

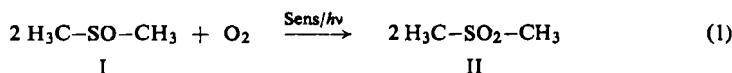
GÜNTHER OTTO SCHENCK und CARL HEINRICH KRAUCH

Sulfone durch photosensibilisierte O₂-Übertragung auf Sulfoxide¹⁾

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 2. August 1962)

Dimethyl- und Diäthylsulfoxid werden durch photosensibilisierte O₂-Übertragung in die Sulfone übergeführt. Die Reaktion eignet sich als Test für O₂-übertragende Photosensibilisatoren.

Wir belichteten Dimethyl- und Diäthylsulfoxid unter O₂ in Gegenwart rein biradikalisch O₂-übertragender Photosensibilisatoren (Sens). Peroxyde bildeten sich nicht in nachweisbaren Mengen; dagegen entstanden nach der Bruttogleichung (1) die entsprechenden Sulfone:



Bei Belichtung der Sens enthaltenden Lösung in Abwesenheit von O₂ blieben die Sulfoxide ebenso unverändert wie bei Begasung mit O₂ unter Lichtausschluß.

Ganz anders benahm sich I bei UV-Bestrahlung in Abwesenheit von Sensibilisatoren. Unter O₂ bildeten sich peroxydische Produkte; 58 % des aufgenommenen Sauerstoffs erwiesen sich jodometrisch aktiv. Bei der destillativen Aufarbeitung verschwanden die Peroxydeigenschaften. Wir erhielten II in 55-proz. Ausbeute bez. O₂. Die unsensibilisierte Reaktion folgt also nicht der Gleichung (1).

Die Sulfoxide verhalten sich somit unter UV-Bestrahlung in Gegenwart von O₂ ähnlich wie die Thioäther, die bei der Autoxydation α-Hydroperoxyde liefern²⁾.

Möglicherweise liegen jedoch kompliziertere Verhältnisse vor. Belichtet man I in Abwesenheit von O₂, so findet eine langsame photochemische Disproportionierung unter Bildung von Dimethylsulfid und II statt. γ-Bestrahlung von I liefert die gleichen Produkte; die vergleichende Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Eine thermische Disproportionierung der Sulfoxide³⁾ tritt unter unseren Bedingungen nicht ein.

Der stöchiometrische Verlauf der photosensibilisierten Reaktion entsprechend (1) fordert, daß ein O₂-Molekül zwischen zwei Molekülen Sulfoxid geteilt wird, ohne daß dabei Hydroperoxyde als Zwischenprodukte, wie z. B. bei der Autoxydation der Sulfide²⁾ auftreten. Eine substituierende Hydroperoxydierung in der Methylgruppe von I scheidet aus. Mit Benzophenon, dessen Photo-Pinakonbildung in Isopropylalkohol durch I nicht gehemmt wird, läßt sich keine Hydroperoxydierung⁴⁾ in der

¹⁾ C. H. KRAUCH, Dissertat., Univ. Göttingen 1960; Angew. Chem. 74, 510 [1962].

²⁾ D. BANARD, L. BATEMAN und J. I. CUNNEEN, in: N. KHARASCH, Organic Sulfur Compounds, Pergamon Press, London 1961.

³⁾ C. C. PRICE und S. OAE, Sulfur Bonding, Ronald Press, New York 1962.

⁴⁾ G. O. SCHENCK, H.-D. BECKER, K.-H. SCHULTE-ELTE und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. 96, 509 [1963].

Methylgruppe erreichen. Es sind also nur die O₂-übertragenden Photosensibilisatoren in der Lage, in den untersuchten Sulfoxiden eine Sauerstoffsaueraufnahme zu vermitteln (Tab.).

Photosensibilisierte O₂-Übertragung auf Dimethylsulfoxid mit verschiedenen Sensibilisatoren

Sens	O ₂ -Aufnahme *) maximal [ccm O ₂ /Min.]	Ausb. H ₃ C—SO ₂ —CH ₃ [% d. Th. bez. O ₂]
ohne Sens	0	—
Chlorophyll **)	13.5	94
Zn-tetraphenylporphin	10.2	94
Methylenblau	8.7	99
Dinaphthylenthiophen	11.2	80
Bengalrosa	10.2	97.5
Phloxin	9.3	97.5
ω,ω'-Diphenyl-octatetraen	3.5	90
Benzophenon	0.07 ***)	nicht bestimmt
Riboflavin	1.95	nicht bestimmt ****)
ohne Sens, UV-Belichtung	1.34	55

*) Die Belichtungen wurden gewöhnlich nach Aufnahme von 2 bis 5 l O₂ beendet.

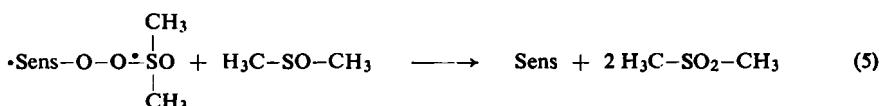
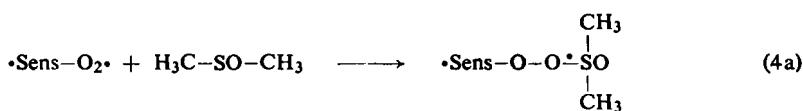
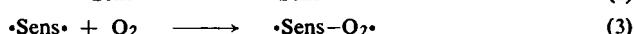
**) Herrn Prof. Dr. A. STOLL danken wir für die Überlassung.

***) Blindwert der Apparatur.

****) 27.5% d. Th. akt. O₂ in der Lösung.

Da nur Askaridolbildner als Sensibilisatoren die Reaktion vermitteln, erscheint die Sulfonbildung als einfacher Eignungstest für O₂-übertragende Photosensibilisatoren. Wir nehmen deshalb auch an, daß die Photosensibilisation der Sulfonbildung über das Addukt-Biradikal ·Sens-O₂· wie bei der Askaridolsynthese⁵⁾ führt. Die photosensibilisierte Diensynthese mit O₂ kann nämlich auch in I durchgeführt werden, wobei die Sulfonbildung entsprechend zurücktritt.

Für die Sulfonbildung ist zunächst eine Reaktion von ·Sens-O₂· mit einem Sulfoxidmolekül notwendig (4a oder 4b). Eine einfache O₂-Übertragung im Sinne von (4b) unter Bildung eines hypothetischen H₃C—SO₃—CH₃ findet jedoch offenbar nicht statt. Die bisherige kinetische Untersuchung weist vielmehr darauf hin, daß ein nach (4a) aus ·Sens-O₂· und Sulfoxid entstandenes Zwischenprodukt mit einem zweiten Sulfoxidmolekül nach (5) reagiert. In Bruttoreaktion (5) entstehen dann die Endprodukte unter Regenerierung von Sens.



⁵⁾ G. O. SCHENCK, Naturwissenschaften 35, 28 [1948].

Diese Vorstellung wird gestützt durch entsprechende Befunde bei der photosensibilisierten O₂-Übertragung auf Sulfide. Hierbei entstehen zunächst fast ausschließlich die Sulfoxide¹⁾ und nicht die Sulfone. Über diese Reaktion und ihre Kinetik werden wir in Kürze an gleicher Stelle berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten mit Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 W in der früher beschriebenen Apparatur⁶⁾ mit wassergekühlten Lampentauchsächten aus Glas oder Quarz bei Raumtemperatur.

Photosensibilisierte O₂-Übertragung auf Dimethylsulfoxid: 164 g Dimethylsulfoxid (I, Schuchardt, n_D^{20} 1.4779), in dem 0.1 g Bengalrosa gelöst waren, nahmen unter Belichtung in 13.8 Stdn. 5 l O₂ auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm von 10 bis 6.5 ccm O₂/Min. ab. (Im Dunkeln bzw. bei Belichtung ohne Sensibilisator wurde während 30 Min. kein Sauerstoff aufgenommen.)

Die belichtete Lösung reagierte mit KJ/Essigsäure unter sehr schwacher Jodausscheidung. Nach Vakuumdest. des unverbrauchten I und Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton/Petroläther erhielten wir 41.3 g *Dimethylsulfon* (97% d. Th., bez. O₂-Aufnahme). Schmp. 106 bis 110°.

Die Belichtungen der anderen in der Tabelle aufgeführten Sensibilisatoren wurden wie vorstehend ausgeführt, lediglich von Chlorophyll kamen nur 30 mg zur Verwendung. Mit Bengalrosa unter Argon während 20 Stdn. belichtet, blieb I völlig unverändert.

UV-Bestrahlung von Dimethylsulfoxid unter Argon: Wir belichteten 164 g Dimethylsulfoxid unter Argon in einer Quarzapparatur während 13.5 Stdn. In dieser Zeit hatte die Lösung eine Gelbfärbung und einen Geruch nach faulem Meerrettich angenommen. Aufarbeitung durch Vakuumdest. lieferte neben unverbrauchtem I 0.34 g leicht flüchtiges *Dimethylsulfid*, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert wurde, sowie 0.84 g *Dimethylsulfon*.

UV-Bestrahlung von Dimethylsulfoxid unter O₂: Ein Ansatz wie vorstehend, jedoch unter O₂ belichtet, nahm in 7.3 Stdn. 1.34 l O₂ mit einer Geschwindigkeit von 2.5 ccm O₂/Min. auf. Die belichtete farblose Lösung reagierte mit KJ/Essigsäure unter starker Jodausscheidung. 58% des aufgenommenen Sauerstoffs wurden jodometrisch als akt. O₂ erfaßt. Die Vakuumdest. ergab neben unverbrauchtem I 3.1 g *Dimethylsulfon* (55% d. Th., bez. O₂) sowie 4.4 g eines uneinheitlichen, übelriechenden Öls.

Photosensibilisierte O₂-Übertragung auf Diäthylsulfoxid: 56.5 g Diäthylsulfoxid (n_D^{20} 1.4705, dargestellt nach l. c.¹⁾) nahmen mit 0.1 g Bengalrosa in 6.3 Stdn. 1.8 l O₂ mit einer Geschwindigkeit von 5.1 bis 2.75 ccm O₂/Min. auf. Nach destillativer Abtrennung (Badtemp. 85°/0.1 Torr) von 34 g Ausgangsmaterial und nach Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton/Petroläther blieben 17 g *Diäthylsulfon* (86% d. Th., bez. O₂-Aufnahme). Schmp. 75°.

Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für die photosensibilisierte O₂-Übertragung auf β-Pyronen⁷⁾: 90-proz. β-Pyronen, 0.1 m in I, nahm, mit Bengalrosa belichtet, 86% d. Th. an O₂ auf, und zwar mit einer Geschwindigkeit von 16.2 ccm/Min. Nach Aufnahme der ber. Sauerstoffmenge sank die Reaktionsgeschwindigkeit auf den für I ermittelten Wert von 10 ccm O₂/Min.

⁶⁾ G. O. SCHENCK, Dechema Monogr. **24**, 105 [1955].

⁷⁾ G. O. SCHENCK, Angew. Chem. **64**, 12 [1952].