

Beiträge zur Chemie des Schwefels 100¹

Spektroskopische Untersuchungen von Schwefelradikalen bei tiefen Temperaturen

F. FEHÉR, T. GLADDEN² und D. KURZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 25 b, 1215—1219 [1970]; eingegangen am 5. Juni 1970)

Aryl-, Benzyl- und Alkyl-Schwefelverbindungen wurden bei tiefer Temperatur photolysiert und die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte mit Hilfe von UV-Absorptions- und ESR-Messungen sowie gaschromatographisch identifiziert. Die Existenz freier, zum Teil stabiler Thiylradikale konnte nachgewiesen werden.

Radikal-Reaktionen von Schwefelverbindungen sind vielfach untersucht worden, und verschiedene zusammenfassende Arbeiten sind in den letzten Jahren darüber erschienen^{3, 4}. Während jedoch sehr viele Untersuchungen über die Reaktionsprodukte und deren Bildungsmechanismus gemacht wurden, wurden nur wenige Versuche durchgeführt, um die bei Radikal-Reaktionen auftretenden instabilen Spaltprodukte, die Thiylradikale, nachzuweisen oder zu isolieren.

Die erste erfolgreiche Isolierung eines Schwefel-Radikals gelang LEWIS und LIPKIN durch „Einfangen“ der Radikale in einer Matrix bei tiefen Temperaturen⁵. Sie beobachteten die Bildung neuer Absorptionsbanden im UV-Bereich, wenn man geeignete Verbindungen, darunter auch Schwefelverbindungen, in einem kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmittel einfriert und photolysiert⁶.

LAND und PORTER entwickelten hierfür eine Apparatur, die es auch ermöglichte, quantitative Untersuchungen durchzuführen^{7, 8}. Ferner photolysierten sie den Dampf von Arylschwefelverbindungen

bei niedrigem Druck und erhielten neue, aber wieder schnell verschwindende Absorptionsbanden, die sie auf die Bildung eines neutralen Thiylradikals zurückführten⁹.

Stabile Schwefelradikale wurden durch Röntgenbestrahlung von Cystinderivaten erhalten und ESR-spektroskopisch nachgewiesen^{10, 11}. Durch Oxydationsvorgänge in Lösungsmitteln konnten neben neutralen Radikalbruchstücken¹² auch Schwefelradikalkationen nachgewiesen werden^{13, 14}.

Die Darstellung und Isolierung derartiger Radikale ohne Verwendung einer Matrix erfolgte im Jahre 1960. Man photolysierte den Dampf von Schwefelverbindungen bei niedrigem Druck und kondensierte die erhaltenen Spaltprodukte an einem Kühlfinger. Die Substanzen erwiesen sich als paramagnetisch und zeigten eine Vielfalt an Farben, welche allerdings stark von den Reaktionsbedingungen abhingen^{15—18}.

Die Bildung von gefärbten paramagnetischen Spaltstücken wurde auch bei Bestrahlung von elementarem Schwefel sowie von Schwefelverbindungen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. FEHÉR, Institut f. Anorg. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Str. 47.

¹ 99. Mitt.: F. FEHÉR u. E. KIEWERT, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² T. GLADDEN, Dissertation, Universität Köln 1967.

³ NOYES, HAMMOND u. PITTS, Advances in Photochemistry, Vol. 2, Interscience Publishers, New York.

⁴ U. SCHMIDT, Angew. Chem. 76, 629 [1964].

⁵ G. N. LEWIS u. D. LIPKIN, J. Amer. chem. Soc. 64, 2801 [1942].

⁶ G. N. LEWIS u. J. BIRGELEISEN, J. Amer. chem. Soc. 65, 2424 [1943].

⁷ E. J. LAND, G. PORTER u. E. STRACHAN, Trans. Faraday Soc. 57, 1885 [1961].

⁸ E. J. LAND u. G. PORTER, Trans. Faraday Soc. 59, 2016 [1963].

⁹ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. 51, 1469 [1955].

¹⁰ H. SHIELDS u. W. GORDY, J. physic. Chem. 62, 789 [1958].

¹¹ Y. KURITA u. W. GORDY, J. chem. Physics 34, 282 [1961].

¹² W. G. HODGSON, S. A. BUCKLER u. G. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 85, 543 [1963].

¹³ U. SCHMIDT, K. KABITZKE u. K. MARKAU, Angew. Chem. 72, 708 [1960].

¹⁴ J. M. HIRSHON, D. M. GARDENER u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. chem. Soc. 75, 4115 [1953].

¹⁵ P. J. ZANDSTRA u. J. D. MICHAELSEN, J. chem. Physics 39, 933 [1963].

¹⁶ U. SCHMIDT, A. MÜLLER u. K. MARKAU, Chem. Ber. 97, 405 [1964].

¹⁷ B. MEYER u. E. SCHUMACHER, Helv. chim. Acta 43, 1333 [1960].

¹⁸ H. E. RADFORD u. F. O. RICE, J. chem. Physics 33, 774 [1960].

mit Röntgen-¹⁹, Gamma-²⁰ und Neutronenstrahlen²¹ beobachtet. Es ist möglich, daß die Farbenvielfalt der Produkte auf die Bildung mehrerer Spaltstücke hinweist. Auch Sekundärreaktionen sind nicht auszuschließen.

Aufgrund der verschiedenen und teilweise gegensätzlichen Beobachtungen über die molekulare Zusammensetzung und über die Farbe von Schwefelradikalen schien es uns interessant, die Tieftemperatur-Photolyse weiter zu untersuchen.

Wir beschränkten uns dabei auf Aryl-, Benzyl- und Alkyl-Schwefelverbindungen mit dem Ziel, definierte, stabile Schwefelradikale herzustellen und die daraus entstehenden Produkte zu identifizieren.

Experimentelles

a) Apparatur zur Photolyse und Aufnahme der UV-Spektren

Für die Messungen benutzten wir ein Quarz-Dewar-Gefäß mit planparallelen Fenstern und einer genau eingepaßten Küvette (Abb. 1).

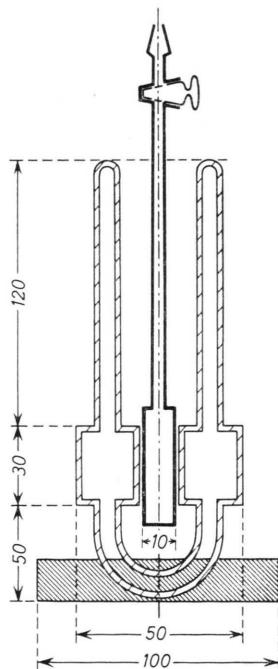


Abb. 1. Dewar-Gefäß mit Küvette.

Der Küvettenraum eines Cary 14-Absorptionsspektrographen wurde so umgebaut, daß nach der Bestrahlung der Proben in der Meßzelle die Spektren der Photo-

lyseprodukte aufgenommen werden konnten. Das Dewar-System wurde dazu um 90° gedreht (Abb. 2).

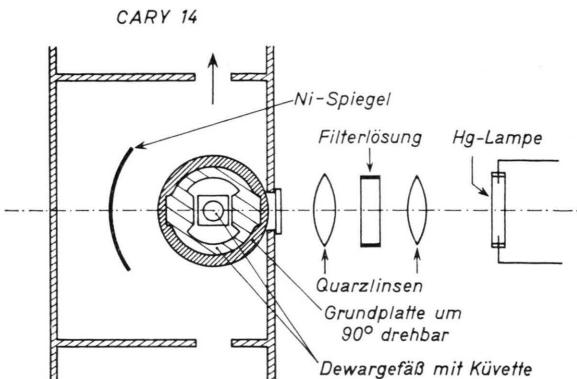


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Tieftemperatur-Photolyse.

Als Bestrahlungslichtquelle diente eine Quecksilber-Hochdruck-Lampe (Osram 80 W). Das ausgestrahlte Licht wurde mit Hilfe zweier Quarzlinsen so auf die Küvette fokussiert, daß diese möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet wurde. Durch ein Filter zwischen den Quarzlinsen erreichten praktisch nur Wellenlängen größer als 2000 Å die Meßzelle. Ein konkaver Nickelspiegel hinter dem Dewar-System bewirkte, daß die Strahlung die Küvette zweimal durchlief.

Die Quarzfenster des Dewar-Gefäßes wurden mit einem schwachen Stickstoffstrom umspült, um ein Beschlagen der Fenster durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Aus demselben Grund mußte auch das Bestrahlungsfenster des Küvettenraumes am Spektrographen mit einer Quarzplatte verschlossen werden.

Die Küvette wurde durch einen Gummistopfen in dem Dewar-Gefäß festgehalten. Eine seitliche Öffnung im Stopfen ermöglichte die Kühlung der Küvette mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff.

Damit keine aufsteigenden Gasblasen des verdampfenden Kühlmittels die Absorptionsmessungen störten, wurde unterhalb des Fensters des Dewar-Gefäßes eine gebogene Kupferplatte angebracht, welche die Gasblasen ableitete.

Während der Messung war der Küvettenraum des Spektrographen verschlossen und das ganze System mit einem schwarzen Tuch abgedeckt, um das Eindringen von Streulicht in die Apparatur zu verhindern.

b) Durchführung der Photolyseversuche

Die Meßvorgänge liefen nun nach folgender Reihenfolge ab: Zunächst wurden die Substanzen in Kohlenwasserstoffgemischen gelöst (10^{-5} bis 10^{-2} M) und in die Küvette gefüllt.

¹⁹ T. HENRIKSEN, J. chem. Physics **37**, 2189 [1962].

²⁰ F. K. TRUBY, C. MACCALLUM u. J. E. HESSE, J. chem. Physics **37**, 2777 [1962].

²¹ J. BUTTET u. A. CHATELAIN, Helv. physica Acta **35**, 503 [1962].

Um eine Oxydation durch den in der Meßzelle verbleibenden Sauerstoff zu vermeiden, spülten wir sie mit Stickstoff oder evakuierten sie kurzzeitig.

Dann kühlten wir mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff und bestimmten die Spektren der Substanzen im sichtbaren und im UV-Bereich.

Nach einer Drehung des Dewar-Systems um 90° wurde nun jeweils 2, 4, 8, 16 oder 32 Min. belichtet. Nach jeder Bestrahlung drehten wir das Dewar-Gefäß in seine ursprüngliche Lage und ermittelten die Spektren der eventuell gebildeten Spaltprodukte.

Durch anschließendes Auftauen sollte erreicht werden, daß aus den Spaltprodukten stabile Endprodukte entstehen, deren Spektren nach abermaligem Abkühlen ebenfalls aufgenommen werden konnten.

c) Lösungsmittelmischungen

Für die Untersuchungen benutzten wir zwei verschiedene Kohlenwasserstoffgemische. Die eine Mischung bestand aus 5 Tln. Äther, 5 Tln. Isopentan und 2 Tln. Äthanol (ÄPA), die andere aus 8 Tln. Neohexan und 3 Tln. N-Pentan (NP).

Beim Abkühlen dieser Mischungen mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff erhält man vier verschiedene Viskositätsgrade, vom festen Glas bis zum zähen Sirup. Die Reihenfolge nach abnehmender Viskosität ist:

ÄPA in N₂ > NP in N₂ > ÄPA in O₂ > NP in O₂.

d) Gaschromatographische Trennung der Photolyseprodukte

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit einer 2 m langen Apiezon-Kolonne in einem F.u.M.-810-Gaschromatographen unter Benutzung eines Flammen-Ionisations-Detektors. Die Temperatur wurde programmiert, und zwar von 70 °C bis 270 °C mit 15 °C pro Min. ansteigend. Als Trägergas diente Helium. Die Menge der eingespritzten Lösung betrug jeweils ein Mikroliter.

Diese Methode hatte den Nachteil, daß manche Tri- und Tetrasulfide thermisch gespalten wurden. Eine isotherme Analyse ergibt jedoch so lange Retentionszeiten, daß eine Identifizierung der Substanzen unmöglich war.

e) ESR-Messungen

Die Versuchsanordnung für ESR-Messungen war praktisch dieselbe wie für die UV-Absorptionsmessungen. Verdünnte Lösungen (10^{-3} M) von Thiophenolen, Benzylmercaptan und einigen Polysulfiden in NP wurden in Quarzröhren von 3 mm Durchmesser und 10 cm Länge gefüllt, mit Sauerstoff gespült, auf -80 °C abgekühlt, zugeschmolzen und in den Resonanzraum eines Varian-X-Band-Spektrographen gebracht.

Keine dieser Proben zeigte vor der Bestrahlung paramagnetische Eigenschaften. Nach dem Belichten bei 77 °K konnten dann Resonanzsignale aufgenommen werden. Die Lage der Signale wurde auf die Standardprobe von 1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl ($g = 2,0036$) bezogen. Die Meßfrequenz lag für alle Untersuchungen bei 9,6 GHz.

Alle Radikale waren bei 77 °K für mindestens 1 Stde. stabil. Nach Erwärmung und erneutem Einfrieren der Proben konnten keine paramagnetischen Eigenchaften mehr festgestellt werden.

Photolyse von Aryl-Schwefelverbindungen

a) p-subst. Thiophenole

Bei der Tieftemperatur-Photolyse beobachteten wir eine Abnahme der charakteristischen Thiophenol-Banden, während im langwelligeren Bereich neue Banden entstehen. In Tab. 1 sind die Absorptionsmaxima der Thiole und die Wellenlängen der neuen Banden, die der Bildung von Thiylradikalen zuzuschreiben sind, angeführt.

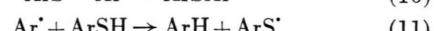
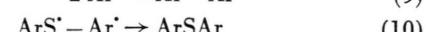
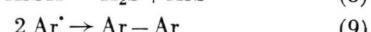
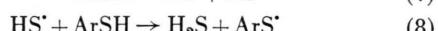
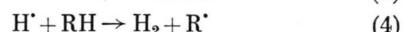
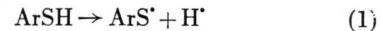
Die Radikalbildung konnte auch durch ESR-Messungen nachgewiesen werden. Die g -Werte $g_{\perp} = 2,003$ und $g_{\parallel} = 2,025$ deuten auf axiale Symmetrie der Radikale.

Beim Auftauen der Proben bildeten sich Wasserstoff und die entsprechenden Disulfide.

<i>p</i> -Substituent	$\lambda[\text{\AA}]$ Thiol-Banden	$\lambda[\text{\AA}]$ Radikal-Banden	$\Delta\lambda$ Radikal
Br-	2465	3800	- 75
Cl-	2450	3815	- 60
H-	2365	3875	0,0
CH ₃ -	2380	3960	+ 85
CH ₃ O-	2375	4180	+ 305
OH-	2345	4380	+ 505
NH ₂ -	2510	4620	+ 745

Tab. 1. Maxima der Thiol- und der dazugehörigen Radikal-Banden. $\Delta\lambda$ ist die Differenz der Radikal-Banden substituierter Thiophenole gegenüber der unsubstituierten Verbindung.

Sobald aber bei Zimmertemperatur photolysiert wurde, entstanden auch Sulfide, Diphenyle, einfach substituierte Benzolderivate und H₂S. Dies deutet auf folgende Reaktionsschritte:



(RH = Lösungsmittel, Ar = Arylgruppe)

Für die große Wasserstoffmenge, die bei der Tieftemperatur-Photolyse gebildet wird, sollten die Reaktionen 2 und 5 verantwortlich sein, während die Produkte, die bei der Zimmertemperatur-Photolyse entstehen, nach den Reaktionen 7 bis 11 gebildet werden.

b) *p*-subst. Arylsulfide

Von den Arylsulfiden zeigte keines die Bildung eines Radikalspektrums. Auch konnten keine Reaktionsprodukte nach dem Auftauen festgestellt werden.

Photolysiert man aber z. B. Diphenylsulfid bei Raumtemperatur, so bilden sich Benzol und Diphenyldisulfid. Merkwürdigerweise konnte kein Thienophenol nachgewiesen werden. Dies spricht für folgenden Reaktionsablauf:



Die Dimerisierung von zwei ArS^\cdot -Radikalen (13) scheint daher gegenüber der Wasserstoff-Abspaltung von Lösungsmittelmolekülen die begünstigtere Reaktion zu sein (15).

c) *p*-subst. Aryldisulfide, -trisulfide und -tetrasulfide

Die Tieftemperatur-Photolyse versagte bei Aryldi- und -polysulfiden, als wir ÄPA in N_2 als Matrix benutzten. Weder die Bildung von Radikalen, noch deren Endprodukte konnten beobachtet werden.

Der Grund für dieses, zunächst unerwartete, Verhalten ist der sogenannte „Käfig-Effekt“ der hochviskosen Matrix. Dieser Effekt verhindert nämlich, daß die Spaltprodukte durch Diffusion weit genug voneinander getrennt werden, um durch die Matrix stabilisiert werden zu können.

Lösungsmittel, die beim Abkühlen ein festes Glas bilden, können daher nur für solche Photoreaktionen benutzt werden, bei denen entweder intramolekulare Umwandlungen stattfinden oder die Abtrennung eines Wasserstoffatoms erfolgt. Dieses ist nämlich klein genug, um in ein festes Glas hineindiffundieren zu können.

Benutzt man dagegen eine Matrix geringerer Viskosität, so kommt es bei längerer Belichtung all-

mählich zur Ausbildung der erwarteten Thiyl-Radikalbanden.

Als Endprodukte der Tiefe- als auch der Raumtemperatur-Photolyse erhielten wir immer die entsprechenden Thiophenole. Bei Tri- und Tetrasulfiden kam es auch zur Abscheidung von elementarem Schwefel.

Die Photolyse von Diphenyldisulfid zeigt gegenüber den anderen Aryldisulfiden ein anomales Verhalten. Photolysiert man in NP bei 77 °K, so entsteht eine breite Absorptionsbande bei 3200 Å, die bei längerem Belichten wächst und nach einiger Zeit einen Gleichgewichtszustand erreicht. Weiteres Belichten führt allmählich zur Bildung der erwarteten Radikal-Bande bei 3875 Å. Keine dieser Banden erhält man, wenn man in einer glasharten oder in einer flüssigen Matrix photolysiert.

Versuche, die neugebildete Substanz zu isolieren, die für die Bande bei 3200 Å verantwortlich ist, schlugen fehl. Jedenfalls ist die gelbe Farbe, die man bei den ersten Photolyseversuchen an Diphenyldisulfid beobachtete auf die Bande bei 3200 Å und nicht, wie früher angenommen, auf das Radikal zurückzuführen. ESR-Messungen von Diphenyltrisulfid und -tetrasulfid führten nach der Photolyse zu den *g*-Werten: 2,003, 2,019, 2,024 und 2,040. Die vier *g*-Werte deuten auf zwei verschiedene Radikale, ein axial-symmetrisches und ein nicht symmetrisches.

Photolyse von Alkyldisulfiden

Die Tieftemperatur-Photolyse aliphatischer Disulfide wurde schon von ROSENGREN²² untersucht. Der Autor konnte keine neuen Banden finden, die auf die Bildung stabiler Radikale deuten. Auch hier ist wieder der „Käfig-Effekt“ der Matrix verantwortlich. Die bevorzugten Reaktionen sind die Mercaptan- und Thioketonbildung. Unsere Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis. So beobachteten wir beim Auftauen der belichteten Proben eine schwache blaue Farbe, die aber schnell wieder verblaßte. Dies ist eine charakteristische Reaktion für die instabilen Thioketone, die beim Erwärmen sehr schnell polymerisieren.

Photolyse von Benzyl-Schwefelverbindungen

Die Photolyse dieser Verbindungen wurde mit dem Ziel durchgeführt, einen Übergang im Verhal-

²² K. J. ROSENGREN, Acta chem. scand. **16**, 1401 [1962].

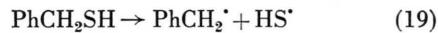
ten der aliphatischen und der aromatischen Schwefelverbindungen zu finden. Fast alle isolierten Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß auch hier die bevorzugte Reaktion die Abspaltung eines Wasserstoffatoms ist, obwohl die C-S- und S-S-Bindungsenergien geringer sind als die S-H- und C-H-Bindungsenergien. Verantwortlich für dieses Verhalten ist wieder das große Diffusionsvermögen der Wasserstoffatom, selbst in einer glasharten Matrix.

a) Benzylmercaptan

Die Photolyse bei 77 °K liefert im Gegensatz zu den Thiophenolen keine neuen Absorptionsbanden. Anscheinend verhindert die Methylengruppe eine Resonanzstabilisierung des freien Elektrons am Schwefel.

Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur konnten größere Mengen Wasserstoff, Toluol, Benzylsulfid, Benzyldisulfid und Spuren von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Diese Beobachtungen lassen auf folgende Reaktionsschritte schließen:



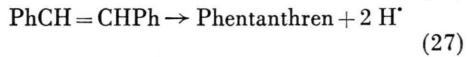
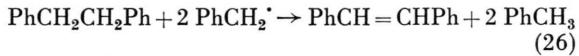
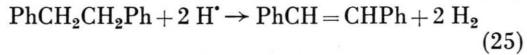
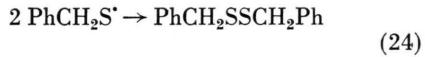
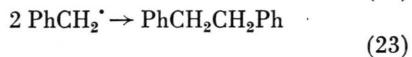
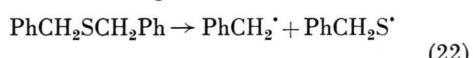
(Ph = Phenylgruppe)

ESR-Messungen lieferten wie bei Thiophenolen die *g*-Werte 2,003 und 2,025, so daß die Entstehung dieser Substanzen über Radikale ablaufen muß, obwohl keine optische Radikalabsorption zu beobachten war.

b) Benzyl-mono-, -di-, -tri- und -tetrasulfid

Im Gegensatz zu den Arylsulfiden unterliegt Benzylsulfid beim Belichten in gefrorenen Lösungsmitteln einer Reihe von Reaktionen. Nach dem Auftauen konnten Wasserstoff, Toluol, Benzylmercaptan, Di-benzyl, Dibenzyl-disulfid, Stilben und Phenanthren nachgewiesen werden.

Aus der Art der Reaktionsprodukte ist zu schließen, daß zu den vorhin beschriebenen sechs Reaktionsstufen noch die folgenden dazukommen:



Die Reaktion 26 sollte bei der Photolyse keine bedeutende Rolle spielen, weil derartig große Bruchstücke wegen des „Käfig-Effektes“ kaum in die Matrix diffundieren können. Die Bildung von Phenanthren ist wahrscheinlich auf Sekundär-Reaktionen von *cis*- und *trans*-Stilben zurückzuführen.

Photolierte Proben von Benzyl-disulfid, -trisulfid und -tetrasulfid lieferten dieselben Reaktionsprodukte wie das Monosulfid.

Bei allen Benzylsulfiden beobachtet man bei der Tieftemperatur-Photolyse die Bildung einer Bande bei 3200 Å. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das Stilben für diese Bande mitverantwortlich ist. Es ist aber auch denkbar, daß Verbindungen, die durch Reaktion von Schwefel mit Stilben entstehen (Derivate des Tetraphenylthiophens), auch bei der Photolyse in geringer Menge gebildet werden. Die Substanzen besitzen Absorptionsbanden bei 3290 Å und 3145 Å und fallen somit in den geforderten Absorptionsbereich²³.

²³ L. FORTINA u. G. MONTAUDO, Ann. Chem. [Roma] **49**, 2047 [1959].