

# Das Iminyl-Radikal $O_2SN^{**}$

Xiaoqing Zeng,\* Helmut Beckers\* und Helge Willner

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Sulfonylazide ( $RSO_2N_3$ ) sind nützliche Reagentien für Diazo-<sup>[1]</sup> und Azid-Übertragungen.<sup>[2]</sup> Auch die photolytische und thermische Abspaltung von  $N_2$  aus diesen Aziden wurde intensiv untersucht.<sup>[3]</sup> Obwohl der thermische Weg allgemein für die In-situ-Erzeugung von Sulfonylnitrenen ( $RSO_2N$ ) genutzt wird, treten bei beiden Routen Nebenprodukte auf, welche sich z.B. von  $SO_2 + RN$ , oder von Produkten einer Pseudo-Curtius-Umlagerung zum  $RN=SO_2$  ableiten.<sup>[3,4]</sup>

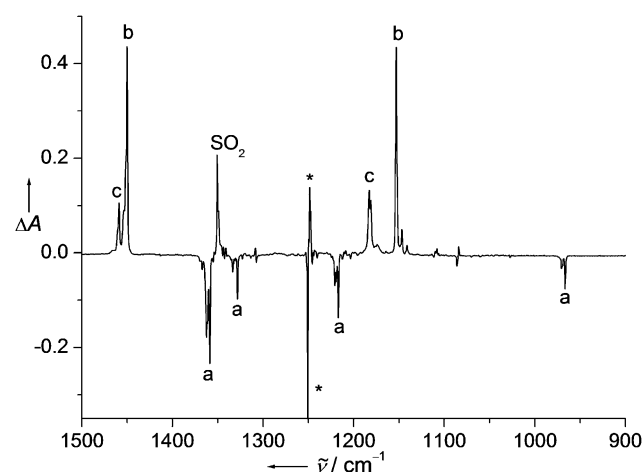
Kürzlich wurde gezeigt, dass zunächst gebildete reaktive Singulett-Sulfonylnitrene sich schnell über einen effizienten Intersystem-Crossing(ISC)-Mechanismus in die energieärmeren Triplett-Nitrene von mäßiger Reaktivität umwandeln.<sup>[4]</sup> So wurde bei der Blitzpyrolyse (ca. 800 °C) von  $FSO_2N_3$  thermisch beständiges Triplett- $FSO_2N$  in Ausbeuten von bis zu 66 % erhalten.<sup>[5]</sup> Dabei traten nur Spuren an  $SO_2$  und  $FSO_2$  als Nebenprodukte auf, während die Lebensdauer von Triplett- $FSO_2N$  in der Gasphase durch seine konzentrationsabhängige Dimerisierung bestimmt wird.<sup>[5]</sup> Triplett-Nitrene, gebildet durch Blitzpyrolyse von ausgewählten Aziden, ermöglichten den erstmaligen Zugang zu präparativ anspruchsvollen Molekülen wie  $OCN-NCO$ ,<sup>[6]</sup> *cyclo*- $N_2CO$ ,<sup>[7]</sup>  $OPN/ONP$ ,<sup>[8]</sup>  $SPN/SNP/cyclo-PSN$ <sup>[9]</sup> und dem  $FSO_2$ -Radikal.<sup>[5]</sup>

Hier erweitern wir unsere Studien durch die Vakuum-Blitzpyrolyse der einfachen Alkylsulfonylazide  $CF_3SO_2N_3$  und  $CH_3SO_2N_3$  und berichten über den Nachweis und die Photochemie des neuen Sulfonyliminyl-Radikals  $O_2SN$ .

Vakuum-Blitzpyrolysen von  $CF_3SO_2N_3$ , hoch verdünnt in Argon (1:500), erfolgten, indem das Gasgemisch ein heißes Quarzrohr durchströmte (ca. 800 °C, Innendurchmesser 1.0 mm, Länge 30 mm) und das Reaktionsgemisch anschließend auf dem kalten Matrixträger (16 K) im Hochvakuum ausgefroren wurde (Details siehe Hintergrundinformationen). Das IR-Spektrum der Matrix zeigte weitgehende Zersetzung des Azids (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Zusätzlich zu den bekannten IR-Banden von  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CF_3$  und  $C_2F_6$  gibt es eine Anzahl neuer IR-Banden mit

deutlichen  $^{15}N$ -Isotopenverschiebungen bei Verwendung einer Mischung aus  $CF_3SO_2^{15}N_aNN$  und  $CF_3SO_2NN^{15}N_r$  (1:1). Zur Unterscheidung der verschiedenen Spezies in der Matrix wurde diese mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 360$  nm einer Hg-Dampflampe sowie mit  $\lambda = 365$  nm einer LED-Leuchte bestrahlt. Beides baute effizient denselben Satz der neu gebildeten Banden ab. Das IR-Differenz-Spektrum aus dem ersten Experiment ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Basierend auf dem gleichen Photolyseverhalten lassen sich vier IR-Banden bei 1358.6, 1328.3, 1216.9 und 966.9  $cm^{-1}$  im mittleren IR-Bereich (Abbildung 1, a) der gleichen Spezies a zuordnen. Ihr IR-Spektrum wurde vervollständigt durch Messung von drei zusätzlichen Banden im Fern-IR-Spektrum (Abbildung 2) bei 474.5, 413.2 und 367.6  $cm^{-1}$ . Jede dieser Banden zeigt einen Satelliten infolge verschiedener Matrixlagen, und zusätzlich zum vollständigen Satz von  $^{14/15}N$ -Isotopenverschiebungen konnten Banden des  $^{34}S$ -Isotopologen in natürlicher Häufigkeit beobachtet werden. Die experimentellen Schwingungsfrequenzen werden in Tabelle 1 mit den Daten aus DFT-B3LYP/6-311 + G(3df)-Rechnungen für das planare  $O_2SN$ -Radikal ( $C_{2v}$ ) verglichen. Mit Ausnahme der Bande bei 1328.3  $cm^{-1}$  ist die Übereinstimmung sehr gut. Diese Bande ist der Kombination 966.9 ( $a_1$ ) + 367.6 ( $b_2$ ) = 1334.5  $cm^{-1}$  ( $b_2$ ) zuzuordnen, die Intensität durch Fermi-Resonanz mit der starken Grundschiwingung bei 1358.6  $cm^{-1}$  ( $b_2$ ) gewinnt. Neben den sechs Grundschiwingungen wurden zwei Kombinationen und zwei Obertöne von  $O_2SN$  beobachtet und zugeordnet.



**Abbildung 1.** IR-spektroskopische Änderungen im Bereich 1500–900  $cm^{-1}$  nach der Photolyse ( $\lambda > 360$  nm) der in einer Ar-Matrix isolierten (16 K) Pyrolyseprodukte von  $CF_3SO_2N_3$ . Banden von  $O_2SN$  (a) nehmen ab, und Banden von  $SO_2$ , *syn*- (b) und *anti*-OSNO (c) erscheinen. Signale des  $CF_3$ -Radikals (mit Sternchen gekennzeichnet) treten im Differenzspektrum aufgrund von durch Photolyse veränderten Matrixlagen auf.

[\*] Prof. Dr. X.-Q. Zeng  
College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science  
Soochow University, 215123 Suzhou (China)  
E-Mail: xqzeng@suda.edu.cn

Dr. H. Beckers, Prof. Dr. H. Willner  
FB C-Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal  
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)  
E-Mail: beckers@uni-wuppertal.de

[\*\*] Diese Arbeit und ein Forschungsaufenthalt von X.-Q.Z. in Wuppertal wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert (WI 663/26-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302968> zu finden.

**Tabelle 1:** Beobachtete und berechnete IR-Frequenzen  $\nu$ , Isotopenverschiebungen  $\Delta\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Bandenzuordnungen für das  $\text{O}_2\text{SN}$ -Radikal ( $^2\text{B}_2$ ,  $\text{C}_{2v}$ ).

$\nu$				$\Delta\nu$ ( $^{14/15}\text{N}$ )	$\Delta\nu$ ( $^{32/34}\text{S}$ )	Mode
exp. (Ar) <sup>[a]</sup>	ber. <sup>[b]</sup>	exp.	ber.	exp.	ber.	$\nu_i$ <sup>[c]</sup>
2700.8 (1)		< 0.5				$2\nu_5$
2561.0 (1)		8.6				$\nu_1 + \nu_5$
2424.5 (2)		13.0				$2\nu_1$
1358.6 (100)	1336 (156)	1.7	0.1	16.5	17.4	$\nu_5, \nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1328.3 (18)		21.9				$\nu_3 + \nu_6$
1216.9 (37)	1201 (46)	6.5	6.4	13.5	14.0	$\nu_1, \nu_5(\text{SO}_2)$
966.9 (15)	954 (9)	17.8	19.2	1.2	1.1	$\nu_2, \nu(\text{SN})$
474.5 (26)	462 (19)	1.4	1.5	2.4	2.5	$\nu_3, \delta(\text{SO}_2)$
413.2 (38)	414 (20)	1.8	1.9	7.1	7.5	$\nu_4, \delta_{\text{o.o.p.}}$
367.6 (22)	358 (20)	6.0	6.0	1.8	1.8	$\nu_6, \delta(\text{OSN})$

[a] Bandenlage der intensivsten Matrixlagen in festem Argon bei 16 K und relative Intensitäten (in Klammern), ermittelt über die Summe der Flächenintegrale aller Matrixlagen. [b] Harmonische Frequenzen, berechnet auf dem DFT-B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau und skaliert mit dem Faktor von 0.9679. Berechnete IR-Intensitäten [ $\text{km mol}^{-1}$ ] in Klammern. [c] Nummerierung der Banden  $\nu_i$  ( $i=1-6$ ) entsprechend ihrer Symmetrie (a:  $i=1-3$ , b: 4, b<sub>2</sub>: 5 und 6) und Frequenz.

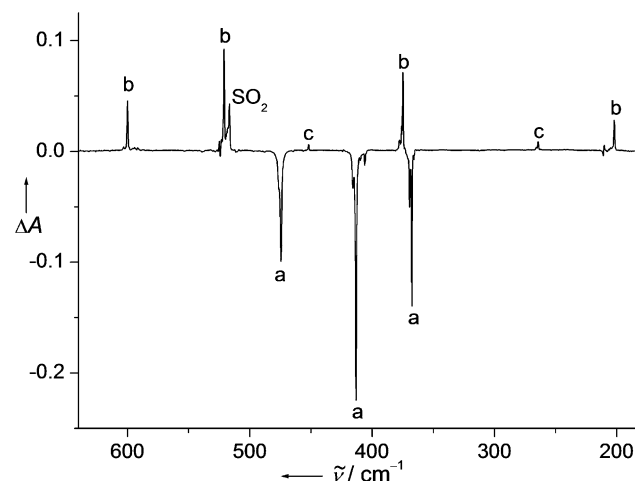
Die Zuordnung der IR-Banden von  $\text{O}_2\text{SN}$  ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die beiden stärksten Banden bei 1358.6 und 1216.9  $\text{cm}^{-1}$  sind den antisymmetrischen ( $\nu_5$ ) und symmetrischen ( $\nu_1$ ) Streckschwingungen der  $\text{SO}_2$ -Gruppe zugeschrieben, und die Zuordnung der SN-Streckschwingung ( $\nu_2$ ) zu der Bande bei 966.9  $\text{cm}^{-1}$  wird gestützt durch eine große  $^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebung von 17.8  $\text{cm}^{-1}$ . Die signifikante  $^{34}\text{S}$ -Isotopenverschiebung der Bande bei 413.2  $\text{cm}^{-1}$  ist im Einklang mit einer „aus-der-Ebene“-Schwingung  $\nu_4$  eines planaren Radikals. Die Bande bei 474.5  $\text{cm}^{-1}$  ist demzufolge der  $\text{SO}_2$ -Deformation ( $\nu_3$ ) zuzuordnen. Diese tritt, bedingt durch Schwingungskopplung mit der SN-Schwingung, bei niedrigerer Wellenzahl als die vom freien  $\text{SO}_2$  auf (516.7  $\text{cm}^{-1}$ , Ar-Matrix). Die tiefste Schwingung bei 367.6  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der OSN-Deformation  $\nu_6$ .

Wir konnten feststellen, dass das  $\text{O}_2\text{SN}$ -Radikal auch bei der Pyrolyse von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  entsteht (Abbildung S2). Hierbei bildeten sich jedoch vornehmlich  $\text{SO}_2$  und  $\text{CH}_2\text{NH}$ , und die Ausbeute an  $\text{O}_2\text{SN}$  war deutlich geringer als bei der Pyrolyse von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ .

Die IR-Spektren der Photolyseprodukte von  $\text{O}_2\text{SN}$  sind leicht zugänglich. Spuren an  $\text{SO}_2$ , die sich während der UV-Bestrahlung ( $\lambda > 360$  nm) von in der Ar-Matrix isoliertem  $\text{O}_2\text{SN}$  bilden (Abbildung 1), weisen auf die Abspaltung von Stickstoffatomen hin. Neben den bekannten Banden von  $\text{SO}_2$  traten zwei starke Banden bei 1450.3 und 1152.9  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 1, b) sowie zwei schwächere bei 1459.2 und 1182.9  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 1, c) auf. Deren Lagen stimmen gut mit denen der kürzlich berichteten NO- und SO-Streckschwingungsfrequenzen von in Ar-Matrix isoliertem *syn*-OSNO (1450.8 und 1154.9  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. *anti*-OSNO (1456.0 und 1181.2  $\text{cm}^{-1}$ ) überein.<sup>[10]</sup> Die großen  $^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen der NO-Streckschwingungen (*syn* 24.9  $\text{cm}^{-1}$ , *anti* 24.8  $\text{cm}^{-1}$ ) stützen diese Zuordnung, während die SO-Streckschwingungen weit geringer von  $^{15}\text{N}$ -Isotopen substitution beeinflusst werden (Abbildung S3).

Die acyclischen OSNO-Isomere bildeten sich in einer früheren Arbeit in geringen Ausbeuten bei der Laser-Photolyse (248 nm) von Matrices, die OCS und  $\text{NO}_2$  enthielten.<sup>[10]</sup> Lediglich die stärksten IR-Banden dieser Moleküle konnten nachgewiesen werden, und die Wechselwirkung der OSNO-Radikale mit dem gleichzeitig im Matrix-Käfig gebildeten CO führt wahrscheinlich zu den Abweichungen zwischen den berichteten und den von uns beobachteten Bandenlagen. IR-Strahlung der Globar-Quelle führte zur Umlagerung von *anti*-OSNO in das stabilere *syn*-Isomer.<sup>[10]</sup> Wir beobachteten diese Umlagerung ebenfalls unter Bestrahlung mit dem Licht einer 365 nm LED.

Die effiziente Photoisomerisierung von  $\text{O}_2\text{SN}$  ( $\text{C}_{2v}$ ) in die acyclischen OSNO-Radikale ( $\text{C}_s$ ) ermöglichte eine vollständige Analyse ihrer IR-Spektren (Abbildung 2). Deren Schwingungsdaten sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Vom *syn*-Isomer wurden eine schwache SN-Valenzbande ( $\nu_3$ ) bei 600.2  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 2, b) sowie drei weitere Deformationen im Fern-IR gefunden. Aufgrund der geringeren Bildung des weniger stabilen *anti*-Konformers konnte



**Abbildung 2:** IR-spektroskopische Änderungen im fernen IR-Bereich 640–180  $\text{cm}^{-1}$  nach der Photolyse ( $\lambda > 360$  nm) der in einer Ar-Matrix isolierten (16 K) Pyrolyseprodukte von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ . Banden von  $\text{O}_2\text{SN}$  (a) nehmen ab, und Banden von  $\text{SO}_2$ , *syn*- (b) und *anti*-OSNO (c) erscheinen.

**Tabelle 2:** Beobachtete und berechnete IR-Frequenzen  $\nu$  und Isotopenverschiebungen  $\Delta\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für *syn*-OSNO ( $^2\text{A}'$ ,  $\text{C}_s$ ).

$\nu$				$\Delta\nu$ ( $^{14/15}\text{N}$ )	$\Delta\nu$ ( $^{32/34}\text{S}$ )	Mode
exp. (Ar) <sup>[a]</sup>	ber. <sup>[b]</sup>	exp.	ber.	exp.	ber.	
2866.7 (6)		48.3		< 0.5		$2\nu_1$
1450.3 (100)	1461 (188)	24.9	25.9	< 0.5	0.2	$\nu_1, \nu(\text{NO})$
1152.9 (87)	1144 (183)	2.3	0.3	11.8	11.8	$\nu_2, \nu(\text{SO})$
600.2 (4)	614 (3)	5.6	7.0	8.4	8.9	$\nu_3, \nu(\text{SN})$
521.2 (15)	520 (18)	10.9	11.2	2.3	2.6	$\nu_4, \delta(\text{OSN})$
375.0 (11)	393 (9)	7.5	8.1	1.8	2.0	$\nu_5, \delta(\text{ONS})$
202.2 (4)	200 (3)	< 0.5	0.4	< 0.5	0.3	$\nu_6, \tau$

[a] Bandenlage der intensivsten Matrixlagen in festem Argon bei 16 K und relative Intensitäten (in Klammern), ermittelt über die Summe der Flächenintegrale aller Matrixlagen. [b] Harmonische Frequenzen, berechnet auf dem DFT-B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau und skaliert mit dem Faktor von 0.9679. Berechnete IR-Intensitäten [ $\text{km mol}^{-1}$ ] in Klammern.

**Tabelle 3:** Beobachtete und berechnete IR-Frequenzen  $\nu$  und Isotopenverschiebungen  $\Delta\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für *anti*-OSNO ( $^2A'$ ,  $C_s$ ).

$\nu$		$\Delta\nu$ ( $^{14/15}\text{N}$ )		Mode
exp. (Ar) <sup>[a]</sup>	ber. <sup>[b]</sup>	exp.	ber.	
2887.3 (2)		49.8		$2\nu_1$
1459.2 (67)	1471 (253)	24.8	26.7	$\nu_1, \nu(\text{NO})$
1182.9 (100)	1162 (206)	1.0	0.1	$\nu_2, \nu(\text{SO})$
	582 (2)		10.9	$\nu_3, \nu(\text{SN})$
452.0 (2)	451 (5)	3.8	4.0	$\nu_4, \delta(\text{OSN})$
272.6 (<1)	279 (0.3)	4.7	5.3	$\nu_6, \tau$
264.4 (3)	261 (8)	2.1	2.1	$\nu_5, \delta(\text{ONS})$

[a] Bandenlage der intensivsten Matrixlagen in festem Argon bei 16 K und relative Intensitäten (in Klammern), ermittelt über die Summe der Flächenintegrale aller Matrixlagen. [b] Harmonische Frequenzen, berechnet auf dem DFT-B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau und skaliert mit dem Faktor von 0.9679. Berechnete IR-Intensitäten [ $\text{km mol}^{-1}$ ] in Klammern.

dessen SN-Bande nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde der schwache Oberton  $2\nu_1$  von beiden Isomeren beobachtet.

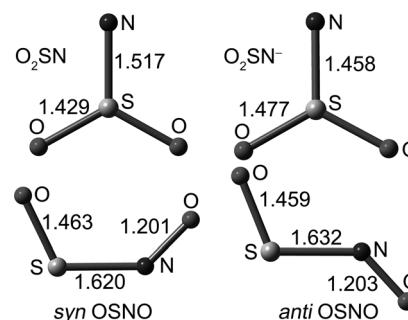
Bei Bestrahlung mit 266 nm Laserlicht lagerte *syn*-OSNO in das weniger stabile *anti*-Isomer um. Mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe ( $\lambda > 255 \text{ nm}$ ) traten ebenfalls geringe Mengen von SNO-Radikalen auf, die anhand zweier schwacher IR-Banden bei 1593.3 ( $2\nu_2$ ,  $\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 28.3 \text{ cm}^{-1}$ ) und 1522.6  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ,  $\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 24.7 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> nachgewiesen wurden (Abbildung S4).

Im zunächst erhaltenen IR-Spektrum der Pyrolyseprodukte von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  konnten einige Banden noch nicht zugeordnet werden. Diese zeigten  $^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen (Abbildung S5), blieben jedoch unbeeinflusst von den erwähnten Bestrahlungen. Die Banden bei 1413.1, 1313.6, 1243.8, 1213.1, 1196.3 und 1045.4  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich  $\text{SO}_2$ - (1413.1, 1045.4  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{CF}_3$ - Gruppenschwingungen (1243.8, 1213.1, 1196.3  $\text{cm}^{-1}$ ) zuordnen. Die große  $^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebung (19.3  $\text{cm}^{-1}$ ) für die starke Bande bei 1313.6  $\text{cm}^{-1}$  weist auf eine  $\text{S}=\text{N}$ -Streckschwingung hin. Berechnete IR-Frequenzen für den wahrscheinlichen Verursacher, *N*-Sulfonylimin  $\text{CF}_3\text{N}=\text{SO}_2$ , stimmen sehr gut mit den beobachteten Frequenzen überein (Tabelle S1). Drei schwächere Fern-IR-Banden bei 585.3, 471.9 und 406.0  $\text{cm}^{-1}$  wurden ebenfalls dieser Spezies zugeordnet.

Der Nachweis von Zwischenstufen über die Blitzthermolyse von Sulfonylaziden  $\text{RSO}_2\text{N}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ) gibt Aufschluss über deren thermischen Zerfallsmechanismus sowie die Bildung von  $\text{O}_2\text{SN}$ . Unter den Pyrolysebedingungen spalten beide Azide wahrscheinlich  $\text{N}_2$  ab und bilden das kurzlebige Singulett-Nitren  $\text{RSO}_2\text{N}$ . Mögliche Folgereaktionen des zunächst gebildeten Singulett- $\text{RSO}_2\text{N}$  sind: 1) ISC zum Triplett-Grundzustand, 2) Curtius-analoge Umlagerung zum  $\text{RN}=\text{SO}_2$  oder 3) R-S-Bindungsspaltung zum Radikalpaar  $\text{O}_2\text{SN}$  und R. Die bevorzugte Bildung von  $\text{O}_2\text{SN}$  bei der Blitzthermolyse von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  analog zu (3) ist im Einklang mit einer schwachen  $\text{F}_3\text{C}^{\delta+}-\text{S}^{\delta+}$ -Bindung im Nitren,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ , für die CBS-QB3-Rechnungen<sup>[12]</sup> (CBS = complete basis set) eine Dissoziationsenergie von 66  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Singulett- $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ ) voraussagen. Die C-S-Bindungsdissoziationsenergie im analogen Singulett- $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$  ist wesentlich größer (117  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), sodass bei der Blitzthermolyse von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  die Prozesse (2) und (3) konkurrieren. Über eine Curtius-

analoge Umlagerung (2) könnten sich schließlich auch Fragmente ( $\text{SO}_2$  und  $\text{CH}_2\text{NH}$ ) von  $\text{CH}_3\text{NSO}_2$  bilden, wenngleich letzteres auch durch Radikalrekombination von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{NSO}_2$ , die unter den Pyrolysebedingungen entstehen, gebildet werden könnte.

In neueren Untersuchungen über  $\text{NO}_2\text{S}$ -Verbindungen<sup>[10,13]</sup> blieben  $\text{O}_2\text{SN}$ -Radikale unberücksichtigt. Wir haben die Molekülstrukturen und -energien von mehreren planaren  $\text{NO}_2\text{S}$ -Isomeren auf der Dublett-Potentialenergieoberfläche mithilfe unterschiedlicher theoretischer Methoden berechnet (Tabelle S2). Diesen Methoden zufolge ist *syn*-OSNO ( $^2A'$ , Abbildung 3) das energetisch günstigste Isomer. CCSD(T)//



**Abbildung 3.** Auf dem DFT-B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau berechnete planare Molekülstrukturen (Bindungslängen in Å) von  $\text{O}_2\text{SN}$  ( $^2B_2$ ,  $\angle\text{OSO} = 121.7^\circ$ ),  $\text{O}_2\text{SN}^-$  ( $^1A_1$ ,  $\angle\text{OSO} = 110.1^\circ$ ), *syn*-OSNO ( $^2A'$ ,  $\angle\text{OSN} = 115.3^\circ$ ,  $\angle\text{SNO} = 134.9^\circ$ ) und *anti*-OSNO ( $^2A'$ ,  $\angle\text{OSN} = 111.9^\circ$ ,  $\angle\text{SNO} = 132.5^\circ$ ).

MP2(CBS-QB3)-Rechnungen lieferten für  $\text{O}_2\text{SN}$  ( $^2B_2$ ) und *anti*-OSNO ( $^2A'$ , Abbildung 3) geringfügig höhere Energien von 17.4 (13.6)  $\text{kJ mol}^{-1}$  bzw. 15.2 (17.3)  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Auch ein weiterer schwach gebundener *syn*-OS $\cdots$ NO-Komplex (SN: 2.047 Å, Tabelle S2) mit einem ungepaarten Elektron in einem bindenden  $\sigma$ -Molekülorbital wurde gefunden. Im Folgenden werden wir uns jedoch auf die experimentell nachgewiesenen Isomere beschränken.

DFT-Rechnungen liefern für das  $\text{O}_2\text{SN}$ -Radikal eine planare Molekülstruktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abbildung 3). Ein Vergleich mit der auf dem gleichen Niveau berechneten Struktur des analogen *N*-Sulfonylimins  $\text{CF}_3\text{N}=\text{SO}_2$  (siehe Hintergrundinformationen) zeigt für beide Moleküle ähnliche  $\text{S}=\text{O}$ -Bindungslängen und  $\text{OSO}$ -Bindungswinkel ( $\text{O}_2\text{SN}$ : 1.429 Å ( $\text{S}=\text{O}$ ),  $\angle\text{OSO} = 121.7^\circ$ ;  $\text{CF}_3\text{N}=\text{SO}_2$ : 1.427 und 1.422 Å ( $\text{S}=\text{O}$ ),  $\angle\text{OSO} = 121.7^\circ$ ). Die  $\text{S}=\text{N}$ -Bindung in  $\text{O}_2\text{SN}$  (1.517 Å) ist geringfügig länger als in  $\text{CF}_3\text{NSO}_2$  (1.507 Å).

Obwohl  $\text{O}_2\text{SN}$  ( $^2B_2$ ) isostrukturell und isoelektronisch zum bekannten  $\text{FCO}_2$ -Radikal ( $^2B_2$ ) ist,<sup>[14]</sup> zeigen diese Radikale sehr unterschiedliche elektronische Strukturen. Die Elektronen-Spindichte ist beim  $\text{FCO}_2$  gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt,<sup>[14]</sup> im  $\text{O}_2\text{SN}$  dagegen am Stickstoffatom lokalisiert. Berechnungen am  $\text{O}_2\text{SN}^-$ -Anion<sup>[15]</sup> mit abgeschlossener Elektronenschale zeigen eine deutlich kürzere  $\text{S}=\text{N}$ - (1.458 Å) sowie verlängerte  $\text{S}=\text{O}$ -Bindungen (1.477 Å, Abbildung 3). Demzufolge lässt sich dem einfach besetzten  $b_2$ -Molekülorbital in  $\text{O}_2\text{SN}$  ein  $\pi(\text{NS})$ -bindender Charakter zuschreiben. Das  $\text{O}_2\text{SN}^-$ -Anion ist isoelektronisch zum kürzlich beschriebenen  $\text{F}_2\text{PN}$ .<sup>[16]</sup> Einer NBO (natural bond orbital)-Analyse zufolge, beteiligen sich in diesen Mo-

lekülen zwei der formal drei einsamen Elektronenpaare am Stickstoffatom an der  $\pi$ -Bindung zum Zentralatom, wohingegen im  $\text{O}_2\text{SN}$ -Radikal das entsprechende Molekülorbital in der  $\sigma$ -Ebene ( $b_2$ , HOMO) nur halb gefüllt ist (Abbildung S6 und Tabelle S3). Der energieärmste Übergang zwischen dem höchsten doppelt besetzten  $b_1$ - (HOMO-1) und dem einfach besetzten  $b_2$ -HOMO in  $\text{O}_2\text{SN}$  ist symmetrieverboten ( $A_2$ ). Jedoch sagen TD-DFT-Rechnungen lediglich starke UV-Banden bei 322 ( $A_1$ ,  $f=0.0094$ ), 224 ( $B_1$ , 0.0025) und 217 nm ( $B_2$ , 0.0074) voraus. Diese Ergebnisse sind im Einklang sowohl mit der beobachteten Photoempfindlichkeit von  $\text{O}_2\text{SN}$  als auch mit den beobachteten zwei strukturierten UV-Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 350$  nm sowie  $< 250$  nm (Abbildung S7). Die kurzwellige Absorption zeigt eine regelmäßige Schwingungsaufspaltung von etwa  $490\text{ cm}^{-1}$ . Diese Absorptionen sind dem  $\text{O}_2\text{SN}$  zuzuordnen, denn sie verschwinden vollständig nach der Bestrahlung mit Licht von  $\lambda > 360$  nm (Abbildungen S8 und S9).

Die vorausgesagten S-N-Bindungslängen für die planaren, acyclischen OSNO-Isomere von 1.62–1.63 Å (Abbildung 3) liegen zwischen den Erwartungswerten für eine S-N-Einfach- (1.74 Å) und S-N-Doppelbindung (1.54 Å).<sup>[17]</sup> Im Rahmen eines vereinfachten MO-Modells lassen sich die Bindungen zwischen den zweiatomigen Fragmenten OS und NO über eine bindende Wechselwirkung ihrer partiell gefüllten  $\pi^*$ -Fragmentorbitale deuten (siehe Grenzorbitale in Abbildung S6). Im OSNO<sup>-</sup>-Anion (24 Valenzelektronen) tragen die beiden bindenden  $\pi^*\pi^*$ -Wechselwirkungen sowohl in der Molekülebene ( $a'$ ) als auch senkrecht zur Molekülebene ( $a''$ ) zu einer formalen S=N-Doppelbindung bei (Tabelle S4). In OSNO (23 Valenzelektronen) wird ein ungepaartes Elektron im S-N-bindenden  $a'$ -Molekülorbital erwartet (Abbildung S6). Jedoch zeigen Rechnungen, dass die Spindichte in *syn*- und *anti*-OSNO in der NO-Gruppe lokalisiert ist.

Eine starke UV-Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 285$  nm mit regelmäßiger Schwingungsaufspaltung von etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$ , die im experimentellen Spektrum nach der UV-Photolyse von  $\text{O}_2\text{SN}$  auftrat (Abbildung S7), lässt sich wahrscheinlich den OSNO-Radikalen ( $^2A'$ ) zuordnen. Diese Zuordnung wird durch TD-DFT-Rechnungen gestützt, die starke UV-Übergänge ( $f > 0.09$ ) für *syn*- und *anti*-OSNO bei 266 bzw. 269 nm voraussagen (Abbildung S7). Für die *anti*- nach *syn*-Umwandlung sagen Rechnungen einen niederenergetischen N-Inversionsprozess anstelle einer S-N-Bindungsrotation voraus.<sup>[13]</sup> Außerdem wurden für beide Isomere kleine Barrieren von  $< 40\text{ kJ mol}^{-1}$  für ihre Dissoziation in die Fragmente OS + NO beschrieben.<sup>[13]</sup> Dagegen wird die thermisch robuste Natur des  $\text{O}_2\text{SN}$  Radikals durch die Abwesenheit von SO und NO in den Blitzpyrolyseprodukten belegt. Die Photoisomerisierung von  $\text{O}_2\text{SN}$  zum OSNO-Radikal könnte entweder über einen cyclischen Übergangszustand oder durch Photodissoziation und Rekombination der Photofragmente OSN + O im Matrixkäfig erfolgen. Ein dissoziativer Mechanismus wurde für die Umwandlung verwandter Moleküle wie  $\text{NO}_3$  ( $\rightarrow \text{ON} + \text{O}_2$ )<sup>[18]</sup> und  $\text{SO}_3$  ( $\rightarrow \text{OSOO}$ ) vorgeschlagen.<sup>[19]</sup>

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Vakuum-Blitzpyrolyse der Sulfonylazide  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  und  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$  zum planaren  $\text{O}_2\text{SN}$ -Radikal ( $^2B_2$ ) führt. IR- und

UV-Spektren des neuen Radikals wurden zugeordnet, und seine Photoumwandlung in die planaren, acyclischen Isomere *syn*- und *anti*-OSNO ( $^2A'$ ) in festen Edelgasmatrices wurde beobachtet. Die einfache Bildung von  $\text{O}_2\text{SN}$  in der Gasphase aus den leicht zugänglichen Aziden wird zu weiteren Studien über seine Spektroskopie, Struktur und Chemie anregen.

Eingegangen am 10. April 2013

Online veröffentlicht am 20. Juni 2013

**Stichwörter:** Azide · Blitzthermolyse · IR Spektroskopie · Nitrene · Umlagerungen

- [1] J. Raushel, S. M. Pitram, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3385–3388, zit. Lit.
- [2] P. Panchaud, L. Chadaud, Y. Landais, C. Ollivier, P. Renaud, S. Zigmantas, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3606–3614, zit. Lit.
- [3] Beispiele: a) W. Lwowski, E. Scheiffele, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4359–4365; b) R. A. Abramovitch, C. I. Azogu, I. T. McMaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1219–1220; c) R. A. Abramovitch, G. N. Knaus, V. Uma, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7532–7533; d) D. S. Breslow, E. I. Edwards, E. C. Lindsay, H. Omura, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4268–4275; e) J.-C. Garay, V. Maloney, M. Marlow, P. Small, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5788–5793.
- [4] a) S. Vyas, J. Kubicki, H. L. Luk, Y. Zhang, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 693–703; b) J. Kubicki, Y. Zhang, S. Vyas, G. Burdzinski, H. L. Luk, J. Wang, J. Xue, H. L. Peng, E. A. Pritchina, M. Sliwa, G. Buntinx, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9751–9761, zit. Lit.
- [5] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2096–2099.
- [6] G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1800–1801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1696–1697.
- [7] a) X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1758–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1720–1723; b) X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3403–3409.
- [8] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20696–20699.
- [9] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3390–3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3334–3339.
- [10] M. Bahou, Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10694–10700.
- [11] M. Hawkins, A. J. Downs, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3042–3047.
- [12] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822–2827.
- [13] W.-C. Chen, C.-H. Yu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7495–7502.
- [14] H. Beckers, H. Willner, D. Grote, W. Sander, J. Geier, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224301–224307.
- [15] a) H. W. Roesky, W. Schmieder, W. Isenberg, D. Böhler, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 153; b) N. H. Morgon, H. V. Linnert, J. M. Riveros, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11667–11672; c) R. Mews, P. G. Watson, E. Lork, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 233–273.
- [16] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4922–4925; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4828–4831.
- [17] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [18] M. P. Grubb, M. L. Warter, H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, S. W. North, *Science* **2012**, *335*, 1075–1078.
- [19] S. H. Jou, M. Y. Shen, C. H. Yu, Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5745–5753.