

ARYLSCHWEFELRADIKALE, BENZYLSCHWEFELRADIKAL UND PHENYL-
SELENRADIKAL

Organische Schwefelradikale V ¹

Ulrich Schmidt, Asmus Müller und Klaus Markau
Chemisches Laboratorium der Universität und
Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-
Gesellschaft

Freiburg / Brsg., Deutschland

(Received 22 April 1963)

DURCH Photolyse von Diphenyldisulfid und Abschrecken auf 77° K wurde das Phenylschwefelradikal abgefangen ². Wir haben anschließend mit der gleichen Technik auch substituierte Arylschwefelradikale isoliert, um den Substituenteneinfluß auf die thermische Stabilität dieser Schwefelradikale zu untersuchen. Es zeigte sich, daß eine Dimethylaminogruppe oder ein Phenylkern in p-Stellung die Arylschwefelradikale stabilisiert.

Bei der Bestrahlung von Diisobutyldisulfid und Einsaugen von Cumol unmittelbar hinter der Belichtungsstelle war es uns nicht gelungen, das Isobutylschwefelradikal durch Bildung von Isobutylmercaptan nachzuweisen ³. Überraschenderweise ließ sich jedoch durch Photolyse von Dibenzylidisulfid und Abschrecken das Benzylschwefelradikal isolieren.

Analog wurde auch das Diphenyldiselenid aufgespalten. Das Phenylselenradikal ist thermisch stabiler als das Phenylschwefelradikal. Die auf Grund des Selenisotopes Se⁷⁷ (Kern-

spin 1/2; relative Häufigkeit 7,5%) erwartete Feinstruktur des ESR-Spektrums ließ sich nicht beobachten.

Die ESR-Spektren von I, II, III, V, VIII und IX (vergl. Tab. 1) zeigen einen anisotropen, meist nahezu axialsymmetrischen g-Faktor. Durch Messung auf der oberen bzw. unteren Spitze der Ableitung, statt auf der schlecht definierten Flanke, erhält man für g_{\perp} 2,003 und für g_{\parallel} 2,029.

Tabelle 1
Farbe und Stabilität organischer Schwefel-
und Selenradikale

Radikal	Farbe	Stabilität ⁴
I $C_6H_5S^*$	rot	A
II $p-CH_3O-C_6H_4S^*$	rot	A
III $p-(CH_3)_2N-C_6H_5S^*$	türkisblau ^{5a}	B
IV $p-C_2H_5OOC-C_6H_4-S^*$	rosa	A
V $p-C_6H_5-C_6H_4-S^*$	veilchenblau	B
VI $o-HO-C_6H_4-S^*$	olivgrün ^{5b}	A/B
VII α -Naphthyl- S^*	grün ^{5b}	A/B
VIII $C_6H_5-CH_2-S^*$	dunkelgrün ⁶	A/B
IX $C_6H_5-Se^*$	olivgrün ^{5a}	B

LITERATUR

¹ IV.Mitteilung, Liebigs Ann.Chem. im Druck

² U. Schmidt und A. Müller, Angew.Chem. 75, 299 (1963)

- 3 Dagegen haben C. Walling und R. Rabinowitz (J.Amer.chem. Soc. 81, 1137 (1957)) bei der Bestrahlung einer Lösung von Diisobutyldisulfid in Cumol die Bildung beträchtlicher Mengen Isobutylmercaptans nachgewiesen.
- 4 A: Die charakteristische Radikalfarbe ist bei 155° K innerhalb weniger Minuten völlig verschwunden;
B: Die Färbung ist bei 165° K noch nach 30 Minuten sichtbar.
- 5 Die hier angegebene Farbe des Radikals ist allerdings beeinflusst von der Farbe des überschüssigen Disulfids bzw. Diselenids (Disulfid- bzw. Diselenidfarbe: 5a = gelb; 5b = hellgelb; alle anderen Disulfide sind farblos).
- 6 Die nach dem Auftauen hinterbleibende sehr schwache Verfärbung des Rückstands läßt auf tiefergreifende Zersetzungsreaktionen beim Erwärmen schließen. Bei allen anderen untersuchten Radikalen beobachtet man dagegen nach dem Auftauen die reine Farbe des entsprechenden Disulfids und in jedem Fall Mercaptangeruch.