

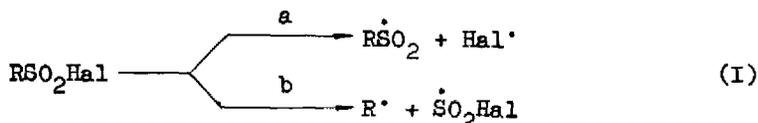
ESR-UNTERSUCHUNG DER HOMOLYTISCHEN ZERSETZUNG VON SULPHONYLHALOGENIDEN

I.I. Kandror<sup>✉</sup>, R.G. Gasanov, R.Kh. Freidlina

Institut für Elementoorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften,  
Vavilov Str. 28, Moskau, UdSSR

(Received in Germany 30 January 1976; received in UK for publication 23 February 1976)

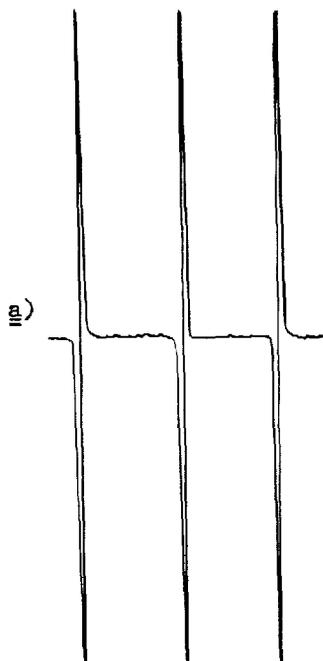
Es ist bekannt, dass Sulphonylhalogenide sich bei hoher Temperatur oder UV-  
Bestrahlung nach einem radikalischen Mechanismus zersetzen <sup>1)</sup>. Die erste Stufe  
der Zersetzung wird in der Regel durch Schema I,a beschrieben, wenn auch die  
Homolyse der C-S-Bindung (Schema I,b) nicht ausgeschlossen werden kann <sup>2)</sup>:



In dieser Arbeit untersuchen wir mit der ESR-Methode Radikale, die sich bei  
der Zersetzung von PhSO<sub>2</sub>Cl, PhSO<sub>2</sub>F, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>ClF bilden. Zur Identifika-  
tion bestimmter Radikale in einem Gemisch mit anderen Radikalen benutzten wir  
die Selektivität verschiedener Radikalfänger (spin traps), wie es von uns in  
einer früheren Arbeit <sup>3)</sup> vorgeschlagen wurde. Für die eindeutige Zuordnung der  
Signale zu bestimmten Spin-Addukten verwendeten wir ausserdem verschiedene un-  
abhängige Generierungsmethoden und die unterschiedliche Stabilität dieser Ad-  
dukte. Als Radikalfänger dienten 2-Methyl-2-nitrosopropan (NtB) und Phenyl-  
tert.-butylnitron (PBN). Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.  
Spin-Addukte der Radikale  $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{Ph}$  und  $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{Hal}$  mit NtB geben offenbar nur aus einem  
Triplet (1:1:1) bestehende ESR-Spektren. Deshalb ist eine Unterscheidung nur  
nach dem  $a_N$ -Wert möglich.

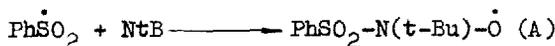
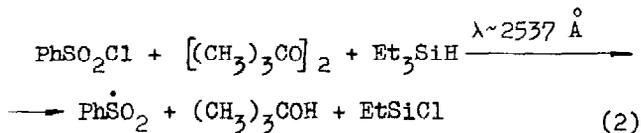
In Abb. a ist das bei der UV-Bestrahlung der benzolischen Lösung von PhSO<sub>2</sub>Cl  
in Anwesenheit von NtB erhaltene ESR-Spektrum dargestellt. Abb. b zeigt das  
Spektrum derselben Lösung, das aber 2 Minuten nach dem Ende der UV-Bestrahlung

aufgenommen wurde. Es ist ersichtlich, dass Abb. a ein Triplett (1:1:1) mit  $a_N = 12,0$  G darstellt. Sofort nach dem Ende der Bestrahlung (Abb. b) wurde dagegen ein Triplett mit wesentlich kleinerer Intensität und  $a_N = 11,7$  G erhalten. Während weiterer 30 Minuten änderte sich die Intensität nicht mehr.



Abb; ESR-Spektrum der benzolischen Lösung von  $\text{PhSO}_2\text{Cl}$ : a) bei der UV-Bestrahlung, b) 2 Min. nach dem Ende der Bestrahlung

Das Spektrum in Abb. a ist also das Resultat der Überlagerung der Triplette zweier verschiedener Nitroxyle mit ähnlichen  $a_N$ -Werten. Eines dieser Nitroxyle ist zweifellos das Addukt des  $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{Ph}$ -Radikals mit NtB. Dieses wird einerseits durch die Übereinstimmung des erhaltenen  $a_N$ -Wertes mit den Literaturangaben<sup>4), 5)</sup> für die Nitroxyle  $\text{RSO}_2\text{-N(R)-}\dot{\text{O}}$  und andererseits auch durch die unabhängige Generierung von  $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{Ph}$ -Radikalen und deren nachfolgender Fixierung mit NtB (Schema 2) bestätigt (s. auch Tabelle, No.2)



Das Spektrum des nach dem Schema 2 erhaltenen Spin-Adduktes stellt ein Triplett mit  $a_N=12,2$  G dar<sup>6)</sup>, welches 2 Minuten nach der Bestrahlung völlig verschwindet. Man kann also behaupten, dass das bei der UV-Bestrahlung von  $\text{PhSO}_2\text{Cl}$  in Anwesenheit von NtB beobachtete Triplett mit  $a_N = 12,0$  G dem Radikal A entspricht.

Das Triplett in Abb. b ordneten wir dem Nitroxyl  $\text{ClSO}_2\text{-N(t-Bu)-}\dot{\text{O}}$  (B), d.h. dem Spin-Addukt von  $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{Cl}$  mit NtB zu. Zur Bestätigung dieser Zuordnung wurde das Nitroxyl B ebenfalls auf einem anderen unabhängigen Weg, und zwar durch die photochemische Zersetzung von

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Anwesenheit von NtB erhalten (No.8). Das so erhaltene Spektrum stellt tatsächlich ein Triplett mit  $a_N = 11,6$  G dar, dessen Intensität während 30 Minuten nach Ende der Bestrahlung konstant blieb. Die Bildung des  $\dot{\text{SO}}_2\text{Cl}$ -Radikals bei der Photolyse von  $\text{PhSO}_2\text{Cl}$  zeigt, dass dessen Zerfall sowohl nach dem Schema I,a als auch nach dem Schema I,b abläuft. Mit NtB gelang es zwar nicht, die  $\text{Ph}^{\cdot}$ -Radikale zu identifizieren, die sich auch gemäss Schema I,a bilden sollen. Wohl aber gelang uns die Identifizierung mit PBN. Dabei wurde ein ESR-Spektrum beobachtet, dessen HFS (No.4) mit der des Spin-Adduktes von  $\text{Ph}^{\cdot}$ -Radikal übereinstimmt<sup>7)</sup>.

Tabelle

HFS-Konstanten der ESR-Spektren von Spin-Addukten (im Benzol bei 20°C)

No.	Ausgangssubstanz	Identifiziertes Radikal	Radikalfänger	$a_N$ (G)	$a_H$ (G)	Generierungsmethode
1	$\text{PhSO}_2\text{Cl}$	$\text{PhSO}_2$	NtB	12,0	-	UV <sup>36</sup>
2	"	$\text{PhSO}_2$	NtB	12,2	-	$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{DTBP}^{\text{36}}$ + $\lambda^{\text{36}}$
3	"	$\text{ClSO}_2$	NtB	11,7	-	UV
4	"	Ph	PBN	13,6	2,1	UV
5	$\text{PhSO}_2\text{F}$	$\text{PhSO}_2$	NtB	12,2	-	$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{DTBP} + \lambda$
6	"	$\text{FSO}_2$	NtB	12,4	-	UV
7	"	Ph	PBN	13,6	2,1	UV
8	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\text{ClSO}_2$	NtB	11,6	-	UV
9	"	Cl	PBN	12,1	0,8 <sup>36</sup>	UV
10	$\text{SO}_2\text{ClF}$	$\text{FSO}_2$	NtB	12,6	-	UV

<sup>36</sup>Bestrahlung mit einer 500 W - Hg-Hochdrucklampe; <sup>36</sup>Di-tert.-Butylperoxid; <sup>36</sup> $\lambda \sim 2537$  Å; <sup>36</sup> $a_{\text{Cl}}^{37} = 6,0$  G, <sup>36</sup> $a_{\text{Cl}}^{35} = 4,9$  G.

Mit NtB als Radikalfänger erhielten wir bei der Photolyse von  $\text{PhSO}_2\text{F}$  das aus einem Triplett mit  $a_N = 12,4$  G bestehende Spektrum, dessen Intensität während 30 Minuten nach der UV-Bestrahlung unverändert blieb (No.6). Dies erlaubte uns aufgrund der obenangeführten Angaben, das erhaltene Spektrum dem Spin-Addukt des  $\dot{\text{SO}}_2\text{F}$ -Radikals mit NtB zuzuordnen. Bei der Bestrahlung von  $\text{PhSO}_2\text{F}$  in Anwe-

senheit von PBN wurde das Spektrum beobachtet, das dem Addukt des Ph<sup>•</sup>-Radikals mit PBN entspricht (No.7). PhSO<sub>2</sub>F zersetzt sich also bei der UV-Bestrahlung im Unterschied zu PhSO<sub>2</sub>Cl nur nach dem Schema I, b. Die Bildung von  $\dot{S}O_2Ph$ -Radikalen (in der Form des schon erwähnten relativ wenig stabilen Nitroxyls B) aus PhSO<sub>2</sub>F konnte nur bei der Abspaltung von F mit Et<sub>3</sub>Si<sup>•</sup>-Radikalen beobachtet werden (No.5).

Erwähnenswert ist, dass bei der Photolyse von SO<sub>2</sub>ClF mit NtB die Bildung von  $\dot{S}O_2F$ - nicht aber  $\dot{S}O_2Cl$ -Radikalen gezeigt wurde<sup>8)</sup>.

Wie schon erwähnt, wurden bei der Photolyse von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Anwesenheit von NtB die  $\dot{S}O_2Cl$ -Radikale fixiert. Wie bekannt ist<sup>9)</sup> vermag jedoch NtB Cl<sup>•</sup>-Radikale nicht zu fixieren. Mit PBN gelang es uns aber, das früher in<sup>10)</sup> beschriebene Spektrum zu beobachten, das dem Spin-Addukt des Cl-Atoms mit PBN zuzuordnen ist.

Es gelang uns also unter Ausnutzung der Selektivität der Radikalfänger und der unterschiedlichen Stabilität der entstehenden Spin-Addukte zu zeigen, dass die Photolyse von PhSO<sub>2</sub>Cl sowohl über die C-S- als auch über die S-Cl-Bindung verläuft. Im Unterschied dazu verläuft die Photolyse von PhSO<sub>2</sub>F nur über die C-S-Bindung. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zersetzt sich also bei der UV-Bestrahlung in  $\dot{S}O_2Cl$  und Cl<sup>•</sup> und SO<sub>2</sub>ClF in  $\dot{S}O_2F$  und Cl<sup>•</sup>.

- 1) R.T. van Aller, R.B. Scott, E.L. Brockelbank, J. Org. Chem., 31, 2357(1966).
- 2) H.F. Herbrandson, W.S. Kelly, J. Veranel, J. Am. Chem. Soc., 80, 3301(1958).
- 3) R.G. Gasanov, I.I. Kandrор, R.Kh. Freidlina, Tetrahedron Lett., 1485 (1975).
- 4) C. Lagercrantz, J. Phys. Chem., 75, 3466 (1971).
- 5) M. Kobayashi, E. Akiyama, H. Minato, N. Kito, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1504 (1974).
- 6) Der kleine Unterschied (~0,2 G) in diesem Spektrum zu a<sub>N</sub> in dem in Abb. a ist offensichtlich ein Lösungsmittelleffekt (s. Tabelle).
- 7) E.G. Janzen, B.J. Blackburn, J. Am. Chem. Soc., 91, 4481 (1969).
- 8) Im Spektrum gibt es ausser dem genannten Triplett mit a<sub>N</sub>=12,6 G auch ein nicht identifiziertes Signal mit a<sub>N</sub>=7,2 und a<sub>X</sub>=1,3 G.
- 9) E.G. Janzen, Accounts Chem. Res. 4, 31 (1971).
- 10) E.G. Janzen, B.R. Knauer, L.T. Williams, W.B. Harrison, J. Phys. Chem., 74, 3025 (1970).