

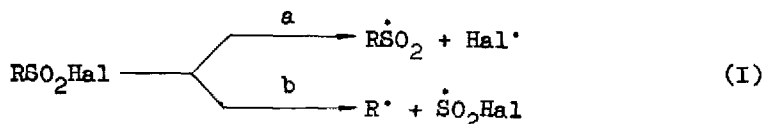
ESR-UNTERSUCHUNG DER HOMOLYTISCHEN ZERSETZUNG VON SULPHONYLHALOGENIDEN

I.I. Kandror[✉], 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)

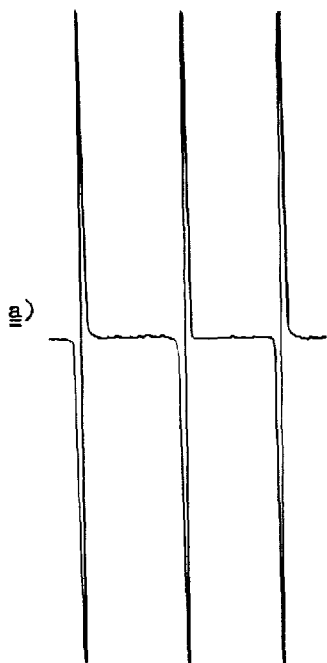
Es ist bekannt, dass Sulphonylhalogenide sich bei hoher Temperatur oder UV-
Bestrahlung nach einem radikalischen Mechanismus zersetzen ¹⁾. Die erste Stufe
der Zersetzung wird in der Regel durch Schema I, a beschrieben, wenn auch die
Homolyse der C-S-Bindung (Schema I, b) nicht ausgeschlossen werden kann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



In dieser Arbeit untersuchen wir mit der ESR-Methode Radikale, die sich bei
der Zersetzung von PhSO_2Cl , PhSO_2F , SO_2Cl_2 und SO_2ClF 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 ³⁾ 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.

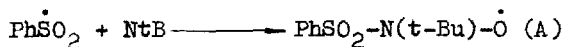
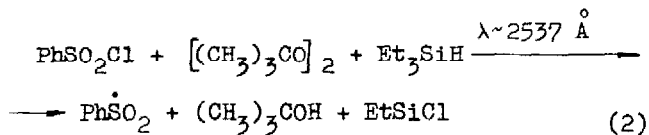
In Abb. a ist das bei der UV-Bestrahlung der benzolischen Lösung von PhSO_2Cl
in Anwesenheit von NtB erhaltene ESR-Spektrum dargestellt. Abb. b zeigt das
Spektrum derselben Lösung, das aber 2 Minuten nach dem Ende der UV-Bestrahlung

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 PhSO_2Cl : 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^{4), 5)} 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 dar⁶⁾, welches 2 Minuten nach der Bestrahlung völlig verschwindet. Man kann also behaupten, dass das bei der UV-Bestrahlung von PhSO_2Cl 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

SO_2Cl_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 $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{Cl}$ -Radikals bei der Photolyse von PhSO_2Cl 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 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 Ph^{\cdot} -Radikal übereinstimmt⁷⁾.

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	PhSO_2Cl	PhSO_2	NtB	12,0	-	UV ³⁶
2	"	PhSO_2	NtB	12,2	-	$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{DTBP}^{\text{36}}$ + λ^{36}
3	"	ClSO_2	NtB	11,7	-	UV
4	"	Ph	PBN	13,6	2,1	UV
5	PhSO_2F	PhSO_2	NtB	12,2	-	$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{DTBP} + \lambda$
6	"	FSO_2	NtB	12,4	-	UV
7	"	Ph	PBN	13,6	2,1	UV
8	SO_2Cl_2	ClSO_2	NtB	11,6	-	UV
9	"	Cl	PBN	12,1	0,8 ³⁶	UV
10	SO_2ClF	FSO_2	NtB	12,6	-	UV

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

Mit NtB als Radikalfänger erhielten wir bei der Photolyse von PhSO_2F 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 $\dot{\text{S}}\text{O}_2\text{F}$ -Radikals mit NtB zuzuordnen. Bei der Bestrahlung von PhSO_2F in Anwe-

senheit von PBN wurde das Spektrum beobachtet, das dem Addukt des Ph[•]-Radikals mit PBN entspricht (No.7). PhSO₂F zersetzt sich also bei der UV-Bestrahlung im Unterschied zu PhSO₂Cl 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 PhSO₂F konnte nur bei der Abspaltung von F mit Et₃Si[•]-Radikalen beobachtet werden (No.5).

Erwähnenswert ist, dass bei der Photolyse von SO₂ClF mit NtB die Bildung von $\dot{S}O_2F$ - nicht aber $\dot{S}O_2Cl$ -Radikalen gezeigt wurde⁸⁾.

Wie schon erwähnt, wurden bei der Photolyse von SO₂Cl₂ in Anwesenheit von NtB die $\dot{S}O_2Cl$ -Radikale fixiert. Wie bekannt ist⁹⁾ vermag jedoch NtB Cl[•]-Radikale nicht zu fixieren. Mit PBN gelang es uns aber, das früher in ¹⁰⁾ 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 PhSO₂Cl sowohl über die C-S- als auch über die S-Cl-Bindung verläuft. Im Unterschied dazu verläuft die Photolyse von PhSO₂F nur über die C-S-Bindung. SO₂Cl₂ zersetzt sich also bei der UV-Bestrahlung in $\dot{S}O_2Cl$ und Cl[•] und SO₂ClF in $\dot{S}O_2F$ und Cl[•].

- 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_N 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_N=12,6 G auch ein nicht identifiziertes Signal mit a_N=7,2 und a_X=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).