKYLIERTER DIPHENYLSUFIDE MIT ORTHO-WASSERSTOFFEN

Bei den Einelektronen-Oxidationen von Bis(2,5-dimethyl- oder 2,5-diethylphenyl)-disulfid (Abbildung 1) sowie von Bis(2,3,4,5-tetramethylphenyl)-disulfid (Abbildung 2) mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ können die entsprechenden Thianthren-Radikalkationen ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden:



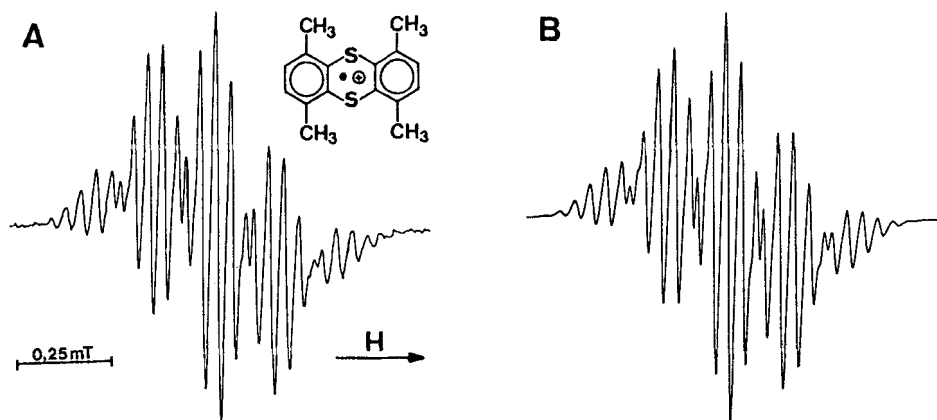


ABBILDUNG 1 ESR-Spektrum des 1,4,6,9-Tetramethylthianthren-Radikalkations, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(2,5-dimethylphenyl)disulfid, bei 250 K (A) sowie seine Computersimulation (B)

Das 1,4,6,9-Tetramethylthianthren-Radikalkation läßt sich auch durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation der aus p-Xylol und Schwefel gewinnbaren Neutralverbindung¹³ erzeugen und stützt daher die getroffene Zuordnung der ESR-Signalmuster (Abbildung 1 und Tabelle I): Das ^1H -Quintett ($a_{\text{H}} = 0.143 \text{ mT}$) wird durch die 4 äquivalenten Methylgruppen weiter in Tridezetts ($a_{\text{H}} = 0.04 \text{ mT}$) aufgespalten.

Das (nicht abgebildete) ESR-Spektrum des 1,4,6,9-Tetraethylthianthren-Radikalkations² zeigt erwartungsgemäß eine Quintett/Nonett-Aufspaltung (Tabelle I) und das linienreiche ESR-Kopplungsmuster des Octamethylthianthren-Radikalkations (Abbildung 2: A) kann unter der Annahme von 2 Sätzen jeweils 12 äquivalenter Protonen simuliert werden (Abbildung 2: B). Die ESR-Spektren der aus Disulfiden mit 5- und 6-gliedrigen gesättigten Alkylingen (4: A) durch Ein-Elektronen-Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten Thianthren-Radikalkationen entsprechen ebenfalls der Erwartung. Das hier nicht gezeigte des Indan-Derivates² (Tabelle I) besteht ausschließlich aus dem, zwischen 185 K und 250 K temperaturunabhängigen Nonett der nach Thianthrenbildung äquivalenten 8 Fünfring-Methylenprotonen; die ^1H -Signale der Ringwasserstoffe an den 1,4,6,9-Zentren des Thianthren-Gerüsts werden auch im ENDOR-Spektrum^{4m} nicht beobachtet d.h. liegen auf Spin-Knotenebenen. Dafür können bei 100-facher Randlinienverstärkung des ^1H -Nonetts ^{33}S -Satelliten mit der für Thianthren-Radikalkationen üblichen Kopplungskonstante¹⁴ $a_{33\text{S}} = 0.85 \text{ mT}$ aufgelöst werden. Nach der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthryl)-9-disulfid wird das für die Umlagerung zum entsprechenden p-Dithiin-Radikalkation erwartete Nonett/Nonett-ESR-Kopplungsmuster registriert (Abbildung 3: A). Temperatur-unabhängige ESR- und ENDOR-Spektrum^{4m} zwischen 180 K und 250 K belegen auch hier, daß Konformationsänderungen im vorgegebenen Temperaturbereich und innerhalb der ESR-Zeitskala nicht auftreten. Ein GENERAL TRIPLE-Experiment^{4m} (Abbildung 3: C) liefert für die beiden ^1H -Kopplungskonstanten unterschiedliche Vorzeichen.

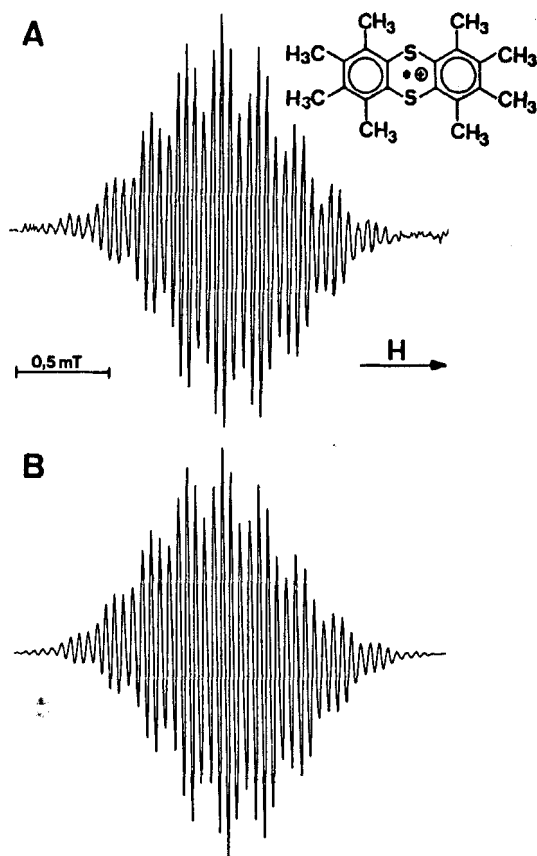


ABBILDUNG 2 ESR-Spektrum des mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten Octamethylthianthren-Radikalkations (A) und seine Simulation (B)

Die ESR-Daten (Tabelle I) der aus alkyl-substituierten Diaryldisulfiden mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten Thianthren-Radikalkationen lassen sich zusammenfassend wie folgt diskutieren:

- Die weitgehend substituentenunabhängigen g -Faktoren sind infolge des Schwefel-Spin/Bahn-Kopplungsbeitrages gegenüber dem Wert für das freie Elektron ($g = 2.0023$) erhöht.
- Die ^1H -Kopplungen entsprechen ebenfalls der Erwartung für Thianthren-Radikalkationen: In dem des unsubstituierten Thianthrens^{4m} weisen sie in den Positionen 1,4,5 und 8 nur etwa ein Zehntel der Beträge in den Positionen 2,3,7 und 8 auf - im Einklang mit HMO-Berechnungen, die nahe der Ringzentren 1 und 4 sowie 6 und 9 einen Knotenebene voraussagen.¹⁵ Alkylsubstitution in 1,4,6,9-Stellung führt daher nur zu geringer Erhöhung der Ringprotonen-Kopplungskonstanten und bei Alkylierung an der Ringzentren 2, 3, 7 und 8 werden die Kopplungen der Ringprotonen an den Zentren 1, 4, 7 und 8 auch in ENDOR-Spektren^{4d} nicht mehr aufgelöst. Ein Gleiches gilt für die ^1H -Kopplungen der

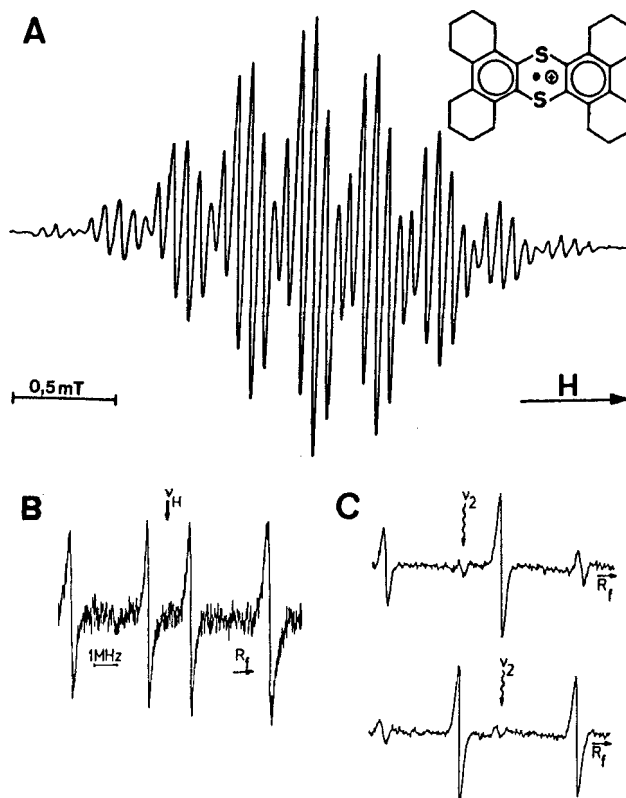
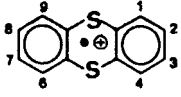


ABBILDUNG 3 Radikalkation von Bis(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthro)-p-dithiin, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation: (A) ESR-Spektrum bei 250 K, (B) ENDOR- und (C) GENERAL-TRIPLE-Spektren bei 210 K (vgl. Text)

TABELLE I

ESR-Daten der durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation alkyl-substituierter Diaryldisulfide erhaltenen Thianthren-Radikalkationen* (in Klammern Zahl äquivalenter Protonen)

	g	2,3,7,8		1,4,6,9	
		$a_{\text{H}}^{\text{Ring}}$	$a_{\text{H}}^{\text{Alkyl}}$	$a_{\text{H}}^{\text{Ring}}$	$a_{\text{H}}^{\text{Alkyl}}$
H	2.0084	0.130(4)	--	0.013(4)	--
2,7-dimethyl	2.0080	0.168(2)	0.168(6)	--	--
2,7-diethyl	2.0082	0.152(2)	0.152(4)	--	--
1,4,6,9-tetramethyl	2.0082	0.143(4)	--	--	0.040(12)
1,4,6,9-tetraethyl	2.0084	0.140(4)	--	--	0.029(8)
octamethyl	2.0080	--	0.192(12)	--	0.045(12)
2,3,7,8-bis(trimethylen)	2.0079	--	0.325(8)	--	--
1,2,3,4,6,7,8,9-tetrakis-(tetramethylen)	2.0079	--	0.294(8)	--	0.063(8)

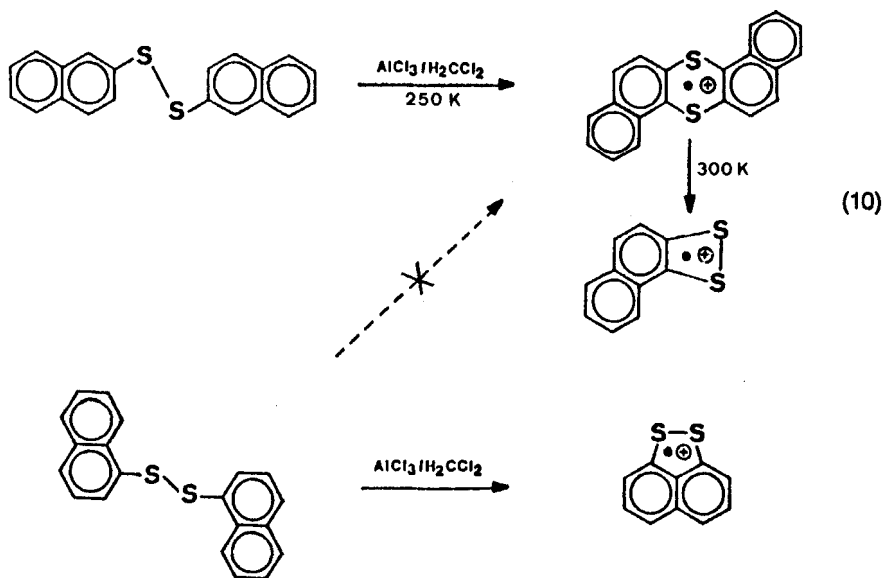
Alkylgruppen, die bei Substitution in 1,4,6,9-Stellung stets wesentlich kleiner sind als in den 2,3,7,8-Positionen (Tabelle I).

- Die Kopplungskonstanten für die z.B. im Indanyl-Derivat Ring-fixierten β -Protonen übertreffen die für unbehindert rotierende Methylgruppen (Tabelle I) - im Einklang mit ihrer, durch die Heller/McConnell-Gleichung, $a_H(\beta) = (B_o + B_2 \cos^2 \omega) \rho^\pi$, wiedergegebenen Winkelabhängigkeit.¹⁶ Hieraus läßt sich des weiteren der sogenannte R-Wert, $R = a_H^{CH_2X} / a_H^{CH_3} = \cos^2 \theta / 0,5$ definieren,¹⁷ der Auskünfte über die unbehinderte Rotation einer XH_2C -Gruppe ($R = 1$) oder ihre sterisch erzwungene, konformative Fixierung ($R = 0,5$) liefert: Im 1,4,6,9-Tetraethylthianthren-Radikalkation (Tabelle I: $R \approx 0,7$) sollte daher in den Schwefel-nahen Ringpositionen die Ethylgruppen-Rotation bereits eingeschränkt sein.

Das erste der eingangs gestellten Ziele, die Erzeugung und ESR-Charakterisierung noch unbekannter Thianthren-Radikalkationen ist durch das des Octamethylthianthren- sowie des Di(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthryl)-p-dithiin-Derivates erreicht worden. Anzumerken ist jedoch, daß sich die $AlCl_3$ -haltigen Lösungen alkylierter Thianthren-Radikalkationen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten verändern: Zusätzlich erscheinen Tieffeld-verschoben die ESR-Signale der zugehörigen Benzodithiet-Radikalkationen^{4k-m,7} (vgl. (1)).

OXIDATIONEN DER ISOMEREN DINAPHTHYL-DISULFIDE

Die bei der $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Oxidation der isomeren β,β' - und α,α' -Naphthalindisulfide erhaltenen ESR-Resultate seien vorab wie folgt zusammengefaßt:



	a_1	a_2	a_3	a_4 (mT)	
ENDOR	0.141	0.087	0.067	0.017	(11)
ESR (Simulation)	0.148(2)	0.088(2)	0.072(2)	0.018(4)	

Umsetzung von β,β' -Dinaphthylsulfid mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ bei 250 K liefert ein ESR-Signalmuster aus 9 Linien um $g = 2.077$, welches bei vorsichtigem Verdünnen der Probe-Lösung weitere Hyperfeinaufspaltung zeigt (Abbildung 4: A). Die Kopplungskonstanten a_H werden zusätzlich ENDOR-spektroskopisch bestimmt^{4m} (Abbildung 4: C) und erlauben unter der Annahme von drei Triplets und einem Quintett eine zufriedenstellende Simulation des ESR-Spektrums (Abbildung 4: B).

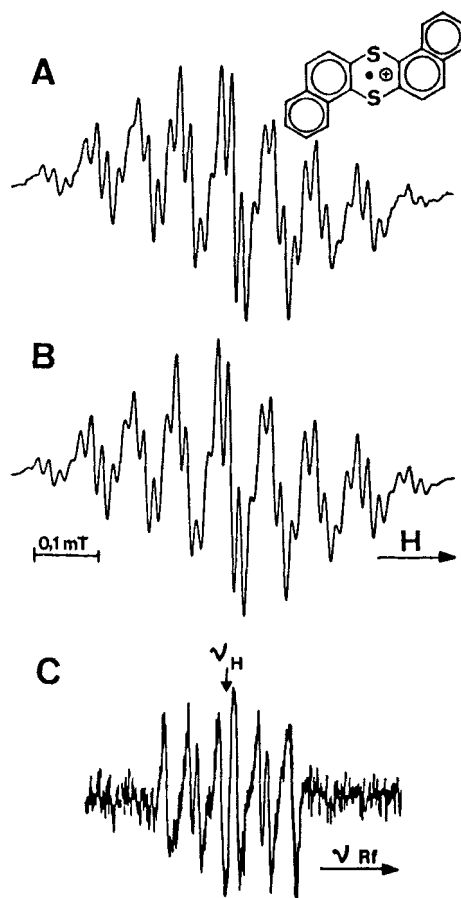
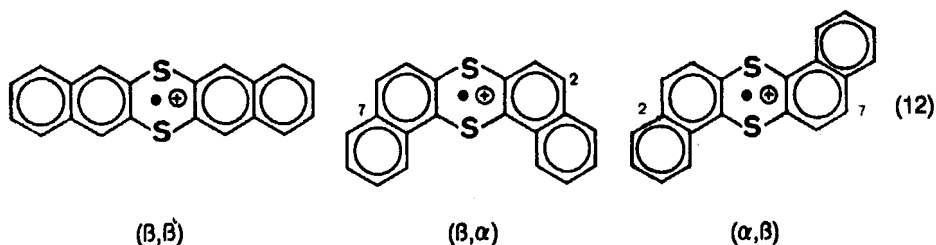
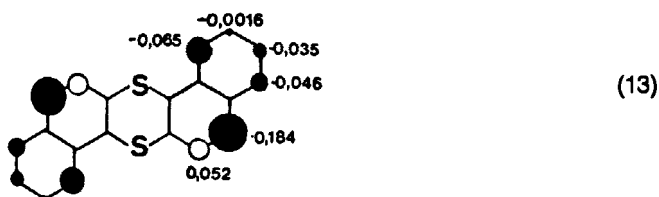


ABBILDUNG 4 Dibenzoanthren-Radikalkation, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von β,β' -Dinaphthylsulfid: (A) ESR-Spektrum bei 220 K sowie (B) seine Computersimulation und (C) ENDOR-Spektrum bei 220 K



Von den drei möglichen isomeren Dibenzothianthren-Radikalkationen schließt die gelungene Spektrensimulation mit den ESR-Daten (11) das (β, β') -Isomere mit linearer Anordnung der 5 Sechsringe aus, da dieses 3 Sätze von je 4 äquivalenten Wasserstoffen aufweisen sollte. Für die (β, α) - und (α, β) -Isomeren werden Multi-Triplett-Kopplungsmuster für 6 Sätze von je 2 äquivalenten Wasserstoffen erwartet. Nach der Computersimulation (Abbildung 4: B) müssen zwei der sechs ^1H -Kopplungen zufällig entartet sein und eine weitere unter der Linienbreite verschwinden. Die größte Kopplungskonstante ist zweifelsfrei den Ringwasserstoffen der Zentren 2 und 7 des Thianthren-Gerüsts zuzuordnen (vgl. Tabelle I). Diese Annahme wird durch eine, mit Standardparametern ($|Q| = 23$ und $k = 1,2$) durchgeführte HMO/McLachlan-Berechnung für das (α, β) -Isomere gestützt:



Ein Vergleich der Kopplungskonstanten a_{H} (11) mit den berechneten π -Spindichten ergibt zufriedenstellende Übereinstimmung; jedoch wäre es für eine abschließende Zuordnung zum sterisch günstigeren (α, β) -Radikalkation (12) erforderlich, alkyl-substituierte Dinaphthylsulfide darzustellen und die ESR-Signalmuster ihrer $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationsprodukte zu diskutieren.

Bei kurzem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur treten die ESR-Signale eines Naphthodithiet-Radikalkations bei $g = 2,0143$ auf (Abbildung 5: A): Das 5 Linien-Kopplungsmuster mit einer 1:2:2:2:1-Intensitätsverteilung läßt sich unter Annahme einer großen Dublett-Kopplung $a_{\text{H}} = 0,153$ mT und einer kleinen Triplett-Kopplung $a_{\text{H}} = 0,08$ mT simulieren. Es sollte sich danach um das 1,2-Naphthodithiet-Radikalkation handeln, da für das 2,3-Isomere mit linearer Anordnung der 3 Ringe zwei ^1H -Quintetts zu erwarten wären. Die große Dublett-Kopplung ist in Analogie zu anderen Benzodithiet-Radikalkationen^{4m,7} dem Wasserstoff in 4-Stellung zuzuordnen. Im 100-fach verstärkten Randbereich des ESR-Spektrums tauchen ^{33}S -Satelliten auf (nat. Häufigkeit 0,75%, $I = \frac{3}{2}$): Erkennbar sind die äußerste, sowie der Beginn der benachbarten inneren Liniengruppe des ^{33}S -Quartetts und die Kopplungskonstante $a_{^{33}\text{S}} = 0,776$ mT ist nur geringfügig kleiner als die des Benzodithiet-Radikalkations ($a_{^{33}\text{S}} = 0,81$ mT⁷).

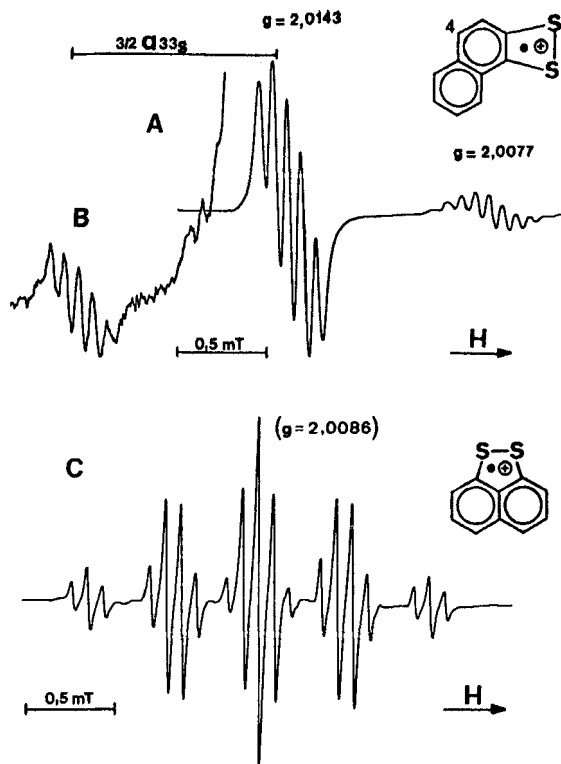
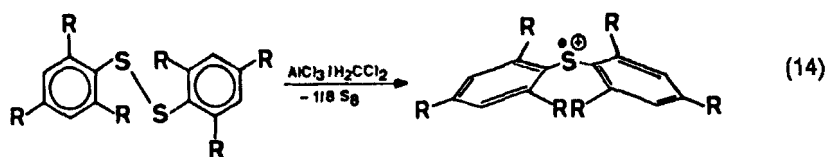


ABBILDUNG 5 ESR-Spektren von 1,2-Naphthodithiet-Radikalkation, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von β,β' -Dinaphthyldisulfid, bei 210 K (A) mit dem bei 100-facher Randlinien-Verstärkung sichtbaren ^{33}S -Satelliten (B: Meßtemperatur 300 K) und (C) von 1,8-Naphthalindisulfid-Radikalkation, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von α,α' -Dinaphthyldisulfid, bei 250 K

Die $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von α,α' -Dinaphthyldisulfid liefert einen unerwarteten ESR-Befund: Statt eines ESR-Signalmusters für ein Dibenzothianthren-Radikalkation (vgl. Abbildung 4: A) wird das literaturbekannte^{4d} des Radikalkations von Naphthalin-1,8-disulfid (Abbildung 5: C) registriert. Offensichtlich ist dieses, wie auch die sehr niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie von Naphthalin-1,8-disulfid von nur 7,4 eV^{4d} belegt, energetisch besonders begünstigt und entsteht daher gegenüber dem größeren Dibenzothianthren-Radikalkation bevorzugt auch bei Einelektronenoxidation in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung (1).

OXIDATIONEN ORTHO-PERSUBSTITUIERTER DIARYLDISULFIDE

Die $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationen alkyl- und methoxy-substituierter Diaryldisulfide sind auch auf solche Derivate ausgedehnt worden, in denen alle zur Disulfid-Brücke ortho-ständigen Ringpositionen durch Substituenten blockiert sind (4: A und C). Hierbei wird stets Entschwefelung zum Diarylsulfid-Radikalkation beobachtet:



Am Beispiel von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)disulfid sollen die ESR-Befunde detailliert vorgestellt werden: Umsetzung mit AlCl_3 in H_2CCl_2 bei Raumtemperatur liefert ein Radikalkation, dessen linienreiches ESR-Spektrum (Abbildung 6: A) um $g = 2.0076$ eine Gesamtbreite von etwa 4 mT aufweist und mithilfe der ENDOR-spektroskopisch bestimmten ^1H -Kopplungskonstanten^{4m} (Abbildung 6: C und Tabelle II) sowie unter der Annahme von 3 Sätzen je 12, 6 und 4 äquivalenter Wasserstoffe simuliert werden kann (Abbildung 6: B).

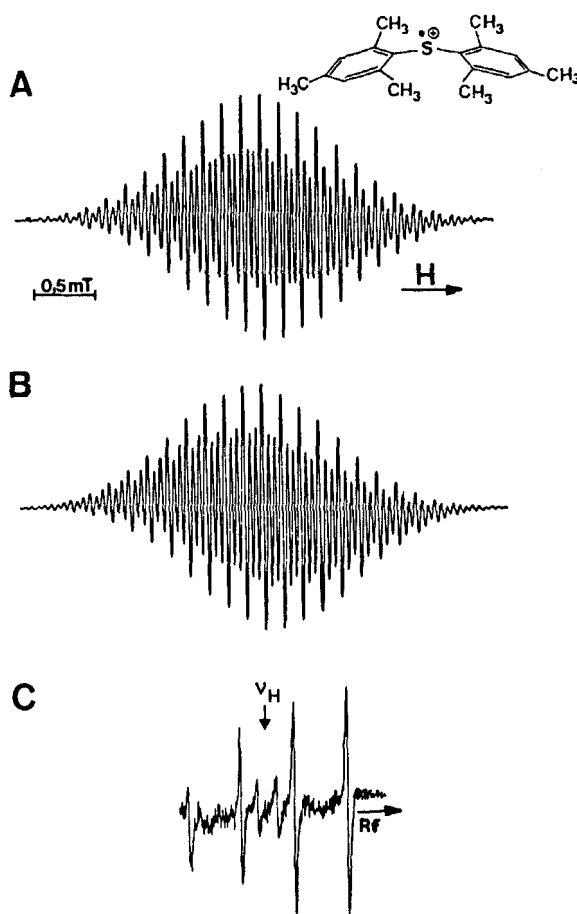


ABBILDUNG 6 Bis(2,4,6-trimethylphenyl)sulfid-Radikalkation, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)disulfid: (A) ESR-Spektrum bei 220 K mit (B) Computersimulation und (C) ENDOR-Spektrum bei 220 K

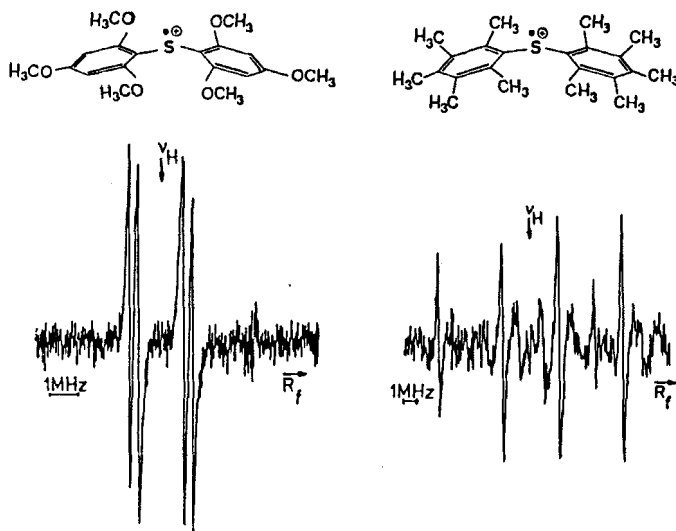
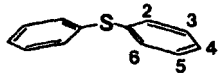


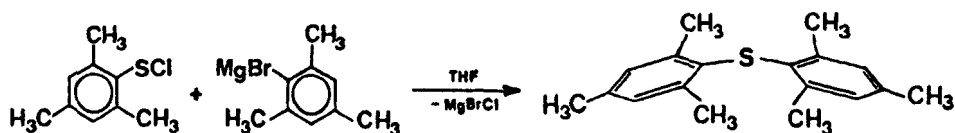
ABBILDUNG 7 ENDOR-Spektren der durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation erzeugten Radikalkationen von Bis(permethoxyphenyl)sulfid und von Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)sulfid

TABELLE II

g-Faktoren und ^1H -Kopplungskonstanten (mT) von Diarylsulfid-Radikalkationen (in Klammern Zahl der koppelnden Kerne)

	g	$a_{\text{H,ortho}}$	$a_{\text{H,meta}}$	$a_{\text{H,para}}$
2,4,6-trimethyl	2,0076	0.165(12)	0.059(4)	0.484(6)
2,3,4,5,6-pentamethyl	2,0076	0.151(129)	0.063	0.496(6)
4-methoxy ^{4m}	2,0071	-0.155(5)	-0.018(5)	+0.113(7)
2,4,6-trimethoxy	2,0069	+0.058(12)	---	+0.079(6)

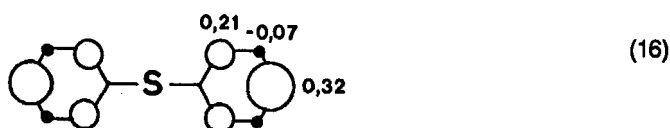
Um auszuschließen, daß das Dimesityldisulfid-Radikalkation mit ähnlichem ESR-Spektrum vorliegt, wird aus Mesitylsulfenchlorid und Mesitylmagnesiumchlorid Dimesitylmonosulfid dargestellt¹⁸:



(15)

Bei seiner Einelektronen-Oxidation mit AlCl_3 in H_2CCl_2 entsteht, wie das identische ESR-Signalmuster (Abbildung 6: A) belegt, das gleiche Radikalkation wie aus dem Disulfid (14). Als weitere Beispiele für die oxidative Entschwefelung ortho-persubstituierter Diaryldisulfide mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ zu den entsprechenden Diarylmonosulfid-Radikalkationen werden Permethylthiobiphenylsulfid sowie Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)disulfid oxidiert und die entstehenden Lösungen ESR/ENDOR-spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen erlauben die den ENDOR-Spektren^{4m} (Abbildung 2) entnommenen ^1H -Kopplungskonstanten (Tabelle II) eine zufriedenstellende Simulation der ESR-Signalmuster.²

Die Zuordnung der ^1H -Kopplungskonstanten (Tabelle II) ergibt sich zwanglos aus den durch die ESR-Spektrensimulation belegten äquivalenten Sätze von Ring- und/oder Substituenten-Wasserstoffen; zusätzlich gilt $a_{\text{H,para}} > a_{\text{H,ortho}} > a_{\text{H,meta}}$. Die sehr kleinen meta-Kopplungen lassen sich nur für das Mesitylen-Derivat dem ESR-Spektrum direkt entnehmen und werden für das trimethoxy-substituierte Diarylmonosulfid-Radikalkation auch in dessen ENDOR-Spektrum^{4m} nicht mehr aufgelöst. Die Spinverteilungen in Diarylmonosulfid-Radikalkationen werden bereits durch HMO/McLachlan-Berechnungen mit Standardparametern^{4h} ($h_s = 1,2$, $k_{\text{CS}} = 0,7$, $Q = 23$ und $\lambda = 1,2$) zufriedenstellend reproduziert und für das unsubstituierte Diphenylsulfid-Radikalkation π -Spindichten $\sigma_{\text{para}} > \sigma_{\text{ortho}} > \sigma_{\text{meta}}$ erhalten:

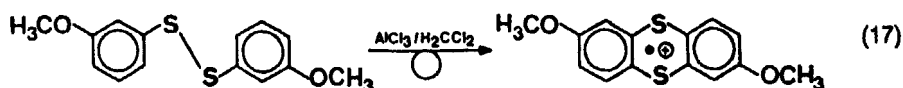


Die ESR-Zuordnung wird insbesondere durch das nur bis 260 K stabile Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkation gestützt: Die Kopplung $a_{\text{H,meta}}$ wird nicht beobachtet (Abbildung 7) und die nach GENERAL TRIPLE-Messungen^{4m} positiven ^1H -Kopplungskonstanten steigen von $a_{\text{H,ortho}}$ zu $a_{\text{H,para}}$ an (Tabelle II). Zur Konformation der Diarylsulfid-Radikalkationen^{4m} sei hier lediglich angemerkt, daß bei allen bislang untersuchten Derivaten^{4m,19} für die ortho-Protonen bei Raumtemperatur nur eine Kopplungskonstante gefunden wird und daher die Rotationsbarriere um die C-S-Bindung kleiner als 16 kJ/mol¹⁹ sein muß.

OXIDATIONEN MONO- UND DI-METHOXY-SUBSTITUIERTER DIARYLDISULFIDE

Die ESR/ENDOR-Befunde werden verbindungsweise nach steigendem Substitutionsgrad vorgestellt.

Bis(3-methoxyphenyl)disulfid: Umsetzung mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugt nach dem registrierten ESR-Spektrum (Abbildung 8: A) das 2,7-Dimethoxythianthren-Radikalkation:



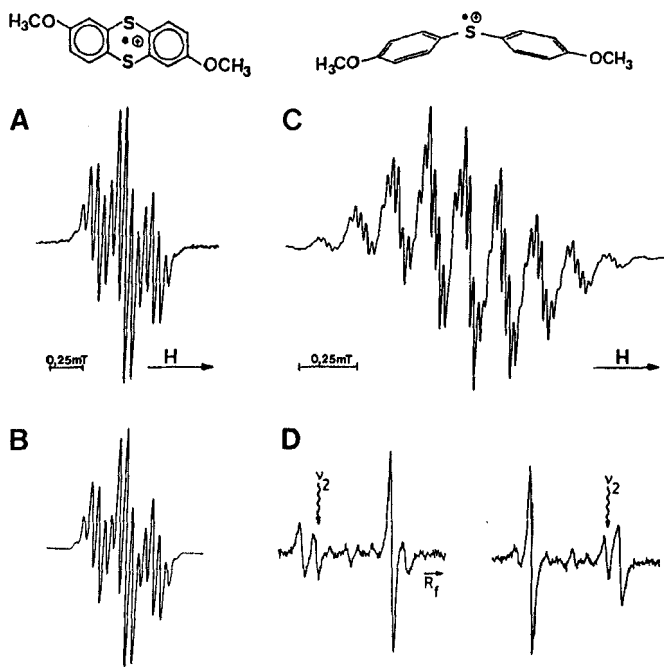
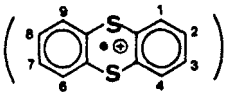


ABBILDUNG 8 2,7-Dimethoxythianthren-Radikalkation, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(3-methoxyphenyl)disulfid, (A) ESR-Spektrum bei 250 K und (B) dessen Computersimulation sowie Bis(4-methoxyphenyl)monosulfid-Radikalkation, erzeugt durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(4-methoxyphenyl)disulfid, (C) ESR-Spektrum bei 250 K und (D) GENERAL TRIPLE-Spektren bei 250 K mit den Pumpfrequenzen 13.032 MHz und 16.157 MHz

Die ESR-Daten werden wie folgt diskutiert: Der g-Faktor liegt mit 2,0086 im Bereich von Thianthren-Radikalkationen (Tabelle I) und das Signalmuster kann durch ein Triplett mit $a_{\text{H}} = 0,207 \text{ mT}$ und ein Septett mit $a_{\text{H}} = 0,053 \text{ mT}$ zufriedenstellend simuliert werden (Abbildung 8: B). Zusätzlich wird 2,7-Dimethoxy-

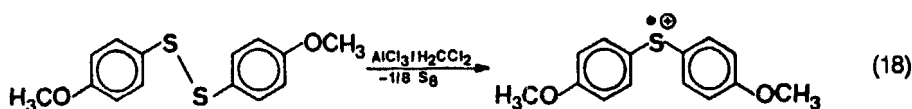
TABELLE III

g-Faktoren und Kopplungskonstanten (mT) methoxy-substituierter Thianthren-Radikalkationen (in Klammern Zahl der koppeinden Kerne, *: Methoxy-Wasserstoffe)

	g	$a_{\text{H}2,3,7,8}$	$a_{\text{H}1,4,6,9}$	$a_{33\text{S}}$
2,7-dimethoxy	2,0086	0.207(2) 0.053(6)*	0.012(m)	0.805
2,3,7,8-tetramethoxy	2,0075	0.054(12)*	0.028(4)	0.792
1,4,6,9-tetramethoxy	2,0086	0.102(4)*	--	0.825

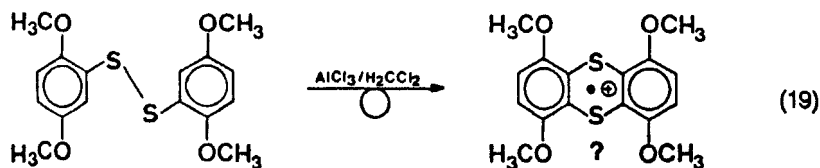
thianthren durch die literaturbekannte²⁰ Umsetzung von Bis(3-methoxyphenyl)disulfid mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt; es läßt sich mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ zu einem Radikalkation mit identischem ESR-Spektrum (Abbildung 8: A) oxidieren. Die beiden ^1H -Kopplungen können den Ringwasserstoffen an den Zentren 3 und 8 sowie den Methoxygruppen an den Zentren 2 und 7 zugeordnet werden und repräsentieren so die für Thianthren-Radikalkationen typische Spinverteilung mit Spin-Knotenebenen durch die oder nahe den Zentren 1 und 4 sowie 6 und 9. Zusätzlich kann durch Verstärkung des Randbereiches die ^{33}S -Kopplungskonstante in natürlicher Häufigkeit zu 0,805 mT bestimmt werden. Eine früher mit Vorbehalt getroffene ESR-Zuordnung^{7b} ist somit - auch im Hinblick auf die nachfolgenden Ergebnisse (18) - zu korrigieren.

Bis(4-methoxyphenyl)disulfid: Seine $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation führt nach den ESR/ENDOR-Resultaten (Abbildung 8: C und D) unerwartet unter Entschwefelung zum Radikalkation des Diarylmonosulfids:



Hierfür werden folgende ESR/ENDOR-Ergebnisse als Beleg gewertet: Der g-Faktor liegt mit 2.0071 knapp unterhalb des für Thianthren-Radikalkationen typischen Bereiches ($g = 2.0084$ bis 2.0075^{4m}) und entspricht eher dem von Diarylmonosulfid-Radikalkationen ($g = 2.0076$ bis 2.0069^{4m}). Aus dem ENDOR-Spektrum^{4m} mit relativ hohem Rauschpegel werden 3 Kopplungen entnommen und wie folgt zugeordnet: $a_{\text{H, Ring}} = 0.154$ mT, $a_{\text{H, Ring}} = 0.019$ mT und $a_{\text{H, para}} = 0.110$ mT. Diese Zuordnung wird durch die in GENERAL TRIPLE-Experimenten^{4m} (Abbildung 8: D) bestimmten Vorzeichen der Kopplungskonstanten gestützt, welche für die Methoxy-Wasserstoffe infolge hyperkonjugativer π -Spindelokalisation erwartungsgemäß positiv und für die Ringwasserstoffe infolge Spinpolarisation negativ gefunden werden. Angemerkt sei auch die Übereinstimmung mit den literaturbekannten¹⁹ ESR-Kopplungskonstanten des Bis(4-methoxyphenyl)monosulfid-Radikalkations, das sich durch Oxidation der Neutralverbindung mit AlCl_3 in H_3CNO_2 erzeugen läßt.²¹

Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid sollte bei $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation das zum bekannten 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-Radikalkation¹⁵ (Abbildung 9: A) isomere 1,4,6,9 Tetramethoxythianthren-Radikalkation ergeben:



Das ESR-Spektrum (Abbildung 9: B) der entstehenden grünen Reaktionslösung zeigt jedoch nicht das erwartete Signalmuster aus einem großen Ringwasserstoff-Quintett, aufgefächert durch die Tridezette der Methoxywasserstoffe mit kleinerer

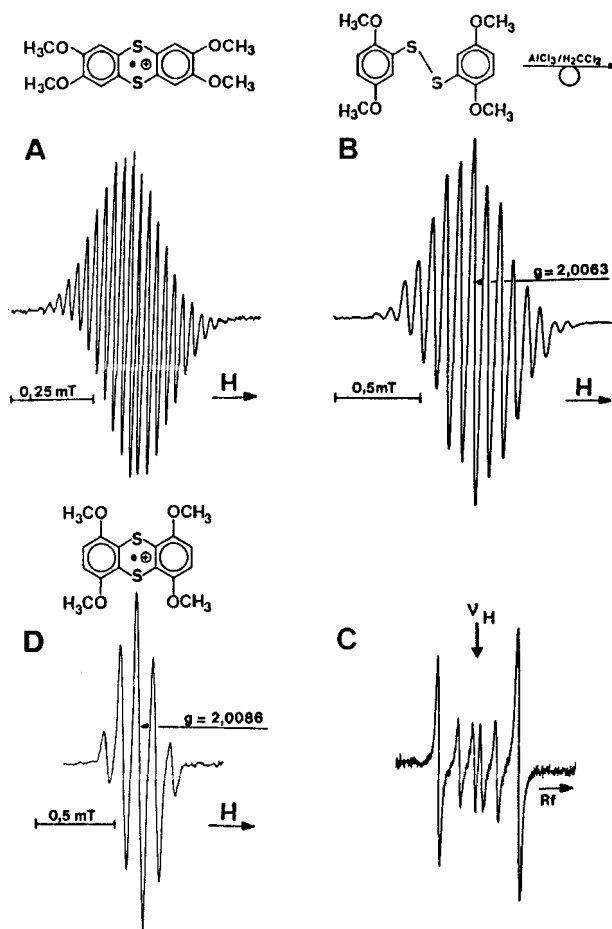


ABBILDUNG 9 ESR-Spektren (A) des mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CNO}_2$ erzeugten 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-Radikalkations bei 270 K, (B) des bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid entstehenden "Primär"-Radikalkations (Meßtemperatur 230 K), (C) zugehöriges ENDOR-Spektrum und (D) des nach mehrstündigem Stehen bei 300 K vermutlich gebildeten 1,4,6,9-Tetramethoxythianthren-Radikalkations (Meßtemperatur 260 K; vgl. Text)

Kopplungskonstante, sondern besteht aus 15 nahezu äquidistanten Linien. Der g-Faktor 2.0063 ist deutlich geringer als der von Thianthren-Radikalkationen (Tabelle I), legt jedoch eine Schwefel-haltige paramagnetische Spezies nahe. Das von einer stark verdünnten Probe registrierte ENDOR-Spektrum (Abbildung 9: C) liefert drei ^1H -Kopplungskonstanten mit Beträgen 0.16 mT, 0.074 mT und 0.015 mT, von denen die größte stark temperaturabhängig ist (180 K: 0.168 mT und 250 K: 0.155 mT^{4m}).

Nach mehrstündigem Stehen der Probe bei Raumtemperatur ist das ursprüngliche ESR-Signalmuster aus 15 Linien um $g = 2.0063$ (Abbildung 9: B) durch ein Quintett um $g = 2.0086$ (Abbildung 9: D) mit einer ^1H -Kopplungskonstanten von 0.102 mT ersetzt worden. g-Faktor wie Multiplizität des ESR-Signals entsprechen Erwartungswerten für das 1,4,6,9-Tetramethoxythianthren-Radikalkation: Im Ge-

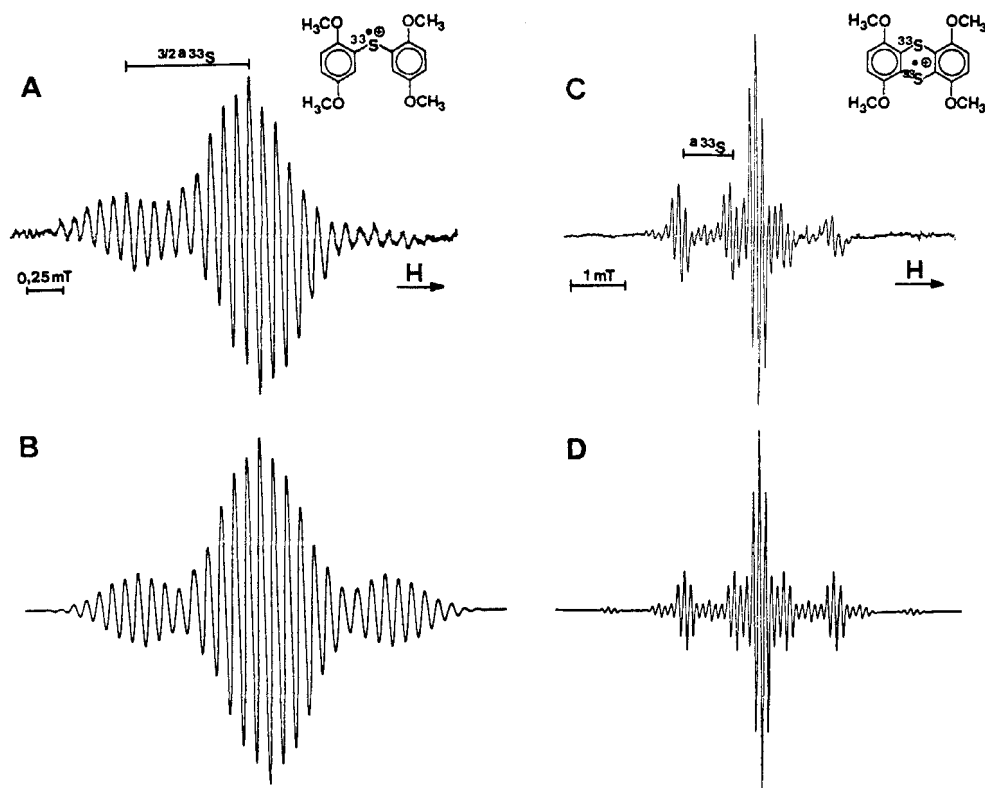


ABBILDUNG 10 ESR-Spektren (A) des bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von ^{33}S -markiertem Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfids auftretenden "Primär"-Radikalkations bei 260 K sowie (B) seine Computersimulation unter Annahme eines Bis(2,5-dimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkations und (C) des nach längerem Stehen bei 300 K gebildeten 1,4,6,9-Tetramethoxythianthren-Radikalkations (Meßtemperatur 250 K) sowie (D) dessen Computersimulation (vgl. Text)

gensatz zum 2,3,7,8-tetramethoxy-substituierten Isomeren (Abbildung 9: A), dessen ENDOR-spektroskopisch^{4m} ermittelte ^1H -Kopplungskonstanten $a_{\text{H, Ring}} = 0.028$ mT und $a_{\text{H, OCH}_3} = 0.054$ betragen, sollten sich wegen der Spin-Knotenebenen durch die Zentren 1 und 4 sowie 6 und 9 hier die Verhältnisse umkehren und infolgedessen die vermutlich kleinen Methoxy- ^1H -Kopplungen unter der ESR-Linienbreite verschwinden.

Zur Identifizierung des bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid beobachteten "Primär"-Radikalkations (Abbildung 9: B) werden die ESR/ENDOR-Untersuchungen mit ^2D - und ^{33}S -Isotopen-markierten Verbindungen, deren Darstellung eingangs beschrieben wurde, wiederholt.

$\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von ^{33}S -Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid liefert das ESR-Spektrum des ^{33}S -markierten "Primär"-Radikalkations (Abbildung 10: A), das sich unter folgenden Annahmen simulieren läßt (Abbildung 10: B): Es ist nur ein ^{33}S -Zentrum vorhanden, dessen ^{33}S -Kopplungskonstante 0.5 mT beträgt, und die ^1H -Hyperfeinaufspaltung besteht aus einem Septett mit großer (0.16 mT) und einem Triplett mit kleiner Kopplungskonstante (0.074 mT). Zugrunde liegt die Vermu-

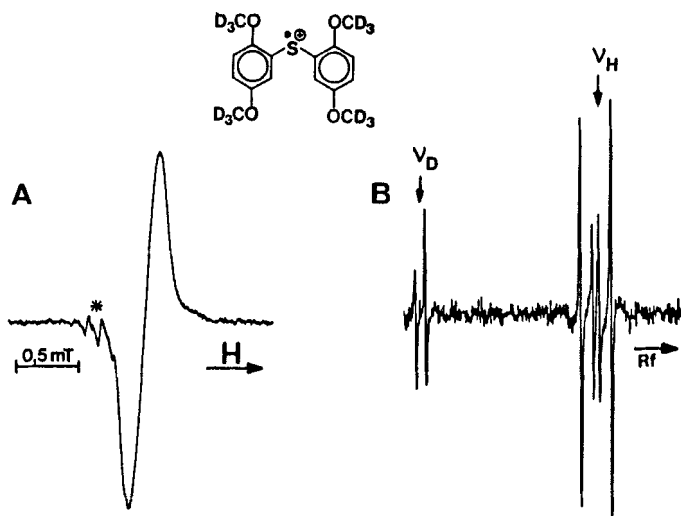
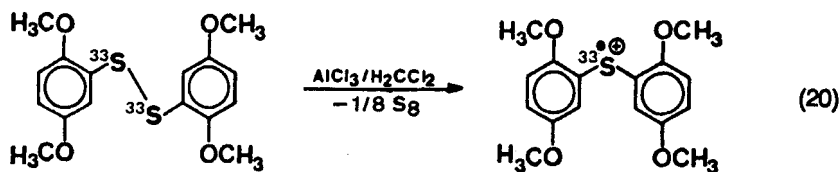


ABBILDUNG 11 ESR- (A) und ENDOR-Spektrum (B) des bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von ^2D -markiertem Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid auftretenden "Primär"-Radikalkations (Meßtemperatur 220 K; *Signale unbekannter Herkunft)

tung, daß das Diaryldisulfid zunächst zu einem Diarylmonosulfid-Radikalkation entschweifelt wird:



Wie ersichtlich (Abbildung 10: B) liefert die Simulation - bis auf die unberücksichtigte anisotrope Linienverbreiterung auf der Hochfeldseite des ESR-Spektrums, welche auf ein positives Vorzeichen der ^{33}S -Kopplungskonstante schließen läßt¹⁴ - eine zufriedenstellende Wiedergabe.

Nach mehrstündigem Stehen der ESR-Probe bei Raumtemperatur kann durch die ^{33}S -Isotopen-Markierung nunmehr das Vorliegen des 1,4,6,9-Tetramethoxythianthren-Radikalkations gesichert werden (Abbildung 10: C). Das ESR-Signalmuster belegt zwei äquivalente ^{33}S -Zentren ($I = \frac{3}{2}$): Zusätzlich zum Quartett des einfach ^{33}S -markierten Radikalkations sind auch die Septett-Linien ($2 \times 2 \times (\frac{3}{2}) + 1$) der zweifach ^{33}S -markierten Spezies mit den relativen Intensitäten 1:2:3:4:3:2:1 zu erkennen, welche auf der Hochfeldseite wiederum verbreitert auftreten. Hiervon abgesehen, gelingt die Computersimulation (Abbildung 10: D) mit der ^1H -Kopplungskonstanten 0.102 mT der unmarkierten Spezies und mit einer für Thianthren-Radikalkationen typischen ^{33}S -Kopplungskonstanten von 0.83 mT.

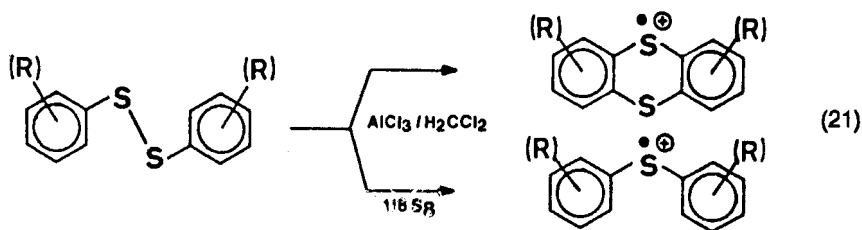
Auch die $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation des sechsfach deuterierten Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfids, dessen Darstellung eingangs beschrieben wurde, bestätigt die

zunächst erfolgende Entschwefelung zum Monosulfid-“Primär”-Radikalkation (20): Sein ESR-Spektrum (Abbildung 11: A) besteht lediglich aus einem breiten Singulett, da das gyromagnetische Verhältnis des Deuterium-Kerns relativ zu ^1H auf $\frac{1}{6}$ erniedrigt ist und dieser einen größeren Kernspin ($I_D = 1$) aufweist. Im ENDOR-Spektrum (Abbildung 11: B) treten dagegen ^1H und ^2D -Kopplungen des $-\text{OCD}_3$ substituiertem “Primär”-Radikalkations wegen ihrer unterschiedlichen freien Kernfrequenzen (^1H : 14.00 MHz und ^2D : 21.15 MHz bei 328.8 mT) voneinander getrennt auf.^{22,23} Sie belegen, daß die größte ^1H -Kopplung des Bis(2,5-dimethoxyphenyl)monosulfid-Radikalkations (Abbildung 9: C) bei d_6 -Markierung der Methoxy-Gruppen durch ein um $\nu = 2.26$ MHz zentriertes Deuterium-Linienpaar ersetzt wird, dessen Kopplungskonstante $a_D = 0.024$ mT erwartungsgemäß etwa $\frac{1}{6}$ der entsprechenden ^1H -Aufspaltung $a_H = 0.160$ mT beträgt. Die Zuordnung der größten ^1H -Kopplung den zu ortho-Methoxy-Gruppen erklärt auch deren starke Temperaturabhängigkeit,^{4m} die wie bei Dialkoxybenzol-Radikalkationen²⁴ auf Torsionsschwingungen der Alkylgruppe zurückzuführen ist. Angemerkt sei des weiteren, daß das nach mehrstündigem Stehen der ESR-Probe bei Raumtemperatur erscheinende ^1H -Quintett des d_6 -1,4,6,9-Tetramethoxythianthren-Radikalkations mit dem des undeutierten identisch ist (Abbildung 9: D). Dieser Befund belegt erneut, daß die ^1H -Kopplungen der Methoxy-Wasserstoffe vernachlässigbar klein sein müssen.

Abschließend seien die ESR/ENDOR-Ergebnisse zur $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation methoxy-substituierter Diaryldisulfide wie folgt zusammengefaßt: In den Lösungen von Bis(3-methoxyphenyl)- und von Bis(2,5-dimethoxyphenyl)-disulfid können wie bei den entsprechenden Alkyl-Derivaten jeweils Thianthren-Radikalkationen ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden, während bei Bis(4-methoxyphenyl)disulfid und zu Beginn der Umsetzung auch bei Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid Entschwefelung zu den zugehörigen Diarylmonosulfid-Radikalkationen beobachtet wird. Dieser für Diaryldisulfide ohne vollständige Substitution aller ortho-Wasserstoffe überraschende Befund kann für das Bis(4-methoxyphenyl)monosulfid-Radikalkation durch ^2D - und ^{33}S -Isotopen-Markierung der Ausgangsverbindung Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid gesichert werden. Die in Tabelle III zusammengestellten ESR-Daten der mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten methoxy-substituierten Thianthren-Radikalkationen sind denen von Alkyl-Derivaten (Tabelle I) vergleichbar: Die g-Faktoren betragen etwa 2.008 und die ^{33}S -Kopplungskonstanten etwa 0.8 mT; aus den beobachteten ^1H -Hyperfeinaufspaltungen kann wiederum auf Spin-Knotenebenen nahe der Zentren 1 und 4 sowie 6 und 9 geschlossen werden.

CYCLOVOLTAMMETRISCHE UND PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Diaryldisulfide reagieren in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösungen je nach Substitutionsmuster zu Thianthren- und/oder Diarylmonosulfid-Radikalkationen als den ESR/ENDOR-spektroskopisch vermutlich nur als “Spitze des Eisbergs” nachweisbaren Produkten:



Um zusätzliche Informationen über den unbekannten und vermutlich komplexen Redoxverlauf zu erhalten, werden umfangreiche cyclovoltammetrische (adiabatische Oxidation) und photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen (vertikale Photoionisation) an den involvierten Schwefel-Verbindungen durchgeführt, von denen hier stellvertretend folgende repräsentativen Beispiele vorgestellt seien.

Diaryldisulfide zeigen im Gegensatz zu Diarylmonosulfiden oder Thianthren-Derivaten im Bereich bis +2.0 V in ihren Cyclovoltammogrammen im allgemeinen nur irreversible Oxidationspeaks (Abbildung 12), d.h. die Geschwindigkeit der auf die Oxidation zum Radikalkation folgenden chemischen Reaktion übertrifft die der Rereduktion. Übereinstimmend werden innerhalb der ESR-Zeitskala von etwa 10^{-7} Sekunden keine Radikalkationen von Diaryldisulfiden beobachtet. Der cyclovoltammetrische Peakstrom sinkt nach mehreren Scans beträchtlich und erst nach Elektroden-Reinigung können erneut vergleichbare Peakhöhen registriert werden: Vermutlich wird bei den irreversiblen Oxidationen Schwefel an der Elektroden-Oberfläche abgeschieden.

Im Gegensatz hierzu weisen die Cyclovoltammogramme der substituierten Diarylmonosulfid- und Thianthren-Derivate, die bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Diaryldisulfiden ESR-spektroskopisch als Radikalkationen nachgewiesen werden können, reversible oder quasireversible erste Oxidationspotentiale auf. Als Beispiel sei das Cyclovoltammogramm von 1,4,6,9-Tetramethylthianthren (Abbildung 12: C) ausgewählt, dessen erstes Halbstufen-Oxidationspotential alle Kriterien einer reversiblen Elektronenentnahme²⁵ erfüllt: Die Peakpotential-Differenz $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ beträgt 60 mV (Tabelle IV) und die Peakpotentiale, das Peakstrom-Verhältnis $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ sowie die Quotienten i_p/\sqrt{v} sind jeweils unabhängig von der Registriergeschwindigkeit v . Bei Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)monosulfid (Abbildung 12: B und Tabelle IV) erfolgt die Einelektronen-Oxidation mit einer Peakpotential-Differenz $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 80$ mV quasireversibel. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang, daß das aus cyclovoltammetrischen Studien an Organosilizium- π -Systemen abgeschätzte Oxidationspotential des auch hier verwendeten Sauerstoff-freien Einelektronentransfer-Systems $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ etwa +1.6 V⁶ beträgt und die Oxidationspotentiale von Diaryldisulfiden daher im gleichen Bereich liegen, während die von Diarylmonosulfid- und Thianthren-Derivaten deutlich niedriger sind (Tabelle IV). Die +1.6 V-Grenze für die Oxidierbarkeit mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ entspricht nach empirischer Korrelation⁶ ersten vertikalen Ionisierungsenergien von etwa ≤ 8 eV.

Unter den zahlreichen registrierten und zugeordneten Photoelektronen-Spektren von Phenyl-Schwefel-Derivaten seien hier in Ergänzung zu den CV-Meßdaten die von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)monosulfid und von 1,4,5,8-Tetramethylthianthren vorgestellt (Abbildung 13). Im He(I)-Meßbereich werden nach der nützlichen

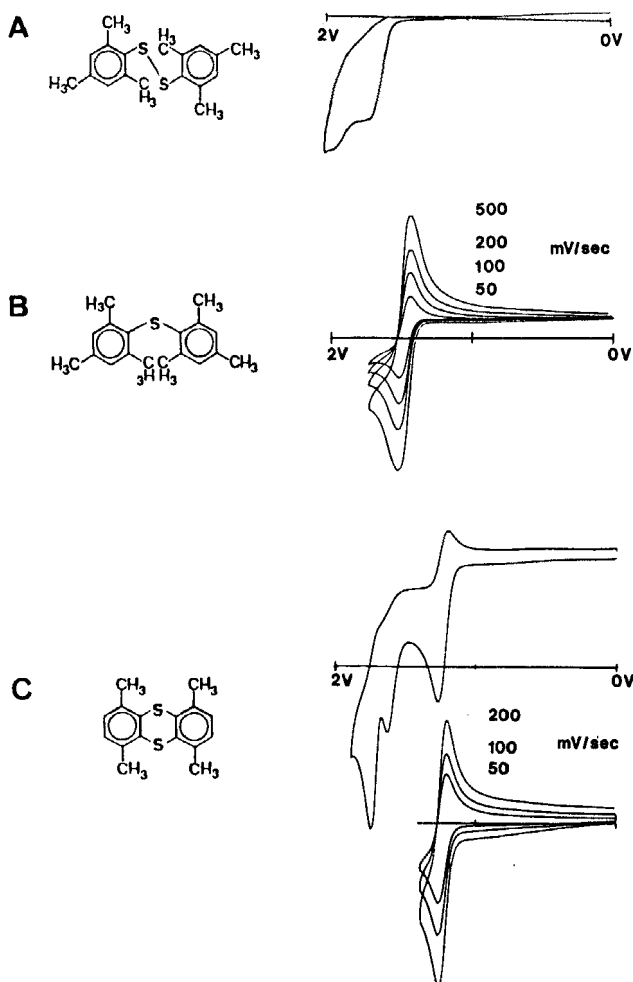


ABBILDUNG 12 Cyclovoltammogramme von (A) Bis(2,4,6-trimethylphenyl)disulfid ($v = 100$ mV/sec), (B) Bis(2,4,6-trimethylphenyl)monosulfid mit Registriereschwindigkeiten zwischen 50 und 500 mV/sec und (C) 1,4,6,9-Tetramethylthianthren mit zusätzlicher Variation der Registriereschwindigkeit zwischen 50 und 200 mV/sec im Bereich von 0 bis 1.5 V (alle in $\text{H}_2\text{CCl}_2/0.1 \text{ m R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ bei 293 K, Glaskohlenstoff (GCE)-Elektrode vs. SCE)

Faustregel $(1s_{\text{H}} + np_{\text{E}})/2^{26}$ jeweils 30 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{S}$) oder 28 ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2$) Ionisierungen und damit zahlreiche überlappende Banden vorausgesagt. Ihre detaillierte Zuordnung nach Koopmans' Theorem, $\text{IE}_{\text{N}}^{\text{V}} = -\epsilon_{\text{f}}^{\text{SCF}}$, ist insbesondere wegen der für große Moleküle unübersichtlichen Koopmans'-Defekte schwierig. Hier sollen zur groben Orientierung über die 6 energetisch niedrigsten Radikalkation-Zustände daher lediglich die MNDO-Eigenwerte und zugehörigen Eigenfunktionen für die Grundverbindungen Diphenylsulfid und Thianthren angegeben werden (Abbildung 13), die ausgehend von ihren literaturbekannten^{27,28} Strukturen berechnet werden.

Qualitativ wird für die Koopmans-Interpretation der 6 niedrigsten M^{\oplus} -Zustände von Diphenylsulfid und Thianthren im Rahmen eines "Molecules in Molecule"-

TABELLE IV

CV-Einelektronentransfer-Daten von Diaryldisulfiden, Diarylmonosulfid- und Thianthren-Derivaten ($\text{H}_2\text{CCl}_2/0.1 \text{ m } \text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ bei 293 K; GCE vs. SCE; $\nu = 100 \text{ mV/sec}$)

	$E_{\text{Pa}}(\text{V})$	$E_{\text{Pc}}(\text{V})$	$E(\text{mV})$	$E(\text{V})$
Bis(2,5-dimethylphenyl)disulfid	1,59	--	(irrev.)	1,59
Bis(2,4,6-trimethylphenyl)disulfid	1,69	--	(irrev.)	1,69
Bis(3-methoxyphenyl)disulfid	1,69	--	(irrev.)	1,69
Bis(2,4,6-trimethylphenyl)sulfid	1,45	1,53	80	1,49
1,4,5,8-Tetramethylthianthren	1,27	1,21	60	1,24
2,7-Dimethoxythianthren	1,19	1,13	60	1,16

Baukasten erwartet, daß jeder Phenylring 2 π -Molekülorbitale und jedes Schwefel-Zentrum $2n_s$ -Elektronenpaar-Orbitale beisteuert. Als MNDO-Molekülorbital-Sequenzen resultieren für Diphenylsulfid $\pi_s - n_s^\pi > \pi_{as} > \pi'_{as} > \pi_s - n_s^\sigma > n_s + \pi_s >$

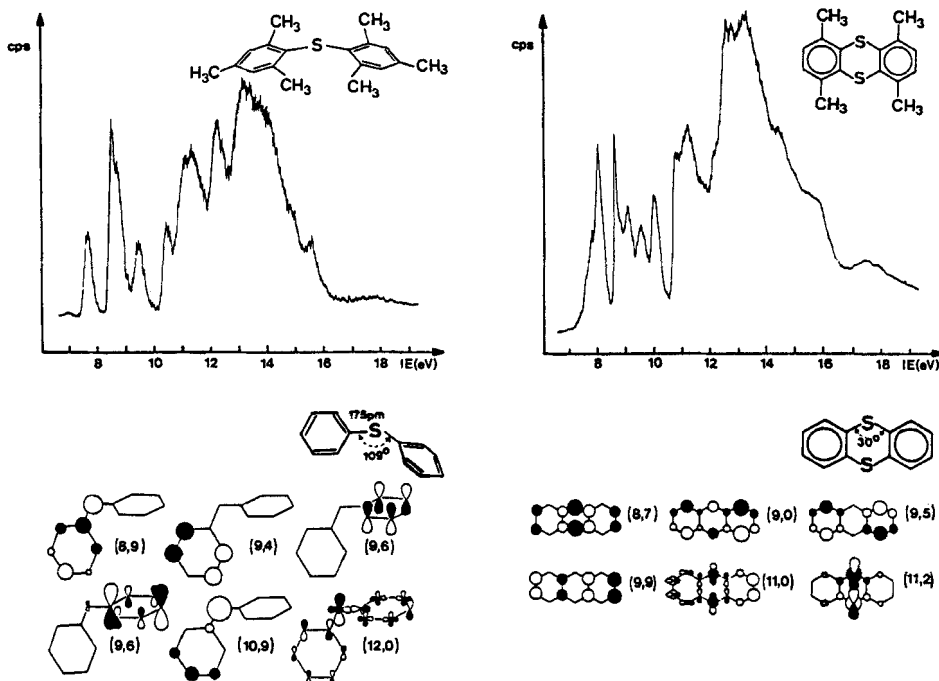
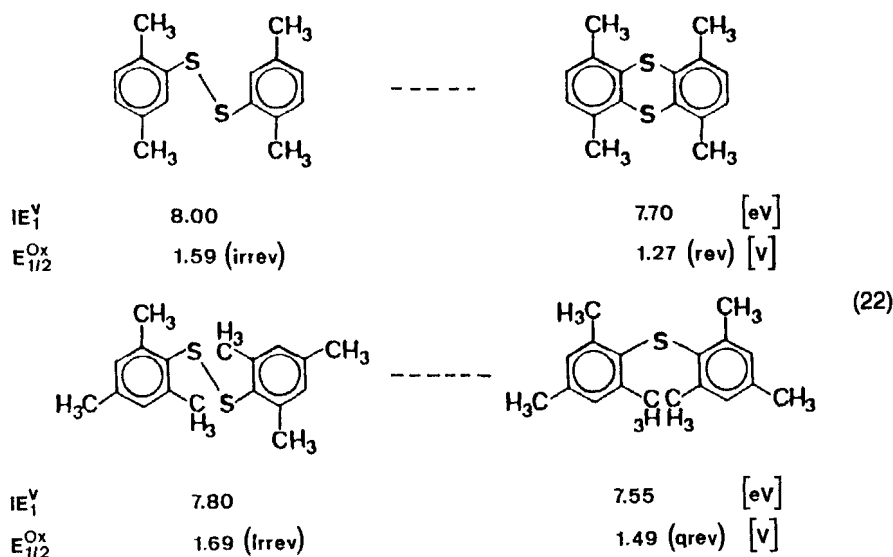


ABBILDUNG 13 He(I)PE-Spektren von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)sulfid sowie von 1,4,6,9-Tetramethylthianthren und charakteristische MNDO-Molekülorbitale (in Klammern zugehörige MNDO-Eigenwerte $\varepsilon_j^{\text{MNDO}}$ in eV) für Diphenylmonosulfid und Thianthren (vgl. Text)

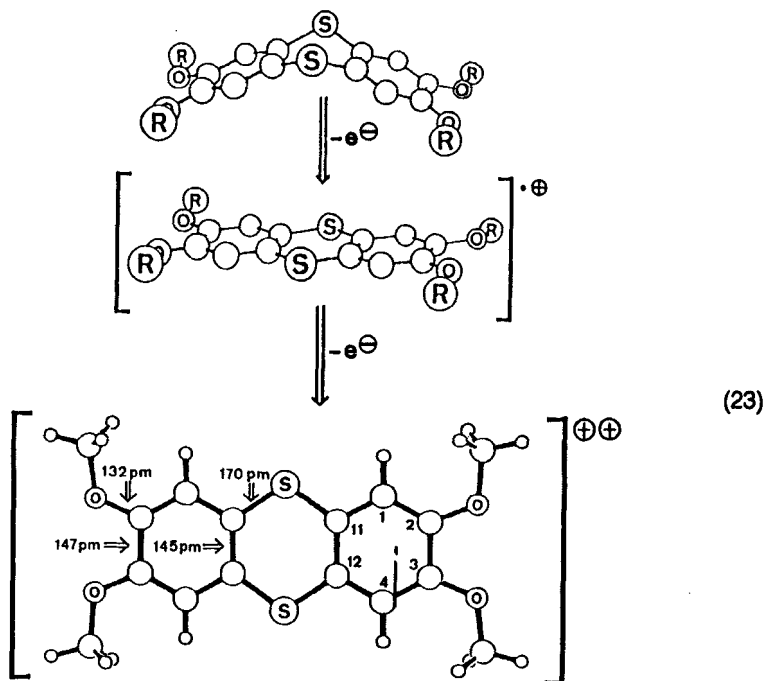
n_s/π und für das um etwa 30° geknickte Thianthren $n_s^g - \pi_s^+ > \pi_s^+ - n_s^g > \pi_s^- > \pi_{as}^- > n_s/\pi > n_s/\pi'$. Hiermit in etwa übereinstimmend sei festgestellt, daß die PE-Spektren von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)monosulfid sowie von 1,4,6,9-Tetramethylthianthren (Abbildung 13) in ihren niederenergetischen Bereichen bis 11 eV je 4 oder 5 Banden in den Intensitätsverhältnissen von 1:3:1:1 sowie (1 + 1):1:1:1 aufweisen.

Wesentlich für die Diskussion der Oxidierbarkeit von Phenyl-Schwefelverbindungen sind die vertikalen ersten Ionisierungsenergien und ihr Vergleich mit den CV-Oxidationspotentialen:

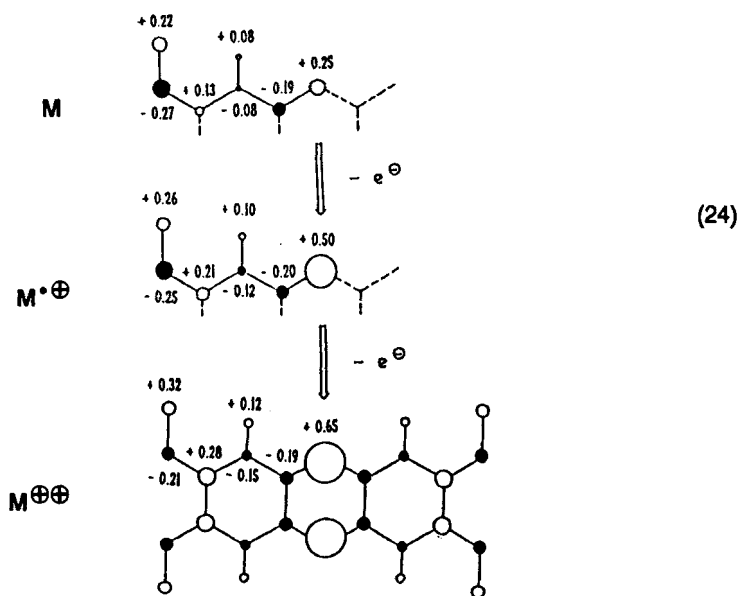


Wie ersichtlich liegen die vertikalen ersten Ionisierungsenergien sowohl von 1,4,6,9-Tetramethyl-thianthren als auch von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)monosulfid jeweils deutlich unter denen der gleichsubstituierten Diphenyldisulfid-Derivate und ihre ersten Halbstufen-Oxidationspotentiale erfolgen gegenüber deren irreversiblen Oxidationen reversibel oder quasireversibel. Hieraus wird mit gebotener Vorsicht entnommen, daß die ESR/ENDOR-spektroskopisch beobachteten Radikalkation-Oxidationsprodukte möglicherweise nur die "Spitze des Eisbergs" in den mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ erzeugten Produktgemischen darstellen und Versuche zu ihrer Isolierung eine umfangreiche Optimierung spezieller Reaktionsbedingungen erfordern könnten.

Andererseits ist es gelungen, z.B. Einkristalle der Radikalkation-²⁹ sowie Dikation-Salze von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren³⁰ zu züchten und ergänzend zur Neutralverbindung³¹ deren Strukturen zu bestimmen. Ihr Strukturvergleich (21) zeigt, daß bereits die erste Einelektronen-Oxidation zum grünen Radikalkation das Thianthren-Gerüst einebnet. Die Weiteroxidation zum blauen Dikation führt zu "cyanin-artiger" Verzerrung unter Ausbildung von $H_3CO-CCC-S^+-CCC-OCH_3$ -Ketten, obwohl mit nunmehr 14π -Elektronen eine zum Anthracen analoge und der Hückel- $(4n + 2)$ -Regel mit $n = 3$ entsprechende, energetisch günstige Elektronen-Konfiguration vorliegen müßte:



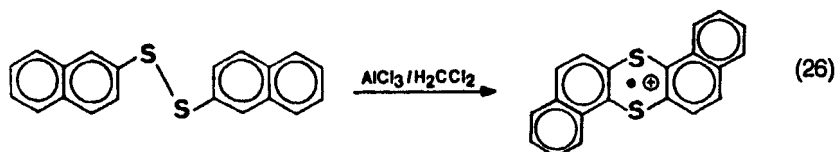
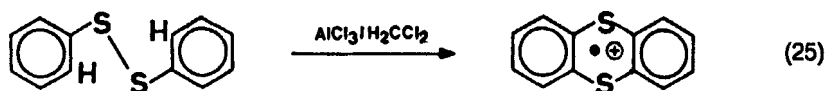
Die mit geometrie-optimierten MNDO-Berechnungen für die einzelnen Redoxstufen M , $M^{\bullet+}$ und $M^{\oplus\oplus}$ berechneten Ladungsverteilungen zeigen darüber hinaus, daß die positiven Ladungen überwiegend an den zunächst elektronenreichen S-Zentren und - in geringem Maße - um die Methoxy-Sauerstoffe lokalisiert sind, welche die höchste effektive Kernladung im System aufweisen:



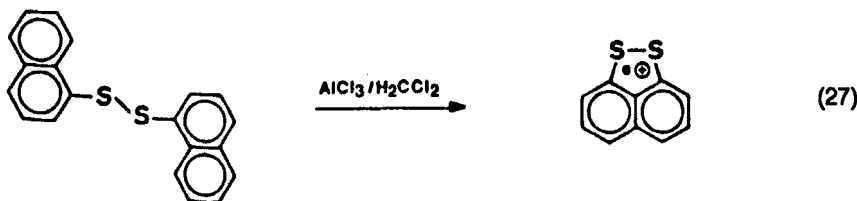
Diese Untersuchungen unterstreichen sowohl die vorteilhafte Interpretation von Meßdaten anhand von Zustandsbetrachtungen anstatt fiktiver Bindungs- oder MO-Modelle und belegen zugleich, daß es unter definierten Redox-Bedingungen gelingen kann, die in Lösung in einem Netzwerk aus Elektronentransfer-, Umlagerungs- und Solvatations-Gleichgewichten eingebundenen und teils paramagnetischen Molekül-Kationen als Salze zu isolieren.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

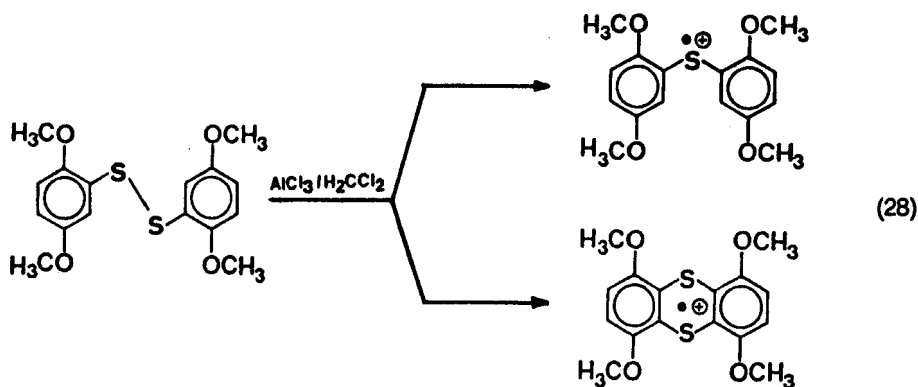
Die bei der $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von 14 Alkyl- und Alkoxy-substituierten Diaryldisulfiden entstehenden paramagnetischen Reaktionsprodukte werden ESR- und ENDOR-spektroskopisch untersucht und hierbei folgende Resultate erhalten: Alkylierte Diaryldisulfide mit ortho-Wasserstoffen reagieren zu Thianthren-Radikalkationen und eröffnen daher einen einfachen Weg zur ESR-spektroskopischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse, aus der bestimmte Derivate präparativ schwierig darzustellen sind.



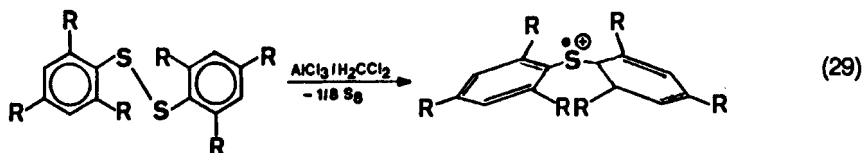
Aus β,β' -Dinaphthylidisulfid entsteht bei $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation das bislang unbekannte Radikalkation des Dibenzothianthrens. Aus dem Isomeren α,α' -Dinaphthylidisulfid bildet sich das literaturbekannte Naphthalin-1,8-disulfid-Radikalkation:



Alkoxy-substituierte Diaryldisulfide können - wie insbesondere die Experimente D- und ^{33}S -markiertem Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfiden belegen - sowohl zu den entsprechenden Diarylsulfid-Radikalkationen entschweifelt als auch zu Thianthren-Radikalkationen oxidiert werden:



Diaryldisulfide mit durch Substituenten blockierten ortho-Positionen liefern ausnahmslos Diarylsulfid-Radikalkationen:



Zusätzliche CV- und PE-Untersuchungen an Diaryldisulfiden sowie an Thianthrenen und Diarylsulfiden zeigen, daß letztere niedrigere Halbstufen-Oxidationspotentiale und erste (vertikale) Ionisierungsenergien aufweisen, und legen somit die Vermutung nahe, daß in dem bei $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation resultierenden komplexen Reaktionsgemisch selektiv nur das am leichtesten zu oxidierenden Reaktionsprodukt als Radikalkation nachgewiesen wird. Andererseits ist es bereits gelungen, bestimmte Radikalkation- und Dikation-Salze organischer Schwefel-Verbindungen z.B. von 2,3,7,8-Tetramethoxy-thianthren zu isolieren und ihre Einkristallstrukturen zu bestimmen. Untersuchungen wie die hier berichtete, stellen daher einen vorteilhaften Ausgangspunkt für weitere und gezielte Experimente dar.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Herrmann Schlosser-Stiftung der DEGUSSA AG (P.R.) gefördert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangsverbindungen: Die Darstellung der alkyl- und alkoxy-substituierten Diaryldisulfide erfolgt nach dem allgemeinen Syntheschema (5) mit der Iod-Oxidation des entsprechend substituierten Thiophenols als jeweils letzter Stufe. Im folgenden wird jede Syntheseroute an einem Beispiel vorgestellt und von den analogen Derivaten werden jeweils die physikalischen und analytischen Daten aufgelistet.

Bis(2,5-dimethylphenyl)disulfid ist aus o-Xylol in zwei Stufen zugänglich. (a) 2,5-Dimethylthiophenol: Zu 10.6g (0.1 mol) o-Xylol werden bei -5°C unter Rühren 40.7 g (0.35 mol) Chlorsulfonsäure getropft. Nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung wird 3 h gerührt und dann werden bei 20°C 150 g Eis, 20 ml konz. H_2SO_4 sowie 36 g Zn-Pulver zugegeben. Die unter starkem Schäumen und Wasserstoff-

Entwicklung ablaufende Reduktion wird durch 5h Rückflußkochen vervollständigt. Wasserdampfdestillation von etwa 2 l Destillat, zweimalige Extraktion desselben mit H_2CCl_2 , Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 , Abziehen des Lösungsmittels und Destillation bei $95\text{--}97^\circ\text{C}/15$ mbar liefert 5.2 g (38% d. Th.) Ausbeute. IR (Film): 2560 cm^{-1} , $-\text{SH}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.25$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 3.2 (s, 1H, $-\text{SH}$); 6.8–7.2 (m, 3H, $-\text{Aryl}$). (b) Bis(2,5-dimethylphenyl)disulfid: Eine Lösung von 5 g (36.2 mmol) 2,5-Dimethylthiophenol und 3 g (38 mmol) Pyridin in 20 ml trockenem H_2CCl_2 wird bis zur Braunfärbung mit Iod versetzt und dessen Überschuß durch Ausschütteln mit Natriumthiosulfat-Lösung entfernt. Die getrocknete organische Phase wird, zuletzt bei 10^{-2} mbar, zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 4.2 g (85% d. Th.) mit Schmp. $50\text{--}51^\circ\text{C}$ (Literatur³²: $51\text{--}52^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.35$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 2.4 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 7.0 (m, 4H, $-\text{Aryl}$); 7.4 (m, 2H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (274.4): Ber. C 70.0, H 6.6, S 23.4; gef. C 70.1, H 6.7, S 23.9.

Analog werden folgende alkyl-substituierte Diaryldisulfide gewonnen:

Bis(2,5-diethylphenyl)disulfid: Sdp.: $170\text{--}175^\circ\text{C}/0.05$ mbar (Kugelrohr). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ (t, 6H, $-\text{CH}_3$); 1.92 (t, 6H, $-\text{CH}_3$); 2.53 (q, 4H, $-\text{CH}_2$); 2.76 (q, 4H, $-\text{CH}_2$); 7.03 (m, 4H, $-\text{Aryl}$); 7.39 (m, 2H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}_2$ (330.6): Ber. C 72.7, H 7.9, S 19.4; gef. C 72.9, H 7.9, S 18.0.

Bis(2,3,4,5-tetramethylphenyl)disulfid: Schmp.: 132°C (Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.2$ (m, 18H, $-\text{CH}_3$); 2.4 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 7.2 (s, 2H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}_2$ (330.6): Ber. C 72.7, H 7.9, S 19.4; gef. C 72.9, H 7.9, S 19.2.

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)disulfid: Schmp.: 122°C (Ethanol) (Literatur 33: 125°C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.19$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 2.22 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 6.8 (s, 4H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (302.5): Ber. C 71.5, H 7.3; gef. C 71.6, H 7.3.

Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)disulfid: Bei seiner Darstellung kann das 2,3,4,5,6-Pentamethylthiophenol nicht durch Wasserdampfdestillation isoliert werden. Nach beendeter Reduktion wird aus dem nach Filtration, Extraktion mit H_2CCl_2 und Eindunsten hinterbleibenden Gemisch mit der Ausgangsverbindung Pentamethylbenzol das 2,3,4,5,6-Pentamethylthiophenol mit wässriger NaOH-Lösung ausgeschüttelt und nach Ansäuern durch erneute Extraktion mit H_2CCl_2 isoliert. Seine Iod-Oxidation liefert das Disulfid mit Schmp. 193°C (Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.25$ (m, $-\text{CH}_3$). MS (70 eV): $m/e = 358$ (38%, M^+); 179 (100%, $\text{M}^+/2$), 147 (52%, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5^+$). Elementaranalyse $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{S}_2$ (358.6): Ber. C 73.7, H 8.4, S 17.9; gef. C 73.3, H 8.4, S 17.5.

Bis(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthryl)-9-disulfid wird aus Phenanthren in 4 Stufen synthetisiert: (a) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthren³⁴: Zu 8.9 g (0.05 mol) Phenanthren in 80 ml trockenem THF, 47.2 ml Diethylamin und 80 ml wasserfreiem Ether werden portionsweise 2.78 g (0.4 mol) flach gehämmerter Li-Draht so zugegeben, daß die Temperatur der Reaktionslösung 30°C nicht überschreitet. Die rotgefärbte Lösung wird nach 2 h Rühren bei 20°C langsam in eisgekühlte verdünnte Salzsäure (80 ml konz. HCl, 500 ml H_2O) gegossen, mit Ether extrahiert und die getrocknete organische Phase eingengt. Destillation im Kugelrohr liefert 5.6 g (60% d. Th.) mit Sdp. $125^\circ\text{C}/4 \times 10^{-2}$ mbar). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6\text{--}2$ (m, 8H, $-\text{CH}_2$); 2.4–3.0 (m, 8H, $-\text{CH}_2$); 6.83 (s, 2H, $-\text{Aryl}$). (b) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthren-9-sulfonsäurechlorid³⁵: Da die einstufige Thiolierung mit Chlorsulfonsäure/ Zn/H^+ nur geringe Ausbeuten liefert, wird 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthren mit der vierfachen Menge konz. H_2SO_4 mehrere Stunden bei 20°C gerührt und anschließend vorsichtig mit soviel Wasser verdünnt, daß sich die Sulfonsäure in der Hitze löst. Das mit gesättigter NaCl-Lösung ausgefällte Natrium-Salz wird abgesaugt, im Ölpumpenvakuum sorgfältig getrocknet und mit PCl_5 in wenig Ligroin umgesetzt. Wässrige Aufarbeitung liefert in 25% Ausbeute das Sulfonsäurechlorid mit Schmp. 135°C (Literatur³⁵: $130\text{--}132^\circ\text{C}$). (c) Bis(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthryl)-9-disulfid: Zu 0.34 g (9 mmol) LiAlH_4 in 50 ml trockenem THF wird bei 20°C eine Lösung von 1.5 g (5.3 mmol) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthren-9-sulfonsäurechlorid in 20 ml THF getropft und 1 h rückflußgekocht. Überschüssiges LiAlH_4 wird mit Essigester zersetzt, das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit HCl angesäuert. Das nach Extraktion mit H_2CCl_2 , Trocknen und Einengen der organischen Phase hinterbleibende 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-9-mercaptophenanthren ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6\text{--}2.0$ (m, 8H, $-\text{CH}_2$); 2.4–2.7 (m, 8H, $-\text{CH}_2$); 3.1 (s, 1H, $-\text{SH}$); 6.9 (s, 1H, $-\text{Aryl}$)) wird ohne weitere Reinigung mit Iod zum Disulfid oxidiert; Ausbeute: 0.23 g (20% d. Th.) mit Schmp. 167°C (Ligroin). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6\text{--}2$ (m, 8H, $-\text{CH}_2$); 2.4–3.0 (m, 8H, $-\text{CH}_2$); 7.2 (s, 1H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{S}_2$ (434.9): Ber. C 77.4, H 7.9, S 14.8; gef. C 77.6, H 8.0, S 14.9.

Auf analogem Wege wird dargestellt:

Bis(3,4-trimethylenphenyl)disulfid aus Indan; Schmp.: $30\text{--}32^\circ\text{C}$ (Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.04$ (q, 4H, $-\text{CH}_2$); 2.85 (t, 8H, $-\text{CH}_2$); 7.1–7.35 (m, 6H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (298.5): Ber. C 72.4, H 6.1, S 21.5; gef. C 72.8, H 6.2, S 21.4.

1-Dinaphthyldisulfid wird durch LiAlH_4 -Reduktion des käuflichen Sulfonsäurechlorids und anschließende Iod-Oxidation gewonnen. Schmp.: 88°C (Ligroin) (Literatur³⁶: 91°C). Elementaranalyse $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (318.5); Ber. C 75.4, H 4.4, S 20.1, gef. C 75.1, H 4.6, S 20.0.

2-Dinaphthyldisulfid wird ebenfalls durch LiAlH_4 -oder Zn/H^+ -Reduktion des käuflichen Sulfonsäurechlorids und anschließender Iod-Oxidation gewonnen. Schmp.: 140°C (Ethanol) (Literatur³⁷: 139°C). Elementaranalyse $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (318.5); Ber. C 75.4, H 4.4, S 20.1; gef. C 75.1, H 4.6, S 20.0.

Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid wird aus 1,4-Dimethoxy-benzol durch Bromierung, Umsetzung der hieraus hergestellten Grignardverbindung mit elementarem Schwefel und Iod-Oxidation des 2,5-Dimethoxythiophenols erhalten: (a) 2-Bromhydrochinondimethylether³⁸: 1,4-Dimethoxybenzol wird in HCCl_3 bei 20°C mit Brom umgesetzt. Aus dem Rohprodukt kann unumgesetzte Ausgangsverbindung durch Sublimation bei $40\text{--}50^\circ\text{C}/0.1$ mbar und das Dibromid durch Vakuumdestillation bei $150^\circ\text{C}/15$ mbar abgetrennt werden; Ausbeute: 60–70% d. Th. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.68$ (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 3.75 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 6.75–7.1 (m, 3H, $-\text{Aryl}$). (b) 2,5-Dimethoxythiophenol: Zu 0.84 g (34.5 mmol) Mg in trockenem THF werden 7.5 g (34.5 mmol) 2,5-Dimethoxybrombenzol in 10 ml THF zugetropft und zum Reaktionsstart gegebenenfalls kurz zum Sieden erhitzt. Nach 3 h Rühren bei 20°C hat sich das Magnesium weitgehend umgesetzt, die Grignard-Lösung wird auf 0°C abgekühlt und 1.1 g Schwefel in kleinen Portionen langsam zugegeben. Nach 1 h Rühren bei 0°C wird mit Wasser versetzt und mit HCl auf $p_{\text{H}} = 3$ angesäuert. Das abgeschiedene Thiophenol wird mit H_2CCl_2 extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingeengt. Destillation des Rückstandes bei $80\text{--}85^\circ\text{C}/0.05$ mbar im Kugelrohr liefert 2.5 g (43% d. Th.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.7$ (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 3.8 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.86 (s, 1H, $-\text{SH}$), 6.55–6.9 (m, 3H, $-\text{Aryl}$). (d) Bis(2,5-dimethylphenyl)disulfid wird durch Iod-Oxidation erhalten; Schmp. $67\text{--}68^\circ\text{C}$ (Petroleumäther/Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 3.65$ (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 3.85 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$); 6.7 (m, 4H, $-\text{Aryl}$); 7.2 (m, 2H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ (338.4); Ber. C 56.8, H 5.3, S 19.0; gef. C 57.0, H 5.4, S 19.0.

³³S-markiertes Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid: Aus einer Grignard-Lösung von 0.68 g 2-Bromhydrochinondimethylether in 25 ml THF werden mit einer Spritze durch ein Septum 2.5 ml entnommen und in einen Kolben mit 10 mg 48.56 %-igem ³³S und 10 ml THF getropft. Das beim Ansäuern abgeschiedene Öl wird ohne weitere Reinigung mit Iod zum Disulfid oxidiert. Wegen der geringen Menge wird auf eine Umkristallisation verzichtet; zumal nach $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation die erwarteten ESR-Signale registriert werden können (Abbildung 10).

Nach der Vorschrift für Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfide werden ebenfalls hergestellt:

Bis(3-methoxyphenyl)disulfid: Sdp. $150\text{--}160^\circ\text{C}/0.01$ mbar (Kugelrohr). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.6$ (s, 6H, $-\text{OCH}_3$); 6.55–7.15 (m, 8H, $-\text{Aryl}$).

Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)disulfid: Schmp.: $155\text{--}160^\circ\text{C}$ (Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.65$ (s, 12H, $-\text{OCH}_3$); 3.8 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$); 6.05 (s, 4H, $-\text{Aryl}$). Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_2$ (400.47); Ber. C 54.24, H 5.6; gef. C 54.00, H 5.6.

1,4,6,9-Tetramethylthianthren wird durch Umsetzung von elementarem Schwefel in siedendem p-Xylol mit AlCl_3 als Katalysator erhalten.¹³ Die in der Literatur vorgeschlagene Vakuumdestillation wird durch zweimalige Sublimation ($120^\circ\text{C}/4 \times 10^{-2}$ mbar) und Umkristallisation aus Ethanol ersetzt. Schmp.: $148\text{--}149^\circ\text{C}$ (Literatur 151°C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.5$ (s, 12H, $-\text{CH}_3$), 7.0 (s, 4H, $-\text{Aryl}$).

*2,7-Dimethoxythianthren*³⁹: 3-Methoxythiophenol wird bei 20°C 1 Tag in konzentrierter Schwefelsäure gerührt. Nach Zugabe von Wasser und Extraktion mit H_2CCl_2 wird der aus der getrockneten organischen Phase beim Eindunsten erhaltene Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute 5% mit Schmp. $133\text{--}134^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.6$ (s, 6H, $-\text{OCH}_3$); 6.5–7.4 (m, 6H, $-\text{Aryl}$).

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)sulfid wird durch Umsetzung von 2,4,6-Trimethylphenylsulfenylchlorid mit 2,4,6-Trimethylphenylmagnesiumbromid in THF erhalten; Ausbeute 30% mit Schmp. $89\text{--}91^\circ\text{C}$ (Ethanol) (Literatur¹⁸: $90\text{--}91^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.15$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 6.75 (s, 4H, $-\text{Aryl}$).

Erzeugung von Radikalkationen mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$: Das Lösungsmittel H_2CCl_2 wird zweimal über P_2O_{10} -Granulat destilliert, anschließend in einer Hochvakuum-Apparatur sorgfältig entgast und in einem Gefäß mit Teflonventil über AlCl_3 aufbewahrt. Die zu oxidierende Substanz wird in eine dreiarmlige Glasapparatur mit ESR/ENDOR-Kapillare eingebracht, desgleichen in einen weiteren Stutzen derselben AlCl_3 (Fluka p.a.). Nach Evakuieren auf 10^{-4} mbar wird das AlCl_3 dreimal sublimiert und jeweils

das Rohrende mit dem Rückstand abgeschmolzen. Nach Einkondensieren von H_2CCl_2 wird die gesamte Glasapparatur unter Vakuum abgeschmolzen, durch Auftauen von H_2CCl_2 eine Substanzlösung hergestellt und diese gegebenenfalls nach Kühlen auf tiefere Temperatur in Kontakt mit dem AlCl_3 -Sublimat gebracht. Schwenken der Glasapparatur erlaubt Füllen der ESR/ENDOR-Kapillare.

ESR/ENDOR-Messungen werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D durchgeführt. ESR-Messungen erfolgten bei etwa 9.1 GHz entsprechend einer Feldstärke von 345 mT bei 12.5 kHz Feldmodulation. Für ENDOR-Messungen ermöglichten Signalgeneratoren Wavetec 5000 zusammen mit dem R_f-Verstärker ENI A 300 Frequenzen im Bereich 0.3 bis 35 MHz. Ein 'Field/Frequency-Lock' korrigierte Feld- und Frequenz-Schwankungen relativ zum g-Faktor der Standardprobe Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal. Die Konstanz der Messtemp. ($\pm 1^\circ$) regelte die Temperatureinheit Bruker ER 4111 VT. Die Rechner- und Steuereinheit ESP 300 gestattet die digitale Akkumulation von Spektren.

Cyclovoltammogramme. Als Potentiostat diente die Gerätekombination M 173/M276 mit dem Funktionsgenerator M 175 von EG & G Princeton Applied Research. Als Referenzelektrode wurde eine ges. Kalomelektrode (SCE) oder eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet, sie waren jeweils über eine mit Vycor-R-Tips (EG & G) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Messlösung verbunden. Das Einfüllen der Messlösung erfolgte unter getrocknetem Ar.

Photoelektronen-Spektren. Verwendet wurde ein PE-Spektrometer Perkin Elmer PS 16 (Zählraten zwischen 400 und 10000 cps; Registriergeschwindigkeiten zwischen 20 und 40 mm/min; Integrationszeiten zwischen 0.4 und 1.0 Sekunden). Der Meßdruck liegt zwischen 0.1 und 10^{-3} Torr. Zur Eichung der PE-Spektren dienen die Ionisierungsnadeln von Xenon ($^2\text{P}_{3/2} = 12.13$ eV; $^2\text{P}_{1/2} = 13.43$ eV), Argon ($^2\text{P}_{3/2} = 15.76$ eV; $^2\text{P}_{1/2} = 15.94$ eV) oder Stickstoff ($^2\Sigma_g = 15.56$ eV). Unter optimalen Meßbedingungen beträgt das Auflösungsvermögen 20 bis 30 meV.

LITERATUR

1. 88. Mitt.: H. Bock und G. Rohn, *Helv. Chim. Acta*, **74** (1991) 1221.
2. Teil der Dissertation P. Rittmeyer, Universität Frankfurt 1986, und Lit. zit.; derzeitige Adresse: Chemetall GmbH, Renterweg 14, D6000 Frankfurt (M).
3. Vgl. z.B. H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai "Novel Radical Ions" in "Computational Methods in Chemistry" (Hrsgb. J. Bargon), Plenum Press, New York (1980), S. 103f. und Lit. zit.
4. Eigene ESR/ENDOR-Untersuchungen an Schwefel-haltigen Radikalkationen: (a) H. Bock und G. Brähler, *Chem. Ber.*, **112**, 3081 (1979); (b) H. Bock, G. Brähler, U. Henkel, R. Schlecker und D. Seebach, *Chem. Ber.*, **113**, 289 (1980); (c) H. Bock, U. Stein und A. Semkow, *Chem. Ber.*, **113**, 3208 (1980); (d) H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, *Chem. Ber.*, **114**, 2622 (1981); (e) H. Bock, W. Schulz und U. Stein, *Chem. Ber.*, **114**, 2632 (1981); (f) H. Bock und B. Roth, *Phosphorus Sulfur*, **14**, 211 (1983); (g) H. Bock, R. Roth, M.v. Lakshmikantham und M. P. Cava, *Phosphorus Sulfur*, **21**, 67 (1984); (h) H. Bock, B. Roth und R. Schumaker, *Phosphorus Sulfur*, **21**, 79 (1984); (i) H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss und B. Köpke, *Phosphorus Sulfur*, **19**, 131 (1984); (j) B. Roth, H. Bock und H. Gotthardt, *Phosphorus Sulfur*, **22**, 109 (1985); (k) H. Bock, P. Rittmeyer und U. Stein, *Chem. Ber.*, **119**, 3766 (1986); (l) H. Bock und P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 419 (1988) oder (m) H. Bock, B. Hierholzer und P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 187 (1989). Vgl. auch⁷ und jeweils Lit. zit.
5. H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 9 (1982).
6. H. Bock und U. Lechner-Knoblach, *J. Organomet. Chem.*, **294**, 295 (1985).
7. Vgl. z.B. (a) H. Bock, U. Stein und P. Rittmeyer, *Angew. Chem.*, **94**, 540 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 553 (1982); (b) J. Giordan und H. Bock, *Chem. Ber.*, **115**, 2548 (1982); (c) H. Bock und B. Roth, *Phosphorus Sulfur*, **14**, 211 (1983) oder (d) H. Bock, B. L. Chenards, P. Rittmeyer und U. Stein, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 117 (1988) sowie (e) Vortrag H. Bock, *ACHEMA* 1988, Sektion "Neue Technische Verfahren"; vgl. Lecture Abstracts, *DEHEMA* (1988).
8. T. Fujisawa, N. Ohtsuka und T. Tsuchihashi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 1189 (1970).
9. Vgl. z.B. R. H. Allan und L. D. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5289 (1959) und Lit. zit.
10. Vgl. z.B. L. S. Benner, Y. H. Lai, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3609 (1981) und Lit. zit.
11. Vgl. die Übersicht in J. March, "Advances in Organic Chemistry," McGraw-Hill International Book Company, 1977.
12. Vgl. J. L. Wardell in S. Patai, "The Chemistry of the Thiol Group," Part 1, Wiley & Sons, New York, 1974 und Lit. zit.
13. N. Buu-Hoi, J. Servoin-Sidone und G. Saint-Ruf, *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 2060 (1971).

14. H. J. Shine und P. D. Sullivan, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1290 (1968).
15. P. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3618 (1968).
16. Vgl. z.B. N. M. Atherton, "Electron Spin Resonance, Theorie and Application," John Wiley and Sons, New York, 1973 und Lit. zit.
17. D. H. Geske, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **4**, 125 (1967) und Lit. zit.
18. W. A. Truce und O. L. Norman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6023 (1953).
19. P. D. Sullivan und L. J. Norman, *J. Magn. Reson.*, **23**, 395 (1976) und Lit. zit.
20. K. Fries und E. Engelbertz, *Liebigs Ann. Chem.*, **407**, 212 (1915).
21. P. D. Sullivan und H. J. Shine, *J. Phys. Chem.*, **75**, 411 (1971).
22. M. Plato, W. Lubitz und K. Möbius, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1202 (1981) sowie R. Biehl, W. Lubitz, K. Möbius und M. Plato, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2074 (1977).
23. Vgl. hierzu auch H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, "Electron Nuclear Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution," Verlag Chemie, Weinheim 1988, und Lit. zit.
24. W. F. Forbes, P. D. Sullivan und H. W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2705 (1967).
25. Vgl. z.B. J. Heinze, *Angew. Chem.*, **94**, 823 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 831 (1984) und Lit. zit.
26. Vgl. z.B. H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.*, **93**, 425 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 427 (1981).
27. Vgl. M. Sancerdotti, G. Gilli und P. Domiano, *Acta Cryst.*, **B31**, 327 (1975) und Lit. zit.
28. I. Rowe und B. Post, *Acta Cryst.*, **B11**, 372 (1958) und Lit. zit.
29. G. Klar, W. Hinrichs und P. Berges, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 169 (1987).
30. H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert und Z. Havlas, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 706, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991), 714.
31. G. Klar, W. Hinrichs und J. Riedel, *J. Chem. Res.*, 334 (1982).
32. H. J. Shine, C. F. Dais und R. J. Small, *J. Org. Chem.*, **29**, 21 (1964).
33. G. Leandri und A. Tundo, *Ann. Chimica*, **44**, 63 (1954).
34. F. Gaudemar und M. Gaudemar, *Synthesis*, 463 (1979).
35. G. Schroeter, *Chem. Ber.*, **57**, 2022 (1924).
36. Y. Kawahara, *J. Pharm. Soc. Japan*, **27**, 963 (1957).
37. A. H. Weinstein und R. M. Pierson, *J. Org. Chem.*, **23**, 554 (1958).
38. E. Noelting und P. Werner, *Chem. Ber.*, **23**, 3250 (1893).
39. K. Fries und E. Engelbertz, *Liebigs Ann. Chem.*, **407**, 212 (1915).