

TRIALKYLSULFURIO-RADIKALE¹⁾ $R_3\bar{S}^\bullet$ - ÜBER DIE OKTETTERWEITERUNG AM SCHWEFEL DURCH
ANGREIFENDE RADIKALE. - EIN BEITRAG ZUM PROBLEM DER IDENTITÄTSREAKTION

Ulrich Schmidt, August Hochrainer und Alexej Nikiforov

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Austria

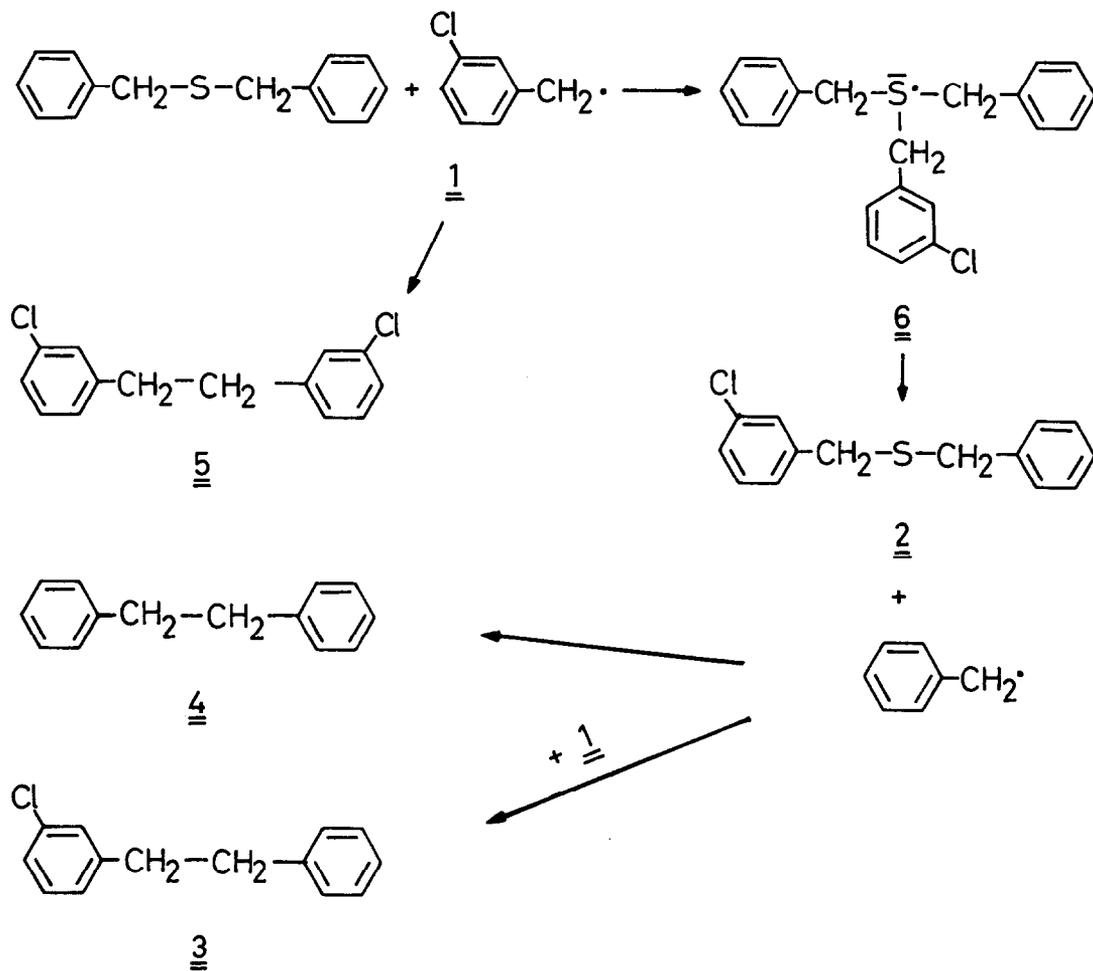
(Received in Germany 27 July 1970; received in UK for publication 10 August 1970)

Als "Identitätsreaktion"²⁾ bezeichnet man den Ersatz eines Substituenten durch ein dem Substituenten identisches Radikal ($R^* = R$):



Im Zusammenhang mit Untersuchungen über (Nonett-) Trialkylsulfurio-Radikale $R_3\bar{S}^\bullet$ haben wir die Reaktion von Dibenzylsulfid mit m-Chlorbenzylradikalen (1) (hergestellt durch thermische oder photochemische Zersetzung von ω, ω' -Azo-m-chlortoluol³⁾) untersucht. Dabei wurden durch GC-MS folgende Substanzen bestimmt: Benzyl-m-chlorbenzylsulfid (2), 1-m-Chlorphenyl-2-phenyläthan (3), Diphenyläthan (4), sowie 1,2-Bis-m-chlorphenyläthan (5) (die Mengenverhältnisse $\underline{2} : \underline{3} : \underline{4} : \underline{5}$ betragen etwa 6 : 4 : 1 : 35). Dieser Befund läßt sich zwanglos mit einem Reaktionsablauf über ein Nonettradikal (6) deuten. Unter Berücksichtigung des Käfigeffektes und der Konzentration der Rekombinationsprodukte läßt sich abschätzen, daß mindestens ein Viertel aller freien Benzylradikale sich an den überschüssigen Thioäther primär zu (6) addieren.

Eine einfache "Verdrängungsreaktion" unter primärer Bildung von Benzylschwefelradikalen wird durch den Nachweis von (4) ausgeschaltet. Die "Identitätsreaktion" wurde durch den Nachweis des unsymmetrischen Thioäthers (2) bewiesen, der auch unter den Produkten der analogen Reaktion von Benzylradikalen mit Bis-m-chlorbenzylsulfid gefunden wurde. Für den Reaktionsablauf über das Trialkylsulfurio-Radikal (6) spricht weiterhin der Befund, daß ein analoger Substituentenaustausch am Sauerstoff (Dibenzyläther und m-Chlorbenzylradikale) nicht stattfindet, da der Sauerstoff zur Oktetaufweitung nicht befähigt ist.



1) Nach einer Nomenklaturempfehlung der Chemical Abstracts.

2) E. L. Eliel, Phil H. Wilken, F. T. Fang und S. H. Wilen, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3303 (1958);
D. L. Brydon und J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc. (C)*, 819 (1968); J. M. Tedder, *Quarterly Rev.* **14**, 336 (1960).

3) A. F. Bickel und W. A. Waters, *Rec. Trav. Chim.* **69**, 312 (1950)

R. L. Huang, H. H. Lee und M. S. Malhotra, *J. Chem. Soc.* 5951 (1964).