

Radikationen, 81 [1]

ENDOR-spektroskopische Untersuchungen an Radikalkationen aromatischer Organoschwefel-Verbindungen

Radical Ions, 81 [1]

ENDOR Spectroscopic Investigations of Radical Cations of Aromatic Organosulfur Compounds

H. Bock*, B. Hierholzer und P. Rittmeyer [2]

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50, FRG

Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 187–204 (1989); eingegangen am 24. Juli 1988

ENDOR (Special, General Triple) Spectra, Temperature Dependence, Organosulfur Radical Cations, Structural Changes, Molecular Dynamics

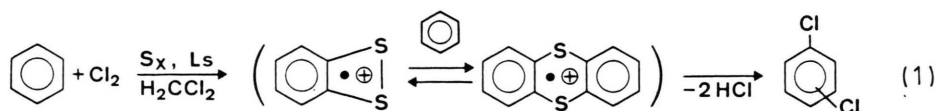
Conditions for ENDOR measurements of organosulfur radical cations are discussed and tested. The one electron oxidation of a variety of aromatic sulfur compounds comprising benzene-1,2-dithiole, 1,4-dithiine, thianthrene and diphenylsulfide derivatives as well as ^{33}S isotope-marked bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfide is accomplished using the oxygen-free, powerful and selective $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ reagent. Partly with substantial structural changes, paramagnetic M^{\oplus} species of 1,2-benzodithiete, 1,4-dithiine, thianthrene and diphenyl sulfide result. Their temperature-dependent ENDOR signal patterns provide numerous information *e.g.* on radical cation structure and dynamics, on the rather high sulfur spin populations or on the spin rotation interaction dominated relaxation behaviour. Accordingly, to obtain optimum ENDOR effects in organosulfur radical cations low temperature measurements are required, and especially for still undiscovered ^{33}S ENDOR couplings, small g factor anisotropies and ^{33}S spin densities appear to be necessary.

A. Organoschwefel-Radikalkationen und ihre ENDOR-Fähigkeit

Schwefel-Verbindungen und insbesondere ihre ungesättigten Organo-Derivate sind meist Redox-aktiv und gelten als „Elektronen-Puffer“ [3]. Je nach Topologie des π -Systems und dessen Störung durch Schwefel-Zentren sowie durch Substituenten [4] lassen sich außer Radikalanionen [3, 4a, f, j] vor allem – teils unter beträchtlicher Strukturänderung [3, 4b, c, f, g] – Organoschwefel-Radikalkationen erzeugen [3, 4a–h]. Zu ihrer ESR/ENDOR-spektroskopischen Charakterisierung bewährt sich die Dar-

stellung durch Einelektronen-Oxidation mit dem Sauerstoff-freien $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Reagenz [5], dessen Gleichgewichtspotential zu +1,6 V abgeschätzt wird [6].

Einelektronentransfer-Reaktionen und radikalische Organoschwefel-Zwischenprodukte spielen auch bei industriellen Prozessen eine wichtige Rolle: So lassen sich bei der Schwefel-katalysierten Friedel/Crafts-Dichlorierung von Benzol sowohl 1,2-Benzodithiet- wie Thianthren-Radikalkationen ESR-spektroskopisch nachweisen [7] (Ls = Lewissäure):

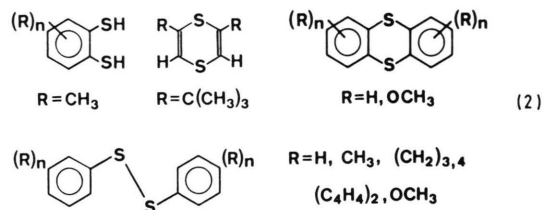


Die bevorzugte 3,6-Dichlorierung des im Redox-Gleichgewicht entstehenden 1,2-Benzodithiet-Radikalkations erlaubt es, die durch den Schwefelzusatz bewirkte und erwünschte Erhöhung des para:ortho-Dichlorisomeren-Verhältnisses von 47:37 auf 75:22 zu verstehen [8]. In weiteren Umsetzungen unter

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Dr. h.c. H. Bock.

analogen Bedingungen gelingt es, auch aus ungesättigten aliphatischen π -Systemen 1,2-Dithiet- sowie 1,4-Dithiin-Radikalkationen zu erzeugen und durch ihre ESR-Spektren zu charakterisieren [9].

Aus den zahlreichen, zur Klärung der Schwefel-Katalyse bei der Benzol-1,4-Dichlorierung (1) synthetisierten Organoschwefel-Verbindungen [10] werden folgende ausgewählt:



Ziel der ENDOR-Untersuchungen an ihren Einelektronen-Oxidationsprodukten M^{\oplus} ist es vor allem, Erfahrung über die ENDOR-Fähigkeit Schwefel enthaltender Radikalkationen zu gewinnen. Ausgangspunkt muß eine Abschätzung der Spin/Rotations-Wechselwirkung als wesentlicher Komponente Kernspin-unabhängiger Elektronen-Relaxation sein. Der die Relaxationszeiten bestimmende zentrale ENDOR-Parameter ist die Rotationskorrelationszeit τ_R [11]:

$$\tau_R^{\text{opt}} \approx 200 (B/\text{Tr}A^2)^{0,44} \text{ und } \tau_R = V_{\text{eff}} \eta / kT \quad (3)$$

Diese kann auf verschiedene Weise näherungsweise ermittelt werden: So läßt sich die in der Regel aus Tieftemperatur-Einkristall-Messungen des g -Tensors bestimmte Größe $B = (1/2) \sum (g_{ii} - g_c)^2$ auch mit Hilfe des isotropen g -Faktors nach $B \approx (3/2) (g_{\text{iso}} - g_c)^2$ approximieren. Werden zusätzliche Wechselwirkungen vernachlässigt und als moderate Anisotropie der END(Electron/Nuclear-Dipolar)-Wechselwirkung $\text{Tr}A^2$ etwa 10 MHz^2 angenommen, so resultieren mit den experimentell bestimmten g -Faktoren von Organoschwefel-Radikalkationen verschiedenartiger Strukturen deutlich unterschiedliche Rotationskorrelationszeiten τ_R (4).

Hiervon unabhängig kann die physikalisch durch Brownsche Molekularbewegung bestimmte Rotationskorrelationszeit auch mit Hilfe der Debye/Einstein-Beziehung (3) aus dem effektiven M^{\oplus} -Volumen V_{eff} und der Lösungsmittel-Viskosität η über den Temperaturbereich des Lösungsmittels abgeschätzt werden: Für $V_{\text{eff}} \approx 500 \text{ \AA}^3$ resultieren in

Struktur-Einheit	g -Faktor	B	τ_R (ns)
	2,014	$\sim 10^{-4}$	$> 1,0$
	2,008	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	$\geq 1,0$
	2,006	$\sim 10^{-5}$	$< 1,0$

(4)

CH_2Cl_2 übereinstimmend Rotationskorrelationszeiten zwischen 0,05 bis 1 ns.

Die Abschätzungen (4) erlauben – gestützt durch semiempirische Berechnungen [11] – folgende Voraussagen:

- ▷ An 1,2-Dithiet-Radikalkationen mit g -Faktoren von $\approx 2,014$ sind ENDOR-Messungen nur in Ausnahmefällen und bei Sättigung mit hohen Mikrowellen-Feldstärken zu erwarten.
- ▷ ENDOR-Charakterisierung Thianthren-artiger Radikalkationen erscheint möglich, auch wenn die erforderlichen Mikrowellen-Feldstärken vermutlich Linienbreiten von über 200 KHz bedingen. Optimale Meßtemperaturen könnten zwischen 220–260 K liegen; zusätzlich sollten nicht äquivalente M^{\oplus} -Protonensorten mit verschiedenartigen Anisotropie-Werten geringere Linienbreiten [11] und größere prozentuale ENDOR-Effekte bewirken.
- ▷ ENDOR-Spektroskopie an Radikalkationen ungesättigter Organosulfide sollte gelingen, wobei ein H/D-Austausch wegen der Anisotropie-Veränderung und den durch $I(D) = 1$ bedingten zusätzlichen Relaxationsmöglichkeiten günstig sein könnte.

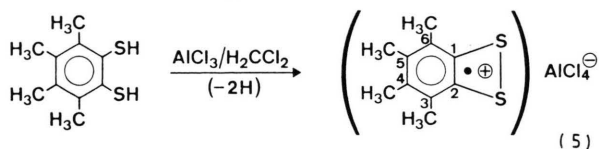
Weitere Überlegungen lassen z. B. Fluor-substituierte Organoschwefel-Radikalkationen für ENDOR-Versuche ungeeignet erscheinen, da der Anisotropie-Parameter $\text{Tr}A^2$ infolge der polarisierbaren größeren Elektronenwolke beträchtlich zunehmen sollte. Für ^{33}S -Experimente ist wegen der geringen natürlichen Häufigkeit von nur 0,74% eine Isotopenanreicherung Voraussetzung. Zu berücksichtigen ist ferner, daß auch bei kleinen ^{33}S -Kopplungen von $< 1 \text{ mT}$ und relativ geringen $\text{Tr}A^2$ -Werten von $\approx 100 \text{ MHz}^2$ infolge Elektron/Kern-Quadrupol-Wechselwirkungen Anisotropien $\text{Tr}Q^2 < 1000 \text{ MHz}^2$ resultieren können, und daß der ^{33}S -Kernspin $I = 3/2$

eine drastische Zunahme der Energieniveaus und damit der zur Sättigung erforderlichen Mikrowellenfeldstärke bewirkt.

Die ausgehend von vorstehenden Abschätzungen registrierten ENDOR-Spektren schwefelorganischer Radikalkationen werden im folgenden nach Verbindungstypen geordnet vorgestellt, zugeordnet und diskutiert.

B. Tetramethyl-1,2-benzodithiet-Radikalkation

Die wegen der Abschätzung (4) zur Unterdrückung eventueller Relaxationsbeiträge infolge von Austauschphänomenen in hoher Verdünnung durchgeführte Umsetzung



liefert ein ESR-Signalmuster aus einem Septett von Septetts um $g = 2,0141$ [10] (vgl. Abb. 1: A). Im Temperaturbereich zwischen 180 und 220 K läßt sich das ESR-Signal mit maximaler Mikrowellen-Leistung von 1 dB partiell sättigen, und mit 3 dB Radiowellen-Leistung gelingt es, ENDOR-Spektren aufzunehmen (Abb. 1: B). Das unter gleichen Bedingungen durchgeführte General Triple-Experiment liefert für die Kopplungskonstanten von $+0,19$ und $-0,044$ mT der jeweils äquivalenten Methylgruppen unterschiedliche Vorzeichen (Abb. 1: C und D).

In Übereinstimmung mit MNDO-Ladungsdichten [10], welche für die Schwefel-Zentren wie für die Ringkohlenstoffe 4 und 5 positive, für die Ringpositionen 1, 2, 3 und 6 dagegen negative Ladungen ergeben, werden die ^1H -Kopplungskonstanten $a_{\text{H}} = +0,19$ mT den äquivalenten Methylgruppen in 4- und 5-Stellung und $a_{\text{H}} = -0,044$ mT denen in 3- und 6-Stellung zugeordnet. Hieraus folgen unterschiedli-

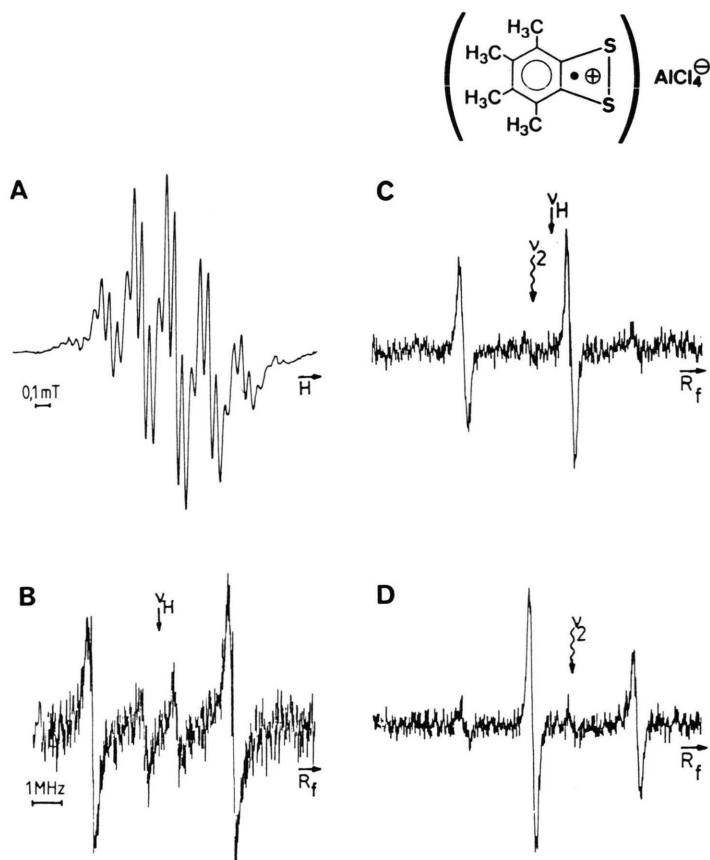


Abb. 1. Tetramethyl-1,2-benzodithiet-Radikalkation, erzeugt mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ aus Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol (5): (A) ESR-Spektrum [10] und (B) ENDOR-Spektrum bei 182 K sowie General Triple-Spektren mit den Pumpfrequenzen $\nu_2 = 13,96$ (C) und 15,89 (D) MHz.

che Spintransfer-Mechanismen: hyperkonjugativ für die Protonen der Methylgruppen 4 sowie 5 und spinpolarisiert für die Protonen der Methylgruppen 3 sowie 6. Diese Argumentation wird durch die verschiedenartige Temperaturabhängigkeit der ENDOR-Signalintensitäten gestützt. Erwähnenswert ist ferner die deutliche Zunahme der Linienbreiten aller Signale >240 KHz, welche unter den Meßbedingungen mit maximaler Mikrowellen-Leistung ($P_{MW} =$

1 dB) aus Kohärenzeffekten und/oder aus effektiven Spinrotations-Wechselwirkungen infolge der hohen Anisotropie ($g = 2,0141$) resultieren kann.

C. 2,5- und 2,6-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin-Radikalkationen

Die selektive Einelektronen-Oxidation von 2,5-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin liefert überraschend ein Gleichgewichts-Gemisch der isomeren 2,5- und 2,6-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin-Radikalkationen [10]:

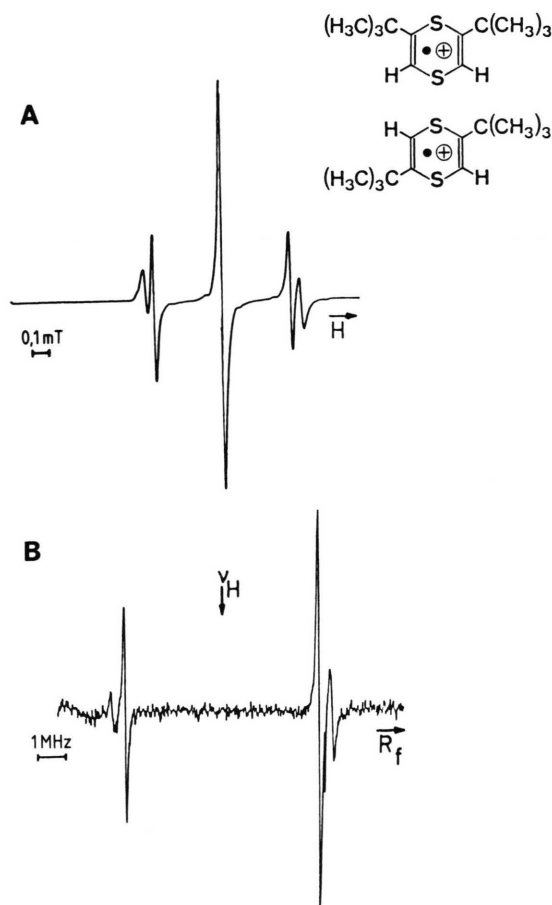
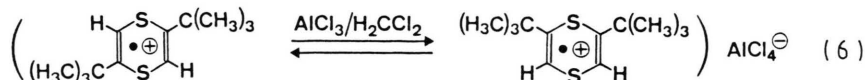


Abb. 2. ESR (A)- und ENDOR (B)-Spektren des bei Oxidation von 2,5-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ resultierenden Gleichgewichtsgemisches der isomeren 2,5- und 2,6-Di(*t*-butyl)-substituierten 1,4-Dithiin-Radikalkationen bei 182 K.

Die gleich großen g -Faktoren der beiden isomeren Radikalkationen von jeweils 2,0093 bedingen, daß nur die äußeren ESR-Tripletlinien (Abb. 2: A) infolge ihrer unterschiedlichen Kopplungskonstanten aufspalten.

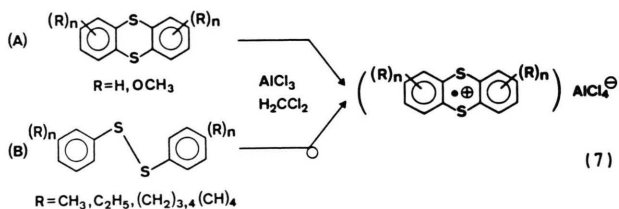
Sättigung der Mittellinie des ESR-Spektrums bei 182 K mit 3 dB Mikrowellen-Leistung ermöglicht, die ENDOR-Spektren beider Radikalkationen aufzunehmen (Abb. 2: B) und die Kopplungskonstanten $a_{\text{H}}^{2,5} = 0,301$ mT sowie $a_{\text{H}}^{2,6} = 0,344$ mT abzulesen. Die deutlich verschiedenen Linienbreiten von 100 und 200 KHz belegen, daß die Intensitätsunterschiede keinesfalls nur durch unterschiedliche Konzentrationen bedingt werden. Da die identischen g -Faktoren der isomeren Radikalkationen gleichartiges Relaxationsverhalten nahelegen, resultieren die unterschiedlichen Signalintensitäten vielmehr aus der Temperaturabhängigkeit der Rotationskorrelationszeiten (3) und somit aus unterschiedlichen effektiven Rotationsvolumina. Offensichtlich ist dem 2,6-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin-Radikalkation das größere effektive Rotationsvolumen und damit die größere Protonenkopplungskonstante zuzuordnen, eine Annahme, die durch HMO-Spindichteabschätzungen für die isomeren Dithiin-Radikalkationen [10] gestützt wird.

Zusätzliche Messungen an weiteren Dithiin-Radikalkationen sind jedoch nötig, um die generelle ENDOR-Fähigkeit dieser Verbindungsklasse sicherzustellen und auszuschließen, daß im hier untersuchten Beispiel ein Sonderfall vorliegt: Immerhin könnten die, im Vergleich zum Spinzentrum voluminösen „Alkyl-Wolken“ die Rotationskorrelationszeiten

derart verändern, daß die mit Hilfe des g-Faktors abgeschätzten Meßbedingungen (4) nicht mehr zutreffen.

D. Radikalkationen von Thianthren und Thianthren-Derivaten

Die ENDOR-spektroskopisch untersuchten Thianthren-Radikalkationen lassen sich durch Ein-Elektronen-Oxidation von Thianthren-Derivaten [7a, 10, 12] (7: A) oder von entsprechend substituierten Diphenyldisulfiden (7: B) mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugen [7a, b, 10]:



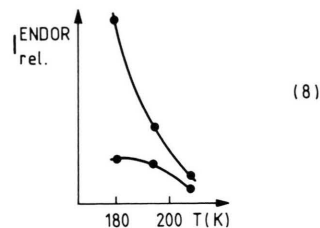
Über den Ablauf der nach MNDO-Rechnungen [10] thermodynamisch günstigen Diaryldisulfid \rightarrow Thianthren-Gerüstumlagerung liefern die Messungen an verdünnten Lösungen (10^{-5} mol/l) keine Auskunft. Bei höherer Temperatur werden zusätzlich die Signale von Benzodithiet-Radikalkationen beobachtet [7a, b, 10].

Thianthren-Radikalkation

Messungen an verdünnten Lösungen des literaturbekannten [12] und nach (7: A) erzeugten Thianthren-Radikalkations [7a, b, 10] ergeben, daß es bei Temperaturen unter 220 K bereits mit einer Mikrowellenleistung von 8 dB gelingt, ENDOR- und General Triple-Spektren aufzunehmen (Abb. 3).

Die Kopplungskonstanten $a_{\text{H}} = -0,136$ mT und $a_{\text{H}} = -0,014$ mT der beiden Sätze von jeweils 4 äquivalenten Ringwasserstoffen weisen erwartungsgemäß gleiches, definitionsgemäß negatives Vorzeichen auf; die Linienbreiten betragen 210 KHz. Die beträchtlichen Intensitätsänderungen im General Triple-Experiment (Abb. 3: B und C) legen nahe, daß die Relaxation durch Spinrotations-Wechselwirkung erfolgt. Die für einen optimalen ENDOR-Effekt notwendige Annäherung der Kernspin- und Elektronenspin-Relaxationsraten wird nicht erreicht; die Signalintensitäten beider Linienpaare steigen im H_2CCl_2 -Flüssigkeitsbereich mit sinkender

Temperatur monoton und ohne erkennbare Maxima an:



Eine Angleichung der Kernspin- und Elektronenspin-Relaxationsraten über die Rotationskorrelationszeit läßt sich angesichts der relativ großen effektiven Spinrotations-Wechselwirkung experimentell nicht erreichen. Wird für die Rotationskorrelationszeit als realistische Obergrenze $\tau_{\text{R}} = 1$ ns angenommen, so liefert (3) für den dipolaren Elektron/Kern-Wechselwirkungsterm $\text{Tr}A^2 < 10$ MHz². Diese überraschend geringe Anisotropie kann auf die $\text{D}_{2\text{h}}$ -Mo-

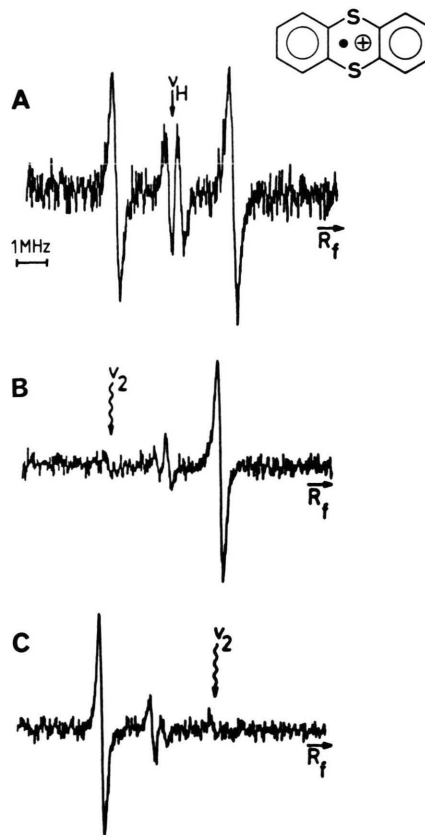


Abb. 3. ENDOR (A)- und General Triple-Spektren mit den Pumpfrequenzen 12,763 MHz (B) und 16,386 MHz (C) des in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung erzeugten Thianthren-Radikalkations bei 212 K.

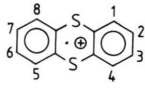
lekülsymmetrie und das hierdurch bedingte Zusammenfallen der Schwerpunkte von Rotation und Ladung zurückgeführt werden.

Di- und tetra-substituierte Thianthren-Radikalkationen

Die $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationen von 2,7-Diethyl- und von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (7: A) so-

wie der 1,4,6,9-Tetramethyl- und 2/3,7/8-Bis(trimethylen)-substituierten Diphenyldisulfide (7: B) liefern di- und tetra-substituierte Thianthren-Radikalkationen, an denen ebenfalls ENDOR-Messungen gelingen (Abb. 4 und (9)).

Ein Vergleich der ENDOR-Daten mit denen des unsubstituierten Thianthren-Radikalkations (in Klammern jeweils Anzahl äquivalenter Kerne) sowie zur TrA^2 -Abschätzung angenommener τ_R ergibt:

	T(K)	TrA^2	τ_R (ns)	g	$a_{\text{H}}^{2,3,7,8}$	$a_{\text{H}}^{1,4,6,9}$	a_{H}^R (mT)
-H	212	< 10 MHz^2	1,0	2,0084	-1,136(4)	-0,014(4)	-
2,7- CH_2CH_3	202	< 5 MHz^2	0,5	2,0082	0,152(2)	-	+0,152(6)
1,4,6,9- CH_3	212	< 5 MHz^2	0,5	2,0082	+0,143(4)	-	+0,040(12)
2,3,7,8- OCH_3	247	< 5 MHz^2	0,5	2,0075	-	0,0027	0,054(12)
2/3,7/8- $(\text{CH}_2)_3$	190	< 5 MHz^2	0,5	2,0079	-	-	0,315(6)

(9)



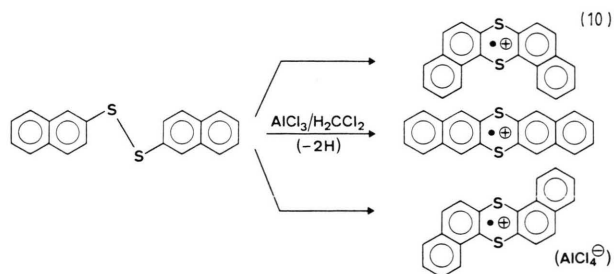
Abb. 4. ENDOR-Spektren der durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation (7: A und B) erzeugten 2,7-Diethylthianthren-, 1,4,6,9-Tetramethylthianthren-, 2/3,7/8-Bis(trimethylen)thianthren- und 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-Radikalkationen bei den in (9) angegebenen Temperaturen.

Der g -Faktor sinkt mit steigender Alkyl- und insbesondere bei Methoxy-Substitution; die Anisotropie-Parameter $\text{Tr}A^2$ sind vergleichbar.

Wie ersichtlich verlaufen auch in den substituierten Thianthren-Radikalkationen (Verhältnis $a_{\text{H}}^{2,3,7,8}/a_{\text{H}}^{1,4,6,9} \approx 10$) Spin-Knotenebenen in der Nähe der Ringzentren 1, 4 sowie 6, 9, so daß selbst ENDOR-spektroskopisch die Signale der Ringprotonen an diesen Positionen kaum noch oder nicht mehr aufgelöst werden. Methyl-Substitution in den 1,4,6,9-Stellungen erhöht die Kopplungskonstante der 2,3,7,8-Ringprotonen nur geringfügig (9).

Dibenzothianthren-Radikalkation

Von den durch Umsetzung des β,β' -Dinaphthyl-disulfids mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ formal möglichen isomeren Dibenzothianthren-Radikalkationen



kann das lineare mit nur 3 Sätzen von jeweils 4 äquivalenten Ringprotonen sowohl anhand des ESR- [10] wie auch des bei 200 K mit 8 dB Mikrowellenleistung registrierten ENDOR-Spektrums (Abb. 5: A) ausgeschlossen werden. Offen bleibt dagegen, ob sich gegebenenfalls durch Entschwefelung (17) ein Dinaphthylsulfid-Radikalkation bildet.

Für das vermutlich entstandene, sterisch begünstigte 1,2,5,6-Dibenzo-substituierte Radikalkation mit $g = 2,0077$ werden vier Protonenkopplungen mit unterschiedlichen Linienbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ zwischen 210 und 160 KHz aufgelöst (11). Temperaturabhängige ENDOR-Messungen zeigen, daß die größte ^1H -Kopplung temperaturabhängig und zufällig entartet

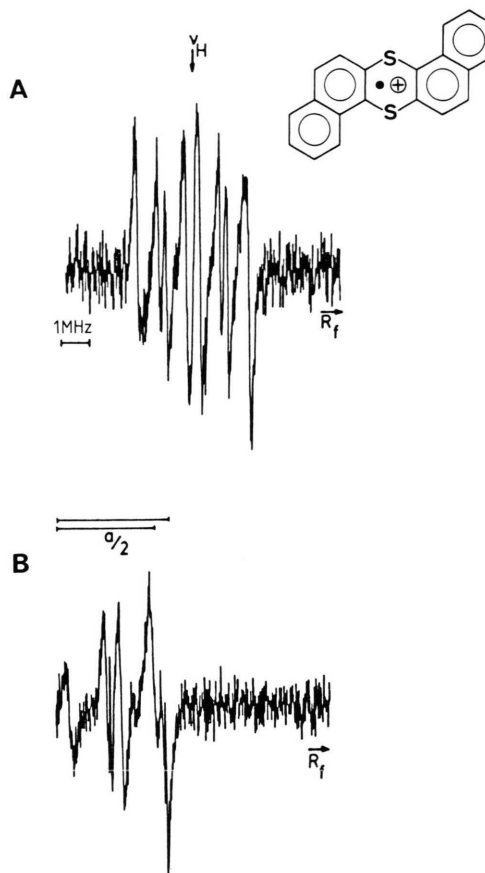


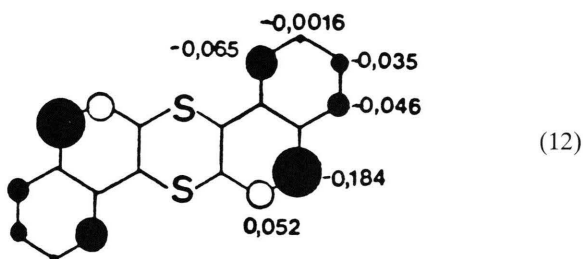
Abb. 5. ENDOR (A)- und Special Triple-Spektrum (B) des durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von 2,2'-Dinaphthyl-disulfid nach (10) erzeugten Dibenzothianthren-Radikalkations bei 200 K.

ist: Unterhalb 210 K spaltet die Linie – wie insbesondere im höher auflösenden Special Triple-Spektrum (Abb. 5: B) sichtbar wird – deutlich auf ($dT = -0,1 \mu\text{T/K}$). Aus der Simulation des ESR-Spektrums [10] läßt sich zusätzlich schließen, daß auch die kleinste Protonenkopplung entartet ist. General Triple-Experimente ermöglichen, die relativen Vorzeichen aller ^1H -Kopplungskonstanten (11) zu bestimmen:

$a_{\text{H},\mu}$ (mT)	-0,141	-0,134	-0,086	-0,068	+0,018	+0,018
$\Delta\nu_{1/2}$ (KHz)	160	160	170	170	200	200

(11)

Ungeklärt bleibt dagegen die Zuordnung zu einem der beiden isomeren, nicht linear anellierten Dibenzothianthren-Radikalkationen oder sogar zu einem Dinaphthylsulfid-Radikalkation, welche alle jeweils 6 Sätze magnetisch inäquivalenter Ringwasserstoffe aufweisen würden. Hier helfen auch nach HMO/McLachlan berechnete Spindichten $c_{j\mu^2}$:

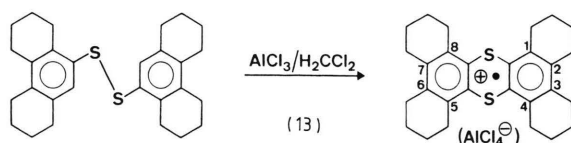


nicht weiter, die für eine Korrelation mit den Kopplungskonstanten (11) bei weitem nicht genau genug sind.

Abschließend sei angemerkt, daß sich nach (3) mit $B = 4,5 \cdot 10^{-5}$ sowie $\tau_R = 0,15$ der Anisotropieparameter $\text{Tr}A^2 \approx 5$ MHz und hieraus unter der Annahme von $V_{\text{eff}} = 500 \text{ \AA}^3$ eine optimale ENDOR-Temperatur $T_{\text{opt}} \approx 300$ K abschätzen lassen.

1/2,3/4,6/7,8/9-Tetrakis(tetramethylen)thianthren-Radikalkation

$\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation von Bis(1,2,3,4,5,6,8)-octahydrophenanthryl-9-disulfid führt zum 1/2,3/4,6/7,8/9-Tetrakis(tetramethylen)thianthren-Radikalkation:



ESR-Messungen [10] sowie bei 210 K und 8 dB-Mikrowellen-Leistung durchgeführte ENDOR- und General Triple-Experimente (Abb. 6) erlauben erwartungsgemäß, zwei um $g = 2,0079$ zentrierte ^1H -Kopplungen von $+0,287$ mT für die H_2C -Wasserstoffe nahe den Zentren 2, 3, 7, 8 und von $-0,06$ mT für die nahe den Zentren 1, 4, 6, 9 aufzulösen. Die aus Spinpolarisationsvorgängen resultierenden Spindichten und ihre Vorzeichen spiegeln die nahe den Zentren 1 und 4 sowie 5 und 8 verlaufenden Spin-knotenebenen korrekt wider.

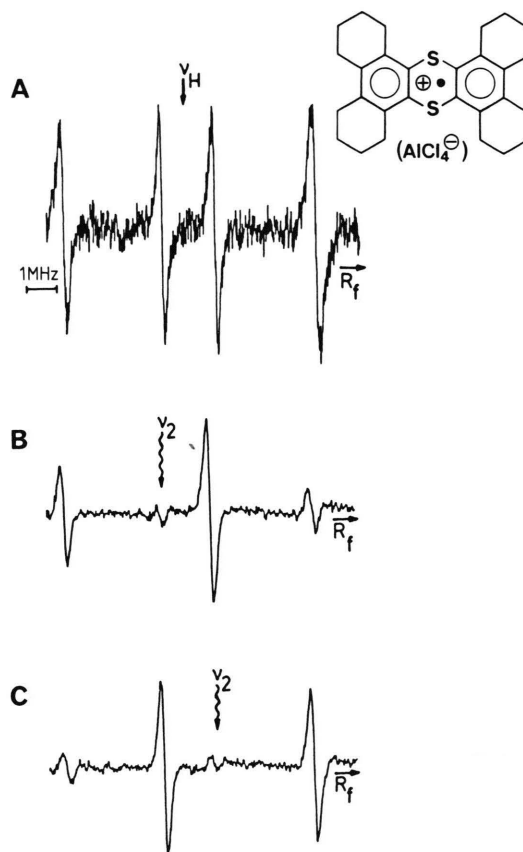
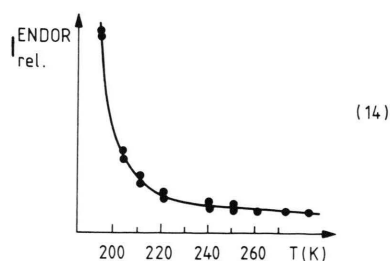
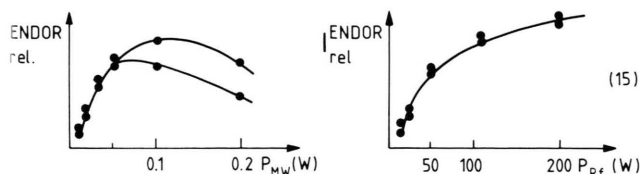


Abb. 6. ENDOR-Spektren (A) sowie General Triple-Spektren mit den Pumpfrequenzen 13,779 MHz (B) und 15,435 MHz (C) des aus dem entsprechenden Disulfid nach (7: B) mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten 1/2,3/4,6/7,8/9-Tetrakis(tetramethylen)thianthren-Radikalkations bei 210 K.

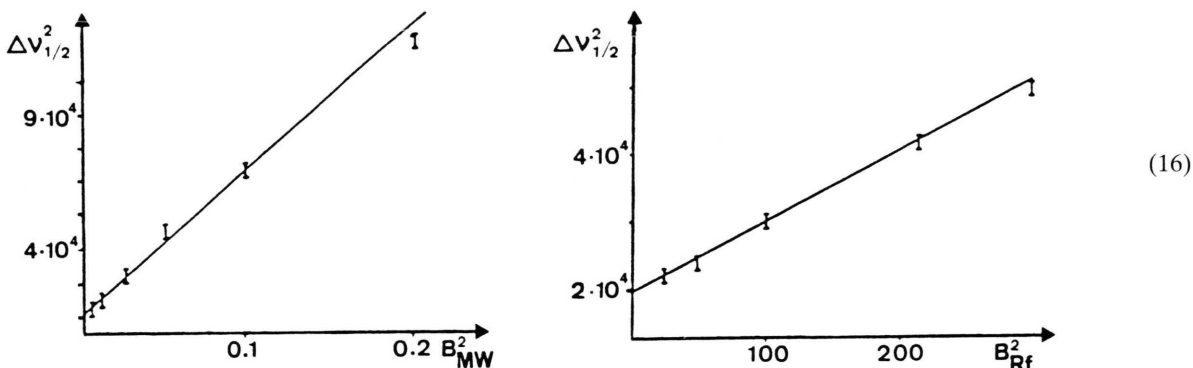
Die im General Triple-Experiment (Abb. 6: B und C) beobachteten extremen Intensitätsänderungen belegen wie der Temperaturverlauf der Signalintensitäten (14), daß die effektive Spinrotations-Wechselwirkung erneut (vgl. (8)) im H_2CCl_2 -Flüssigkeitsbereich einen Angleich von Elektronen- und Kernspin-Relaxationsraten verhindert.



Das Sättigungsverhalten der ENDOR-Linien in Abhängigkeit von der Mikrowellen- (15: P_{MW}) sowie der Radiofrequenz-Leistung (15: P_{Rf}) entspricht jeweils der Erwartung:



In der Korrelation I_{rel}^{ENDOR}/P_{MW} durchläuft die Signalintensität ein Maximum und sinkt anschließend aufgrund von Kohärenz-Effekten gegen Null [13]. Demgegenüber strebt sie in Abhängigkeit von der R_f -Leistung wegen der – die effektive Kernspin-Relaxation W_N übertreffende – effektiven Elektronenspin-Relaxation $W_e > W_N$ asymptotisch einem Grenzwert zu. Des weiteren kann die Halbwertsbreite der ENDOR-Absorptionslinie $\Delta\nu_{1/2}^{ENDOR}$ mit den Mikrowellen- (16: B_{MW}^2) und Radiowellen-Feldstärken (16: B_{Rf}^2) korreliert werden:



Nach der ENDOR-Theorie für Sättigungsphänomene (vgl. Exp. Teil) läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt die transversale Relaxationsrate $T_{2n} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ srad berechnen, welche der Elektronenspin/Gitter-Relaxationszeit $T_{1e} = (2B/\tau_R)$ vergleichbar ist.

Mit $B = 5 \cdot 10^{-5}$ und $\tau_R = 0,5$ ns resultiert – im Einklang mit dem Mikrowellen-Sättigungsverhalten – $T_{1e} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ s. Aus der Übereinstimmung von T_{2n} und T_{1e} läßt sich schließen, daß die ENDOR-Linienverbreiterung bei Organoschwefel-Radikalkationen im wesentlichen durch Elektronenspin/Gitter-Relaxation bedingt wird, d. h. eine Folge der starken effektiven Spinrotations-Wechselwirkung ist.

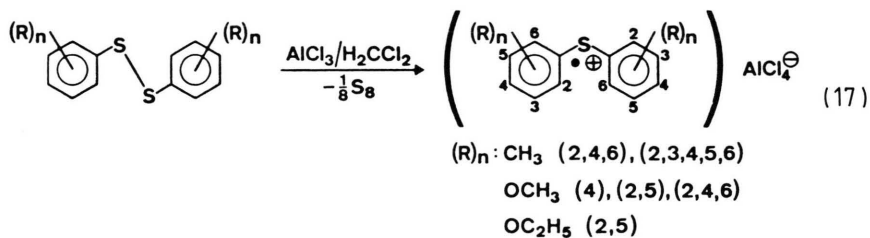
E. Radikalkationen substituierter Diphenylsulfide

Diphenyldisulfiden steht bei Einelektronen-Oxidation zusätzlich zur Umlagerung in Thianthren-Radikalkationen (vgl. (7), (10) und (13)) als weitere Stabilisierungsmöglichkeit die Entschwefelung zu Diphenylsulfid-Radikalkationen offen [10].

Die Einebnung der um $\omega \approx 90^\circ$ verdrillten Disulfid-Brücke unter verstärkter Delokalisation von Spin und Ladung in die beiden Phenylringe des entstehenden Radikalkations ist insbesondere bei vollständiger Substitution aller ortho-Positionen, welche eine Thianthren-Bildung verhindert, die bevorzugte Stabilisierungsmöglichkeit.

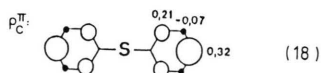
Radikalkationen von Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)-sulfid sowie weiteren Diphenylsulfid-Derivaten

Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)disulfid wird bei Umsetzung mit $AlCl_3/H_2CCl_2$ zum Radikalkation des

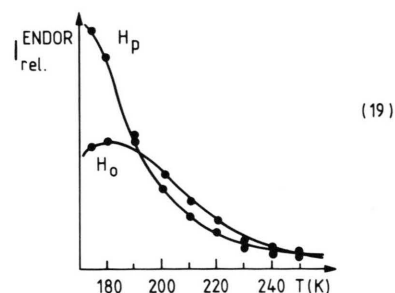


entsprechenden Diphenylsulfids (17) entschweifelt [10], welches unterhalb 260 K stabil ist, und dessen ESR-Spektrum [10] sich bei 8 dB Mikrowellenleistung sättigen läßt (Abb. 7).

Die aus dem ENDOR-Spektrum von Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkation (Abb. 7) ablesbaren Kopplungskonstanten $a_H = +0,079$ und $a_H = +0,058$ mT sind nach PAROP-MO-Berechnungen [4h]



den Methoxy-Protonen in den *para*- und *ortho*-Positionen zuzuweisen [10]. Die Temperaturabhängigkeiten der zugehörigen ENDOR-Signalintensitäten



zeigen für die *ortho*-Methoxyprotonen (vgl. (19): H_o) ein nahe dem H_2CCl_2 -Schmelzpunkt liegendes Maximum, das sich auf eine im ENDOR-Spektrum erkennbare Linienverbreiterung zurückführen läßt (Abb. 8: A). Da die Temperaturunabhängigkeit der Kopplungskonstante eine gehinderte Rotation um

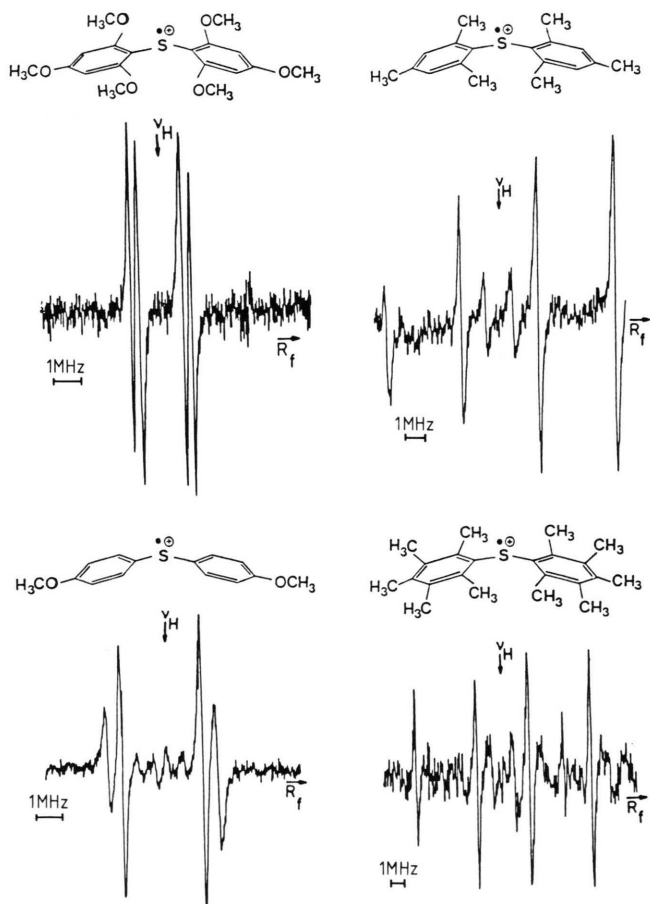


Abb. 7. ENDOR-Spektren der durch $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Oxidation der entsprechenden Disulfide nach (17) erzeugten Radikalkationen von Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)-, Bis(4-methoxyphenyl)-, Dimesityl- und Bis(permethyphenyl)sulfid.

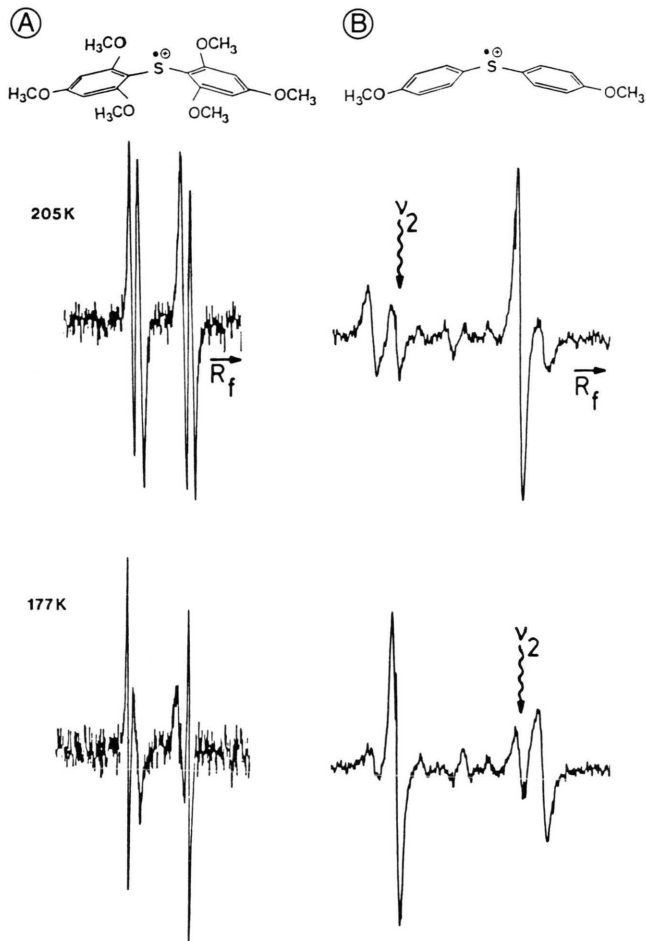
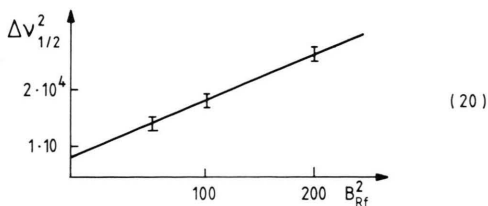


Abb. 8. (A) ENDOR-Spektren des Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkations bei 250 K und 177 K sowie (B) General Triple-Spektren des Bis(4-methoxyphenyl)sulfid-Radikalkations mit den Pumpfrequenzen 13,032 MHz und 16,157 MHz.

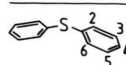
die C–S-Bindung ausschließt, könnte die Linienverbreiterung durch ein Einfrieren der Methylgruppen-Rotation bedingt sein. Aus der Linienbreiten-Abhängigkeit von der Radiofrequenz-Feldstärke (vgl. auch (16) sowie Exp. Teil):



ergibt sich die transversale Relaxationsrate $T_{2n} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ srad}^{-1}$. Übereinstimmend hiermit wird für die Elektronenspin/Gitter-Relaxationszeit $T_{1e} = (2B/\tau_R) = 2(3,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}/0,2 \text{ ns}) = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ erhalten

und daher analog zu Thianthren-Radikalkationen (16) geschlossen, daß infolge der starken Spinrotations-Wechselwirkung auch in Diarylsulfid-Radikalkationen die ENDOR-Linienbreiten überwiegend durch Elektronenspin/Gitter-Relaxation bestimmt werden.

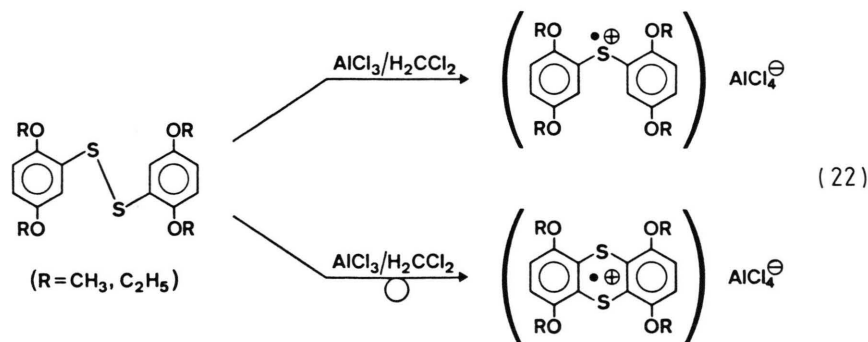
Bei Einelektronen-Oxidation von Bis(4-methoxyphenyl)disulfid, von Dimesityldisulfid und von Bis(permethylphenyl)disulfid mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ nach (17) entstehen ebenfalls die entsprechenden Radikalkationen mit g-Faktoren 2,0071 bis 2,0076. ENDOR-Spektroskopie bei 200 K und 3 dB Mikrowellenleistung (Abb. 7 und 8) löst sämtliche Protonenkopplungen (21) auf, die gemäß (18) in der Reihenfolge $a_{\text{H,para}} > a_{\text{H,ortho}} > a_{\text{H,meta}}$ zugeordnet werden (21: in Klammern jeweils Anzahl äquivalenter Protonen aus ESR-Messungen [10]).

	g	$a_{H,para}$	$a_{H,ortho}$	$a_{H,meta}$ (mT)	
					
2,4,6-OCH ₃	2,0069	+0,079 (6)	+0,058 (12)	– (4)	(21)
4-OCH ₃	2,0071	+0,113 (6)	–0,155 (4)	–0,018 (4)	
2,4,6-CH ₃	2,0076	0,484 (6)	0,165 (12)	0,059 (4)	
2,3,4,5,6-CH ₃	2,0076	0,496 (6)	0,151 (12)	0,063 (12)	

Die korrekte Zuordnung der Kopplungskonstanten (21) ergibt sich zwanglos aus den in General Triple-Experimenten (vgl. Abb. 8: B) bestimmten Vorzeichen: Die Methoxy-Protonen, auf welche der Spin durch hyperkonjugative π -Delokalisation übertragen wird, zeigen positive Vorzeichen, während die der Ringprotonen infolge Spinpolarisation erwartungsgemäß negativ sind. Hiermit stimmen Störungsargumente überein, nach denen Methoxy-Substituenten stärkere Donatoren als Methylgruppen sind (21: Δg) und insbesondere die Spinpopulationen in den 1,4-Positionen (vgl. [14]: Benzol- π_s -Molekülorbital) der Diphenylsulfid-Radikalkationen erhöhen.

Bis(2,5-dimethoxyphenyl)- und Bis(2,5-diethoxyphenyl)sulfid-Radikalkationen

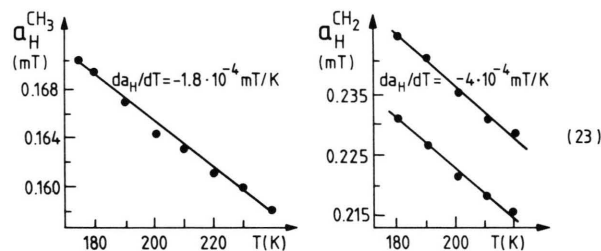
Bei der $AlCl_3/H_2CCl_2$ -Oxidation von Bis(2,5-dimethoxyphenyl)- und Bis(2,5-diethoxyphenyl)disulfiden entstehen nach mehrstündiger Reaktionsdauer nach (7) erwartungsgemäß 1,4,6,9-Tetraalkoxythiathren-Radikalkationen ([10]: $g = 2,0086$, vgl. (9)). Als Primärradikale lassen sich jedoch ESR-spektroskopisch ([10]: $g = 2,0063$) unter Schwefel-Eliminierung gebildete Diphenylsulfid-Radikalkationen nachweisen:



Die ESR-Signale verdünnter Proben lassen sich mit 10 dB Mikrowellen-Leistung sättigen (Abb. 9: R = OCH₃); für die aus den 3 Linienpaaren um die freie

Protonenfrequenz ablesbaren ¹H-Kopplungskonstanten (24) werden die Vorzeichen mit General Triple-Messungen bestimmt.

Zur eindeutigen Zuordnung der Alkoxy-Protonen wird das Bis(perdeutero-2,5-methoxy)-Derivat herangezogen (Abb. 9: R = OCD₃). Aufgrund der mit dem gyromagnetischen Verhältnis $\gamma_H/\gamma_D = 6,5144$ übereinstimmenden Kopplungskonstanten $a_H^{CH_3}/a_D^{CD_3} = 6,52$ läßt sich die größte Protonenkopplung zweifelsfrei den Methoxy-Gruppen zuordnen. Weiterhin ist dem ENDOR-Spektrum (Abb. 9: R = OCD₃) zu entnehmen, daß die Methoxy-Substituenten in 4,4'-Positionen keine Kopplung zum Spinsystem erkennen lassen. Sowohl die Methoxy-Protonen als auch die O-CH₂-Protonen der Ethoxy-Substituenten (22), welche infolge ihrer diastereotopen Unterscheidbarkeit aufspalten, zeigen ausgeprägte Temperaturabhängigkeit:



Die mit steigender Temperatur abnehmende Spinübertragung kann mit einer Torsionsschwingung interpretiert werden [15].

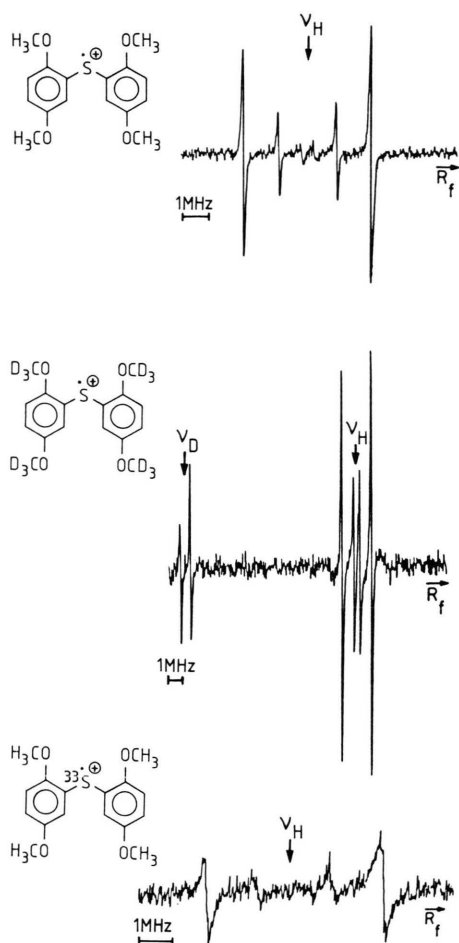


Abb. 9. ENDOR-Spektren der durch $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation aus den jeweiligen Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid-Derivaten erzeugten Bis(2,5-dimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkationen: unmarkiert bei 212 K, ^2D -markiert bei 220 K und ^{33}S -markiert bei $T = 242$ K (Feldpositionierung auf der intensivsten ESR-Linie des Tieffeldsatelliten).

Die ENDOR-Daten (24) lassen sich wie folgt diskutieren: Die durch General Triple-Experimente bestimmten Vorzeichen der Kopplungskonstanten sind jeweils für die Alkoxygruppen- und die 4-Ringprotonen negativ, für die in 3,6-Positionen jedoch meist positiv. Dieser Befund legt eine Substituenten-be-

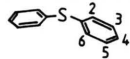
dingte Umverteilung der Spindichte des ungestörten Diarylsulfid-Grundkörpers (18) nahe, die von HMO-Resultaten für 2,5-alkylsubstituierte Diphenylsulfide gestützt wird [16]: Die berechneten Spindichten $\rho_2^7 \approx \rho_4^7 > \rho_{3,6}^7$ erlauben, die Kopplungen $a_{\text{H}}^{\text{OCH}}$ sowie die auf Spinpolarisation beruhenden a_{H} zuzuordnen (24).

Der geringe General Triple-Effekt im Falle des 2,5-Dimethoxy-substituierten Radikalkations sowie der Vorzeichenwechsel bei a_{H}^3 im Deutero-Derivat legen darüber hinaus die Annahme nahe, daß die Kopplungen a_{H}^3 und a_{H}^6 zufällig entartet sind.

Zusätzlich wird versucht, erste ^{33}S -ENDOR-Messungen [17] an ^{33}S -markiertem Bis(2,5-dimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkation durchzuführen; dessen 50% ^{33}S -Gehalt wegen $I(^{33}\text{S}) = 3/2$ die ESR-Satellitenlinien mit 12,5% Intensität liefert. Nach Positionierung auf dem Tieffeldsatelliten des hyperfeinstrukturierten ESR-Tripletsignals zeigt sich bei voller Mikrowellen-Leistung beginnende Sättigung, die jedoch infolge der drastischen Zunahme an Kernspin-Niveaus nicht erreicht wird. Bei Langzeit-ENDOR-Versuchen (12 h) zwischen 240 K und 260 K gelingt es mit unbefriedigendem Signal/Rausch-Verhältnis, das Protonen-ENDOR-Spektrum zu registrieren (Abb. 9: ^{33}S). Zum übermäßigen Rauschpegel tragen neben der zusätzlichen Kernquadrupol-Relaxation das Klystron-Eigenrauschen ($P_{\text{MW}} = 0$ dB) sowie durch die extremen Mikrowellen- und Radiofrequenz-Feldstärken bedingte Kohärenz-Effekte bei. Es resultieren ^1H -Linienbreiten zwischen 300 KHz und 400 KHz, so daß ^{33}S -Linien mit erwarteten Breiten von ≈ 1 MHz [17] nicht beobachtet werden können.

F. Vergleichende Diskussion der ENDOR-Daten von Organoschwefel-Radikalkationen

Die vorstehenden ENDOR-Untersuchungen ergänzen und stützen die zunächst ESR-spektroskopisch [10, 18] nachgewiesenen mannigfaltigen Gerüstumlagerungen von Organoschwefel-Radikalkationen in $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösungen wie \triangleright den Ringschluß von 1,2-Benzodithiol- zu 1,2-Benzodithiet-Radikalkationen (5),

	$a_{\text{H}}^{\text{OCH}_3/\text{OCH}_2}$	$a_{\text{D}}^{\text{OCD}_3}$	a_{H}^4	$a_{\text{H}}^{3,6}$	$a_{\text{H}}^{3,6}$ (mT)
2,5-OCH ₃	-0,163	—	-0,073	+0,016	—
2,5-OCH ₂ CH ₃	-0,213/-0,2087	—	-0,075	+0,015	+0,010
2,5-OCD ₃	—	-0,025	-0,076	-0,015	—

(24)

- ▷ die Isomerisierung von 2,5- zu 2,6-Di(*t*-butyl)-1,4-dithin (6), oder
- ▷ die Umlagerung von Diphenyldisulfid- zu Thianthren-Radikalkationen (7, 10, 13, 22) oder ihre Entschwefelung zu Diphenylsulfid-Radikalkationen (17, 22).

Gleichzeitig wird belegt, daß erwartungsgemäß (vgl. A.) an Organoschwefel-Radikalkationen insbesondere von Thianthren- und von Diarylsulfid-Derivaten ENDOR-spektroskopische Messungen durchführbar sind. Diese liefern durch Bestimmung der Kopplungskonstanten (ENDOR), der Multiplizität (Special Triple) sowie der relativen Vorzeichen (General Triple) detaillierte Aussagen über Struktur und Spindichteverteilung. So zeigt sich, daß

- ▷ in 3,4,5,6-Tetramethyl-benzodithiet die ¹H-Kopplungen der H₃C-Protonen in 4,5-Stellung positives und in 3,6-Stellung negatives Vorzeichen aufweisen und daher verschiedenartige Spinübertragungsprozesse erfolgen müssen,
- ▷ von den in AlCl₃/H₂CCl₂-Lösung im Gleichgewicht stehenden 2,6- und 2,5-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin-Radikalkationen nach den ENDOR-Signalintensitäten das 2,6-Isomere das größere effektive Rotationsvolumen aufweisen sollte,
- ▷ die Spin-Knotenebenen in Thianthren-Radikalkationen nahe den Ringzentren 1/4 und 6/9 verlaufen und die überwiegend an den Schwefelzentren lokalisierte Spindichte vom Substitutionsmuster weitgehend unabhängig ist, und daß
- ▷ in keinem der untersuchten Diarylsulfid-Radikalkationen eine gehinderte Rotation um die C–S-Bindung nachweisbar ist und daher kleine Rotationsbarrieren anzunehmen sind.

Im Gegensatz hierzu erlauben die ENDOR-Messungen keine Aussagen über den Ablauf der zahlreichen beobachtbaren Gerüstumlagerungen bei der Erzeugung oder bei Folgereaktionen von Organoschwefel-Radikalkationen (5–7, 10, 13, 17, 22). So läßt sich unter den für ENDOR-Messungen notwendigen Bedingungen – niedrige Konzentrationen zur Unterdrückung von Austauschphänomenen sowie strikt aprotisches Medium – keine der Umlagerungen von Diarylsulfid- zu Thianthren-Radikalkationen (7, 10, 13, vgl. [10]) unmittelbar beobachten. Annahmen, daß bei höheren Konzentrationen beide radikalischen Zwischenprodukte auf verschiedenartigen Reaktionswegen entstehen, oder daß Restspuren von HCl im AlCl₃/H₂CCl₂-Redoxsystem „Supersäuren“ bilden und diese die aufgefundenen Strukturän-

derungen [10, 18] über protonierte Zwischenstufen induzieren könnten, bleiben somit spekulativ. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang, daß sich Organoschwefel-Radikalkationen auch mit XeF₂ als Nebenprodukt-freiem, aprotischem Oxidationsmittel bei tiefen Temperaturen erzeugen lassen [2].

ENDOR-Messungen der Temperaturabhängigkeit und des Sättigungsverhaltens einzelner Signale ermöglichen erwartungsgemäß, das Relaxationsverhalten der untersuchten Organoschwefel-Radikalkationen aufzuklären. Dabei wird gefunden, daß TrA² stets kleiner als 10 MHz² ist, und daß daher die aus der Elektron/Kern-dipolaren Wechselwirkung resultierenden Relaxationsbeiträge vernachlässigbar klein sind und die Kernspin-Relaxationsrate W_n die des Elektronenspins W_e deutlich unterschreitet ($W_n \ll W_e$). Durch Vergleich der aus MW- und R_f -Sättigungsexperimenten bestimmten transversalen Relaxationszeit T_{2n} mit der Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit T_{1e} gelingt es, als wesentlichen Relaxationsmechanismus der untersuchten Organoschwefel-Radikalkationen die Spinrotations-Wechselwirkung zu identifizieren. Die trotz starker Abweichung vom Wert des freien Elektrons ($\Delta g > 4 \cdot 10^{-3}$) relativ geringe g-Faktor-Anisotropie ist auch für andere axial-symmetrische Radikationen literaturbekannt [19]. Insgesamt stimmen die vorstehenden ENDOR-Ergebnisse zum Relaxationsverhalten von Organoschwefel-Radikalkationen mit den Resultaten von Modell-Berechnungen [11, 17] vorzüglich überein.

Zur Erzielung eines ENDOR-Effektes bei Organoschwefel-Radikalkationen in AlCl₃/H₂CCl₂-Lösung muß wegen der unterschiedlich großen Relaxationsraten $W_n \ll W_e$ und ihrer verschiedenartigen Temperaturabhängigkeiten, $W_n \approx \tau_R \approx \eta/T$ und $W_e \approx 1/\tau_R \approx T/\eta$, die Meßtemperatur stark abgesenkt werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß der optimale Fall $W_n = W_e$ im Flüssigkeitsbereich des hier verwendeten Lösungsmittels H₂CCl₂ nicht erreichbar ist.

Die für 50% ³³S-markiertes Bis(2,5-dimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkation skizzierten Versuche, ENDOR-³³S-Kopplungen zu messen, bestätigen zwar theoretische Vorabüberlegungen [11, 17], schließen jedoch in Anbetracht des zumindestens für Protonen erfolgreichen ENDOR-Experimentes (Abb. 9: ³³S) in günstigeren Fällen die ENDOR-spektroskopische Bestimmung von ³³S-Kopplungskonstanten nicht völlig aus. Als optimale Bedingungen wären hierfür eine höherprozentige Isotopen-

markierung, zur Herabsetzung des Kernquadrupol-Beitrages kleinere Beträge der ^{33}S -Kopplungskonstanten und für geringere Spinrotations-Wechselwirkung bei gleichbleibend kleiner g -Faktor-Anisotropie sowohl ein höherer Alkylierungsgrad als auch ein H/D-Austausch anzustreben.

Experimenteller Teil

Tetramethyl-1,2-dimercaptobenzol

Auf 1,35 g (5 mmol) Thiokohlensäure-0-methyl-S-(2-methylcapto-3,4,5,6-tetramethylphenyl)ester [10] in 10 ml trockenem Ether werden bei -50°C etwa 50 ml NH_3 kondensiert und der Lösung 0,5 g Na in kleinen Stücken zugefügt. Nach 45 min Rühren bei -45°C wird überschüssiges Na mit NH_4Cl zersetzt und der Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wird mit verd. HCl aufgenommen und zweimal mit H_2CCl_2 extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels liefert Sublimation bei $120\text{--}140^\circ\text{C}/5\times 10^{-3}$ mbar blaßgelbe Kristalle; Ausbeute 0,44 g (45% d. Th.) mit Schmp. $193\text{--}195^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 2520 cm^{-1} , SH. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,2$ (s, 6H, CH_3); 2,45 (s, 6H, CH_3); 4,05 (s, 2H, SH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (198,35)

Ber. C 60,6 H 7,1 S 32,3,

Gef. C 60,5 H 6,9 S 32,4.

*2,5-Di(*t*-butyl)-1,4-dithiin*

3,3 g Mercaptomethyl-*t*-butylketon [10] werden in 20 ml konz. H_2SO_4 15 min bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von konz. NaOH über den Neutralpunkt hinaus. Nach Ausethern, Trocknen der etherischen Phase und Abziehen des Ethers kristallisiert das Produkt aus. Umkristallisieren aus Ethanol liefert lange weiße Nadeln; Ausbeute: 1,6 g (56% d. Th.), Schmp. $80\text{--}81^\circ\text{C}$ (Lit. [20]: 80°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,2$ (s, 18H, *t*-Butyl); 6,1 (s, 2H, Ring).

2,3,7,8-Tetramethoxy-thianthren wird nach [21] hergestellt. *1,4,6,9-Tetramethyl-thianthren* [22] wird durch Sublimation ($120^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar) gereinigt; Schmp. 149°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,5$ (s, 12H, CH_3); 7,0 (s, 4H, Aryl).

Bis(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthryl)-9-disulfid

Die Reduktion des entsprechenden Sulfonsäurechlorids [10] erfolgt vorteilhaft mit LiAlH_4 in trockenem THF: Zu 0,34 g (9 mmol) LiAlH_4 in 50 ml trockenem THF wird bei R.T. eine Lösung von 1,5 g (5,3 mmol) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-

phenanthren-9-sulfonsäurechlorid in 20 ml THF getropft und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird überschüssiges LiAlH_4 mit Essigester zersetzt, das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Das nach Extrahieren mit Methylenechlorid, Trocknen und Einrotieren der organischen Phase verbleibende 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, CH_2); 2,4–2,7 (m, 8H, CH_2); 3,1 (s, 1H, SH); 6,9 (s, 1H, Aryl)) wird ohne weitere Reinigung mit Jod 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, CH_2); 2,4–3,0 (m, 8H, CH_2); 7,2 (s, 1H, Aryl).

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{S}_2$ (434,9)

Ber. C 77,4 H 7,9 S 14,8,

Gef. C 77,6 H 8,0 S 14,9.

Bis(3,4-trimethylenphenyl)disulfid wird aus der entsprechenden Indan-Sulfonsäure [10] analog hergestellt; Schmp.: $30\text{--}32^\circ\text{C}$ (Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,04$ (q, 4H, CH_2); 2,85 (t, 8H, CH_2); 7,1–7,35 (m, 6H, Aryl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (298,5)

Ber. C 72,4 H 6,1 S 21,5,

Gef. C 72,8 H 6,2 S 21,4.

2-Dinaphthylidysulfid wird durch LiAlH_4 -Reduktion des käuflichen Sulfonsäurechlorids und anschließende Iod-Oxidation gewonnen. Schmp.: 140°C (Ethanol; [23]: 139°C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (318,5)

Ber. C 75,4 H 4,4 S 20,1,

Gef. C 75,1 H 4,6 S 20,0.

Alkyl- und Alkoxy-substituierte Diphenyldisulfide werden ebenfalls durch Iod-Oxidation der entsprechenden Thiophenole 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, CH_3); 1,92 (t, 6H, CH_3); 2,53 (q, 4H, CH_2); 2,76 (q, 4H, CH_2); 7,03 (m, 4H, Aryl); 7,39 (m, 2H, Aryl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}_2$ (330,6)

Ber. C 72,7 H 7,9 S 19,4,

Gef. C 72,9 H 7,9 S 18,0.

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)disulfid

Schmp.: 122°C (Ethanol); [24]: 125°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,19$ (s, 6H, CH_3); 2,22 (s, 6H, CH_3); 6,8 (s, 4H, Aryl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (302,5)

Ber. C 71,5 H 7,3,

Gef. C 71,6 H 7,3.

Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)disulfid

Schmp.: 193 °C (Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,25$ (m, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 358$ (38%, M^+); 179 (100%, $\text{M}^+/2$); 147 (52%, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5^+$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{S}_2$ (358,6)

Ber. C 73,7 H 8,4 S 17,9,
Gef. C 73,3 H 8,4 S 17,5.

Bis(4-methoxyphenyl)disulfid

Sdp.: 150–160 °C/0,01 mbar (Kugelrohr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,6$ (s, 6H, OCH_3); 6,55–7,15 (m, 8H, Aryl).

Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfid

Schmp.: 67–68 °C (Petrolether/Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,65$ (s, 3H, OCH_3); 3,85 (s, 3H, OCH_3); 6,7 (m, 4H, Aryl); 7,2 (m, 2H, Aryl).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ (338,4)

Ber. C 56,8 H 5,3 S 19,0,
Gef. C 57,0 H 5,4 S 19,0.

Zur Darstellung des ^{33}S -markierten Bis(2,5-dimethoxyphenyl)disulfids wird eine Grignard-Lösung aus 0,68 g 2-Bromhydrochinondimethylether in 25 ml THF hergestellt, über ein Septum mit einer Spritze 2,5 ml entnommen und in einen Kolben mit 10 mg 48,56-proz. ^{33}S in 10 ml THF überführt. Das nach der sauren Aufarbeitung verbleibende Öl wird ohne weitere Reinigung mit Iod zum Disulfid oxidiert und auf eine Reinigung durch Umkristallisation verzichtet. Das resultierende Öl wird über Al_2O_3 chromatographiert und liefert nach $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidation die erwarteten ESR-Signale [10].

Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)disulfid

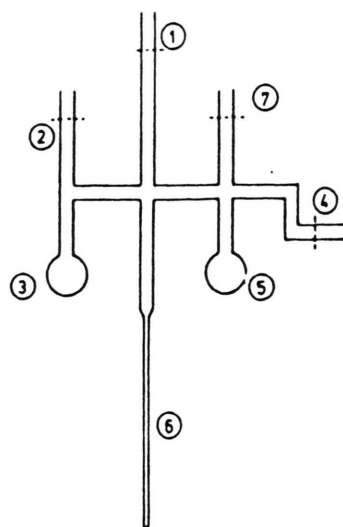
Schmp.: 155–160 °C (Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,65$ (s, 12H, OCH_3); 3,8 (s, 6H, OCH_3); 6,05 (s, 4H, Aryl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_2$ (400,47)

Ber. C 54,2 H 5,6,
Gef. C 54,0 H 5,6.

Erzeugung von Organoschwefel-Radikalkationen

Hierzu sind hochreine Ausgangsverbindungen, Lösungs- und Oxidationsmittel erforderlich. Methylchlorid wird zweimal über P_4O_{10} -Granulat destilliert, an einer Hochvakuum-Apparatur sorgfältig entgast und in einem Schlenck-Kolben über AlCl_3 aufbewahrt. Als Oxidationsmittel wird AlCl_3 p. a. der Fluka AG verwendet. Zur Darstellung der Radikalkationen bewähren sich folgende Probenröhren:



Über ① wird die Apparatur evakuiert und anschließend durch Ausflammen getrocknet. Unter N_2 werden in ② 5 bis 10 mg Substanz und in ④ das Redoxreagenz AlCl_3 eingefüllt; in ⑦ kann gegebenenfalls eine weitere Verbindung eingetragen werden. Nach erneutem Evakuieren wird bei ②, ⑦ und ④ abgeschmolzen und anschließend das AlCl_3 durch Sublimieren in Richtung ⑤ nachgereinigt sowie gleichzeitig eine größere Reaktionsoberfläche erzeugt. Abschließend wird das Lösungsmittel H_2CCl_2 in den Proberaum ③ einkondensiert und die ganze Apparatur bei ① abgeschmolzen. Die Redox-Reaktion erfolgt durch Kippen der Apparatur unter Kühlung in einem Kryostaten; die Radikal-Konzentration kann durch Zu- und Abkondensation des betreffenden Lösungsmittels optimiert werden. Zur Messung wird die Kapillare ⑥ mit einem Durchmesser zwischen einem und drei Millimeter im Meß-Dewargefäß mechanisch fixiert.

ENDOR-Spektren registriert ein BRUKER-ESP-300-Spektrometer mit Instrument-integriertem Rechner zur digitalen Akkumulierung der Spektren. Feld-Frequenzstabilisierung wird mit Hilfe eines „FF-Locks“ erzielt, wobei mit Hilfe einer Standardprobe (Diphenylpicrylhydrozyl-Radikal) Frequenz- sowie Feldschwankungen relativ zum g-Faktor der Probe durch Feldkorrektur kompensiert werden. Die NMR-Übergänge induziert eine in der Cavity angebrachte Gold-Spule, deren überschüssige Leistung an einem 50- Ω -Endwiderstand verstrahlt wird. Die verwendeten Radiofrequenzen liegen zwischen 0,1 und 35 MHz.

Bestimmung der Relaxations-Parameter

In der ENDOR-Theorie wird die im Experiment bestimmbare Halbwertsbreite der ENDOR-Absorp-

tionslinie ($\Delta\omega$) mit der zugehörigen Radiowellenfeldstärke B_n^2 verknüpft [25].

$$\Delta\omega = \sqrt{S}/T_{2n} \quad (26)$$

T_{2n}^{-1} ist hierbei die entsprechende reziproke transversale Kernspinrelaxationszeit (ungesättigte ENDOR-Linienbreite für den betrachteten Übergang) und S der Sättigungsfaktor [25]:

$$S = 1 + 1/4 \gamma_n^2 B_n^2 \Omega_n T_{2n} \quad (27)$$

In (27) bedeuten: γ_n das gyromagnetische Verhältnis des betrachteten Kerns, B_n^2 die Feldstärke am Kernort und Ω_n der Freedsehe Kernspin-Sättigungsparameter. Aus (26) und (27) folgt:

$$\Delta\omega^2 = T_{2n}^{-2} + 1/4 \gamma_n^2 B_n^2 \Omega_n T_{2n}^{-1} \quad (28)$$

Korrelationen $\Delta\omega^2/B_n^2$ (vgl. (16)) liefern daher als Achsenabschnitt T_{2n} und als Steigung Ω_n . Hieraus läßt sich zusätzlich die effektive Kernspin/Gitter-Relaxationsrate ermitteln:

$$(W_n^{\text{eff}})^{-1} = 1/2 \Omega_n \quad (29)$$

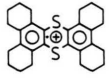
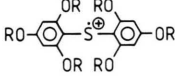
Relaxationsparameter für 1/2,3/4,6/7,8/9-Tetrakis-(tetramethylen)thianthren- und für Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)sulfid-Radikalkationen

Aus der Leistungsverbreiterung der Linienbreite in Abhängigkeit von der Radiofrequenz-Feldstärke (vgl. (16) und (20)) resultieren folgende Beträge der „ungesättigten Linienbreite $\Delta\nu_o$ (Achsenabschnitt $B_n^2 = 0$) und der Protonen-Relaxationsparameter T_{2n} , Ω_n und W_n^{eff} :

Die ENDOR-Parameter (30) lassen sich wie folgt diskutieren:

- ▷ Die gemessene T_{2n} -Relaxationszeit, für die aus dem Mikrowellen-Sättigungsverhalten übereinstimmend $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ srad}^{-1}$ erhalten wird, ist in etwa gleich der durch die Spin/Rotations-Wechselwirkung bestimmten Elektronenspin/Gitter-Relaxationszeit $T_{1e} = (2B/\tau_R)^{-1}$.
- ▷ Für das Thianthren-Radikalkation resultiert mit $B = 5 \cdot 10^{-5}$ und $\tau_R = 0,5 \text{ ns}$ die Elektronenspin/Gitter-Relaxationszeit $T_{1e} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, welche mit $T_{1e}^{\text{eff}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ aus dem Mikrowellensättigungsverhalten zufriedenstellend übereinstimmt. Hieraus läßt sich schließen, daß die ENDOR-Linien infolge der Spinrotations-Wechselwirkung durch Elektronenspin/Gitter-Relaxation homogen verbreitert sind.
- ▷ Für das Diphenylsulfid-Radikalkation ergibt sich mit $B = 3,2 \cdot 10^{-5}$ und $\tau_R = 0,2 \text{ ns}$ die Elektronenspin/Gitter-Relaxationszeit $T_{1e} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Die Übereinstimmung von T_{2n} und T_{1e} belegt auch hier die Spinrotations-Wechselwirkung als wesentliche Relaxationsursache.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, der Hermann-Schlosser-Stiftung sowie der BRUKER GmbH gefördert.

M^{\ominus}	$\Delta\nu_o$ (kHz)	T_{2n} ($10^{-6} \text{ srad}^{-1}$)	Ω_n ($10^{-6} \text{ srad}^{-1}$)	W_n^{eff} (10^3 rad s^{-1})
	140	1,3	43,2	46
	90	2,04	57,7	35

(30)

- [1] 80. Mitteilung: H. Bock, P. Hänel und R. Neidlein, *Phosphorus Sulfur* **39**, 235 (1988).
- [2] Teil der Dissertation B. Hierholzer, Universität Frankfurt (1988).
- [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 J. Bargon (ed.): *Computational Methods in Chemistry*, S. 103f. und Lit. zit., Plenum Press, New York (1980).
- [4] Vgl. z.B. 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, B. 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) oder
i) B. Roth, H. Bock und H. Gotthardt, *Phosphorus Sulfur* **22**, 109 (1985).
- [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).
- [8] Vortrag H. Bock, *ACHEMA* 1988, Sektion „Neue Technische Verfahren“; vgl. *Lecture Abstracts, DE-CHEMA* (1988).
- [9] Vgl. z.B. a) H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss und B. Köpke, *Phosphorus Sulfur* **19**, 131 (1984);
b) H. Bock, P. Rittmeyer und U. Stein, *Chem. Ber.* **119**, 3766 (1986) oder
c) H. Bock und P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 419 (1988).
- [10] Vgl. Diss. P. Rittmeyer, Universität Frankfurt (1986).
- [11] Vgl. M. Plato, W. Lubitz und K. Möbius, *J. Phys. Chem.* **85**, 1213 (1981) sowie *Bull. Magn. Reson.* **2**, 39 (1981).
- [12] E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4963.
- [13] D. S. Leniart, A. D. Conner und J. Freed, *J. Chem. Phys.* **63**, 165 (1975).
- [14] Vgl. H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, *Tetrahedron. Lett.* **40**, 3713 (1971) sowie *Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972) und l.c., insbesondere W. E. Forbes und P. D. Sullivan, *Can. J. Chem.* **46**, 317 (1968).
- [15] Vgl. W. F. Forbes, P. D. Sullivan und H. W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2705 (1967).
- [16] P. D. Sullivan und L. J. Norman, *J. Magn. Reson.* **23**, 395 (1976).
- [17] Vgl. H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, „Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution“, S. 108, Verlag Chemie, Weinheim (1988).
- [18] Vgl. auch Diss. U. Stein, Universität Frankfurt (1980).
- [19] G. F. Fraenkel, *J. Phys. Chem.* **71**, 139 (1967).
- [20] F. Asinger, M. Thiel, G. Reschel und K. H. Meinicke, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 145 (1958).
- [21] P. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3618 (1968).
- [22] N. Bun-Hoi, J. Servoin-Sidoine und G. Saint-Ruf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2060 (1971).
- [23] A. H. Weinstein und R. M. Pierson, *J. Org. Chem.* **23**, 554 (1958).
- [24] G. Leandri und A. Tundo, *Ann. Chim.* **44**, 63 (1954).
- [25] J. Freed, *J. Phys. Chem.* **43**, 7 (1965) sowie M. M. Dorio und J. Freed (Herausg.): „Multiple Electron Resonance Spectroscopy“, Plenum Press, New York (1979). Vgl. auch D. S. Leniart, H. D. Conner und J. H. Freed, *J. Chem. Phys.* **63**, 1655 (1975) und Lit. zit.