

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 Reagenzien für Diazo-^[1] und Azid-Übertragungen.^[2] Auch die photolytische und thermische Abspaltung von N_2 aus diesen Aziden wurde intensiv untersucht.^[3] 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.^[3,4]

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.^[4] So wurde bei der Blitzpyrolyse (ca. 800 °C) von FSO_2N_3 thermisch beständiges Triplett- FSO_2N in Ausbeuten von bis zu 66 % erhalten.^[5] 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.^[5] Triplett-Nitrene, gebildet durch Blitzpyrolyse von ausgewählten Aziden, ermöglichen den erstmaligen Zugang zu präparativ anspruchsvollen Molekülen wie $OCN-NCO$,^[6] *cyclo*- N_2CO ,^[7] OPN/ONP ,^[8] $SPN/SNP/cyclo-PSN$ ^[9] und dem FSO_2 -Radikal.^[5]

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 $CF_3SO_2NN^{15}N_\gamma$ (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 (a₁) + 367.6 (b₂) = 1334.5 cm^{-1} (b₂) zuzuordnen, die Intensität durch Fermi-Resonanz mit der starken Grundschwingung bei 1358.6 cm^{-1} (b₂) gewinnt. Neben den sechs Grundschwingungen wurden zwei Kombinationen und zwei Obertöne von O_2SN beobachtet und zugeordnet.

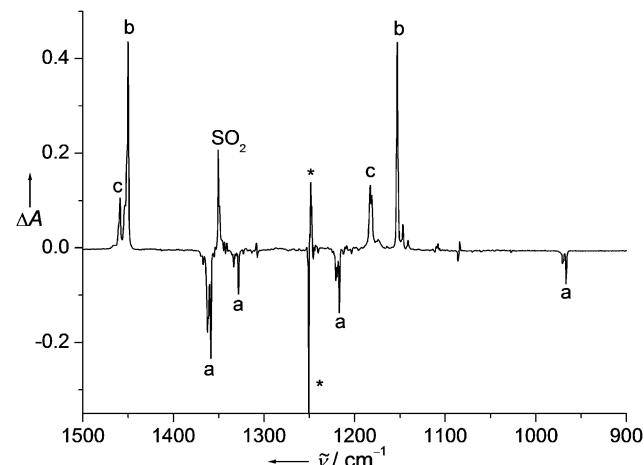


Abbildung 1. IR-spektroskopische Änderungen im Bereich 1500–900 cm^{-1} nach der Photolyse ($\lambda > 360$ nm) der in einer Ar-Matrix isolierten (16 K) Pyrolyseprodukte von $CF_3SO_2N_3$. Banden von O_2SN (a) nehmen ab, und Banden von SO_2 , *syn*- (b) und *anti*- $OSNO$ (c) erscheinen. Signale des 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 ν , Isotopenverschiebungen $\Delta\nu$ [cm^{-1}] und Bandenzuordnungen für das O_2SN -Radikal (${}^2\text{B}_2$, C_{2v}).

ν exp. (Ar) ^[a]	ber. ^[b]	$\Delta\nu$ (${}^{14/15}\text{N}$)		$\Delta\nu$ (${}^{32/34}\text{S}$)		Mode $\nu_i^{[c]}$
		exp.	ber.	exp.	ber.	
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	$\nu_1, \nu_s(\text{SO}_2)$
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 [km mol^{-1}] in Klammern. [c] Nummerierung der Banden ν_i ($i=1-6$) entsprechend ihrer Symmetrie (a_1 : $i=1-3$, b_1 : 4, b_2 : 5 und 6) und Frequenz.

Die Zuordnung der IR-Banden von O_2SN ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die beiden stärksten Banden bei 1358.6 und 1216.9 cm^{-1} sind den antisymmetrischen (ν_5) und symmetrischen (ν_1) Stretschwingungen der SO_2 -Gruppe zugeschrieben, und die Zuordnung der SN-Stretschwingung (ν_2) zu der Bande bei 966.9 cm^{-1} wird gestützt durch eine große ${}^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebung von 17.8 cm^{-1} . Die signifikante ${}^{34}\text{S}$ -Isotopenverschiebung der Bande bei 413.2 cm^{-1} ist im Einklang mit einer „aus-der-Ebene“-Schwingung ν_4 eines planaren Radikals. Die Bande bei 474.5 cm^{-1} ist demzufolge der SO_2 -Deformation (ν_3) zuzuordnen. Diese tritt, bedingt durch Schwingungskopplung mit der SN-Schwingung, bei niedrigerer Wellenzahl als die vom freien SO_2 auf (516.7 cm^{-1} , Ar-Matrix). Die tiefste Schwingung bei 367.6 cm^{-1} entspricht der OSN-Deformation ν_6 .

Wir konnten feststellen, dass das O_2SN -Radikal auch bei der Pyrolyse von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ entsteht (Abbildung S2). Hierbei bildeten sich jedoch vornehmlich SO_2 und CH_2NH , und die Ausbeute an O_2SN war deutlich geringer als bei der Pyrolyse von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$.

Die IR-Spektren der Photolyseprodukte von O_2SN sind leicht zugänglich. Spuren an SO_2 , die sich während der UV-Bestrahlung ($\lambda > 360 \text{ nm}$) von in der Ar-Matrix isoliertem O_2SN bilden (Abbildung 1), weisen auf die Abspaltung von Stickstoffatomen hin. Neben den bekannten Banden von SO_2 traten zwei starke Banden bei 1450.3 und 1152.9 cm^{-1} (Abbildung 1, b) sowie zwei schwächere bei 1459.2 und 1182.9 cm^{-1} (Abbildung 1, c) auf. Deren Lagen stimmen gut mit denen der kürzlich berichteten NO- und SO-Stretschwingungsfrequenzen von in Ar-Matrix isoliertem *syn*-OSNO (1450.8 und 1154.9 cm^{-1}) bzw. *anti*-OSNO (1456.0 und 1181.2 cm^{-1}) überein.^[10] Die großen ${}^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen der NO-Stretschwingungen (*syn* 24.9 cm^{-1} , *anti* 24.8 cm^{-1}) stützen diese Zuordnung, während die SO-Stretschwingungen weit geringer von ${}^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitution 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 NO_2 enthielten.^[10] 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.^[10] Wir beobachteten diese Umlagerung ebenfalls unter Bestrahlung mit dem Licht einer 365 nm LED.

Die effiziente Photoisomerisierung von O_2SN (C_{2v}) in die acyclischen OSNO-Radikale (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 (ν_3) bei 600.2 cm^{-1} (Abbildung 2, b) sowie drei weitere Deformationen im Fern-IR gefunden. Aufgrund der geringeren Bildung des weniger stabilen *anti*-Konformers konnte

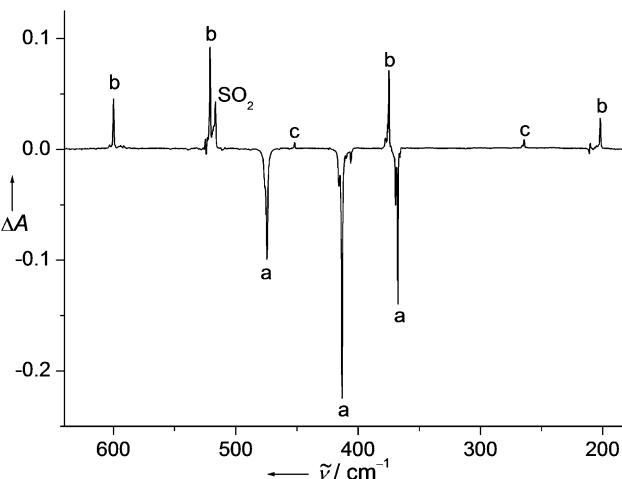


Abbildung 2: IR-spektroskopische Änderungen im ferneren IR-Bereich $640-180 \text{ cm}^{-1}$ nach der Photolyse ($\lambda > 360 \text{ nm}$) der in einer Ar-Matrix isolierten (16 K) Pyrolyseprodukte von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}_3$. Banden von O_2SN (a) nehmen ab, und Banden von SO_2 , *syn*- (b) und *anti*-OSNO (c) erscheinen.

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

ν exp. (Ar) ^[a]	ber. ^[b]	$\Delta\nu$ (${}^{14/15}\text{N}$)		$\Delta\nu$ (${}^{32/34}\text{S}$)		Mode
		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	ν_6, τ

[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 [km mol^{-1}] in Klammern.

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

ν exp. (Ar) ^[a]	ber. ^[b]	$\Delta\nu$ ($^{14/15}\text{N}$) exp. ber.	Mode
2887.3 (2)		49.8	$2\nu_1$
1459.2 (67)	1471 (253)	24.8	$\nu_1, \nu(\text{NO})$
1182.9 (100)	1162 (206)	1.0	$\nu_2, \nu(\text{SO})$
	582 (2)	10.9	$\nu_3, \nu(\text{SN})$
452.0 (2)	451 (5)	3.8	$\nu_4, \delta(\text{OSN})$
272.6 (<1)	279 (0.3)	4.7	ν_6, τ
264.4 (3)	261 (8)	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 [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 ($\lambda > 255$ 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 cm^{-1} (ν_1 , $\Delta\nu(^{14/15}\text{N}) = 24.7 \text{ cm}^{-1}$)^[11] 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}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 cm^{-1} lassen sich SO_2 - (1413.1, 1045.4 cm^{-1}) und CF_3 - Gruppenschwingungen (1243.8, 1213.1, 1196.3 cm^{-1}) zuordnen. Die große ^{15}N -Isotopenverschiebung (19.3 cm^{-1}) für die starke Bande bei 1313.6 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 cm^{-1} wurden ebenfalls dieser Spezies zugeordnet.

Der Nachweis von Zwischenstufen über die Blitzthermolyse von Sulfonylaziden RSO_2N_3 ($\text{R} = \text{CH}_3$, CF_3) gibt Aufschluss über deren thermischen Zerfallsmechanismus sowie die Bildung von O_2SN . Unter den Pyrolysebedingungen spalten beide Azide wahrscheinlich N_2 ab und bilden das kurzlebige Singulett-Nitren RSO_2N . Mögliche Folgereaktionen des zunächst gebildeten Singulett- RSO_2N sind: 1) ISC zum Triplett-Grundzustand, 2) Curtius-analoge Umlagerung zum $\text{RN}=\text{SO}_2$ oder 3) R-S-Bindungsspaltung zum Radikalpaar O_2SN und R . Die bevorzugte Bildung von O_2SN 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^[12] (CBS = complete basis set) eine Dissoziationsenergie von 66 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 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 (SO_2 und CH_2NH) von CH_3NSO_2 bilden, wenngleich letzteres auch durch Radikalrekonversion von CH_3 mit NSO_2 , die unter den Pyrolysebedingungen entstehen, gebildet werden könnte.

In neueren Untersuchungen über NO_2S -Verbindungen^[10,13] blieben O_2SN -Radikale unberücksichtigt. Wir haben die Molekülstrukturen und -energien von mehreren planaren NO_2S -Isomeren auf der Dublett-Potentialenergieoberfläche mithilfe unterschiedlicher theoretischer Methoden berechnet (Tabelle S2). Diesen Methoden zufolge ist *syn*-OSNO ($^2\text{A}'$, Abbildung 3) das energetisch günstigste Isomer. CCSD(T) //

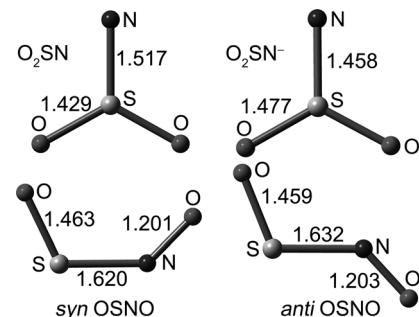


Abbildung 3. Auf dem DFT-B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau berechnete planare Molekülstrukturen (Bindungslängen in Å) von O_2SN ($^2\text{B}_2$, $\angle\text{OSO} = 121.7^\circ$), O_2SN^- ($^1\text{A}_1$, $\angle\text{OSO} = 110.1^\circ$), *syn*-OSNO ($^2\text{A}'$, $\angle\text{OSN} = 115.3^\circ$, $\angle\text{SNO} = 134.9^\circ$) und *anti*-OSNO ($^2\text{A}'$, $\angle\text{OSN} = 111.9^\circ$, $\angle\text{SNO} = 132.5^\circ$).

MP2(CBS-QB3)-Rechnungen lieferten für O_2SN ($^2\text{B}_2$) und *anti*-OSNO ($^2\text{A}'$, Abbildung 3) geringfügig höhere Energien von 17.4 (13.6) kJ mol^{-1} bzw. 15.2 (17.3) kJ mol^{-1} . Auch ein weiterer schwach gebundener *syn*-OSNO-Komplex ($\text{SN} = 2.047 \text{ Å}$, Tabelle S2) mit einem ungepaarten Elektron in einem bindenden a'' -Molekülorbital wurde gefunden. Im Folgenden werden wir uns jedoch auf die experimentell nachgewiesenen Isomere beschränken.

DFT-Rechnungen liefern für das O_2SN -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 S=O-Bindungslängen und OSO-Bindungswinkel (O_2SN : 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 O_2SN (1.517 Å) ist geringfügig länger als in CF_3NSO_2 (1.507 Å).

Obwohl O_2SN ($^2\text{B}_2$) isostrukturrell und isoelektronisch zum bekannten FCO_2 -Radikal ($^2\text{B}_2$) ist,^[14] zeigen diese Radikale sehr unterschiedliche elektronische Strukturen. Die Elektronen-Spindichte ist beim FCO_2 gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt,^[14] im O_2SN dagegen am Stickstoffatom lokalisiert. Berechnungen am O_2SN^- -Anion^[15] mit abgeschlossener Elektronenschale zeigen eine deutlich kürzere $\text{S}=\text{N}^-$ (1.458 Å) sowie verlängerte S=O-Bindungen (1.477 Å , Abbildung 3). Demzufolge lässt sich dem einfach besetzten b_2 -Molekülorbital in O_2SN ein $\pi(\text{NS})$ -bindender Charakter zuschreiben. Das O_2SN^- -Anion ist isoelektronisch zum kürzlich beschriebenen F_2PN .^[16] Einer NBO (natural bond orbital)-Analyse zufolge, beteiligen sich in diesen Mo-

lekülen zwei der formal drei einsamen Elektronenpaare am Stickstoffatom an der π -Bindung zum Zentralatom, wohingegen im O_2SN -Radikal das entsprechende Molekülorbital in der σ -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 O_2SN ist symmetrieverboten (A_2). Jedoch sagen TD-DFT-Rechnungen leidlich 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 O_2SN 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 cm^{-1} . Diese Absorptionen sind dem O_2SN 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).^[17] Im Rahmen eines vereinfachten MO-Modells lassen sich die Bindungen zwischen den zweiatomigen Fragmenten OS und NO über eine bindende Wechselwirkung ihrer partiell gefüllten π^* -Fragmentorbitale deuten (siehe Grenzorbitale in Abbildung S6). Im OSNO^- -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 cm^{-1} , die im experimentellen Spektrum nach der UV-Photolyse von O_2SN auftrat (Abbildung S7), lässt sich wahrscheinlich den OSNO-Radikalen (${}^2\text{A}'$) 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 niedrigeren Energetischen N-Inversionsprozess anstelle einer S-N-Bindungsrotation voraus.^[13] Außerdem wurden für beide Isomere kleine Barrieren von $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ für ihre Dissoziation in die Fragmente OS + NO beschrieben.^[13] Dagegen wird die thermisch robuste Natur des O_2SN Radikals durch die Abwesenheit von SO und NO in den Blitzpyrolyseprodukten belegt. Die Photoisomerisierung von O_2SN zum OSNO-Radikal könnte entweder über einen cyclischen Übergangszustand oder durch Photo-dissoziation und Rekombination der Photofragmente OSN + O im Matrixkäfig erfolgen. Ein dissoziativer Mechanismus wurde für die Umwandlung verwandter Moleküle wie NO_3^- ($\rightarrow \text{ON} + \text{O}_2$)^[18] und SO_3^- ($\rightarrow \text{OSOO}$) vorgeschlagen.^[19]

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 O_2SN -Radikal (${}^2\text{B}_2$) führt. IR- und

UV-Spektren des neuen Radikals wurden zugeordnet, und seine Photoumwandlung in die planaren, acyclischen Isomere *syn*- und *anti*-OSNO (${}^2\text{A}'$) in festen Edelgasmatrizes wurde beobachtet. Die einfache Bildung von O_2SN 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. Linsay, 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. Morgan, H. V. Linnert, J. M. Riveiros, *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. Pykkö, 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.