



Photoredox-Katalyse Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20543–20550

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202106183

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202106183

Chromoselektive Synthese von Sulfonylchloriden und Sulfonamiden mit Kalium-Poly(heptazinimid)-Photokatalysator

Yevheniia Markushyna,* Christoph M. Schüßlbauer, Tobias Ullrich, Dirk M. Guldi, Markus Antonietti und Aleksandr Savateev*

Abstract: Unter den zur Förderung einer chemischen Reaktion verwendeten externen Reizen, besitzt die Photokatalyse einen einzigartigen – Licht. Photonen sind spurlose Reagenzien, die eine exklusive Möglichkeit bieten, die Chemoselektivität der photokatalytischen Reaktion durch Variation der Farbe des einfallenden Lichts zu verändern. Durch die Verwendung eines Sensibilisators, welcher in der Lage ist einen spezifischen Reaktionsweg in Abhängigkeit des Anregungslichts zu aktivieren, kann diese Strategie implementiert werden. Hier verwenden wir Kalium-Poly(heptazinimid) (K-PHI), eine Art der Kohlenstoffnitride, um selektiv drei verschiedene Produkte aus S-Arylthioacetaten zu erzeugen, indem wir, unter ansonsten identischen Bedingungen, einfach die Wellenlänge des Anregungslichts variieren. Dabei werden Arylchloride unter UV/violett, Sulfonylchloride mit blau/weißem und Diaryldisulfide bei grünem bis rotem Licht erzeugt. Es wird gezeigt, dass eine Kombination aus dem negativ geladenen Polyanion, dem hochpositiven Potential des Valenzbandes, dem Vorhandensein von Intraband-Zuständen, der Fähigkeit, Singulett-Sauerstoff zu sensibilisieren, und dem Multi-Elektronentransfer diese chromoselektive Umwandlung von Thioacetaten ermöglicht.

Einführung

Schwefel ist eines der ältesten bekannten Elemente, und seine Heilkraft war den Griechen schon in der Antike bekannt. Heutzutage sind schwefelhaltige Verbindungen neben ihrer Rolle in der Materialwissenschaft und Lebensmittelin-

dustrie als Pharmazeutika und Agrochemikalien weit verbreitet.^[1] Seit Prontosil zur Grundlage von Antibiotika wurde (wofür Gerhard Domagk 1939 den Nobelpreis erhielt),^[2] entwickelten sich sulfonamidhaltige Medikamente zu einen der größten Durchbrüche in der Geschichte der Medizin, und die Sulfonamid-Bindung ist ein allgegenwärtiges Motiv in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen (Abbildung S1).^[3] Sulfa-Arzneimittel werden in großem Umfang zur Behandlung einer Vielzahl von Indikationen, wie z. B. Bluthochdruck, Diabetes, bakterielle Infektionen und sogar menschlicher Immunschwäche aufgrund von HIV eingesetzt.^[4]

Tatsächlich fokussieren sich viele Bemühungen auf die Methodenentwicklung zur Sulfonylamid-Synthese.^[5] Traditionell ist die Bildung von Sulfonylamid-Gruppen der Endpunkt einer Syntheseroute, bei der andere Sulfonylderivate als Ausgangspunkt für die Derivatisierung dienen. Das Additions-Eliminierungs-Verfahren ist die übliche Strategie für die Synthese komplexer Sulfonamide und Sulfonylchloride sind in dieser Art von Reaktionen die am häufigsten verwendeten Substrate (Abbildung 1a).^[6] Sulfonylchloride werden, neben der Hauptanwendung in der Synthese von Sulfonylamiden, häufig als Vorstufen zur Darstellung wichtiger funktioneller Gruppen verwendet, einschließlich Sulfonates, Sulfonen und Sulfinsäuren.^[7] In der Photokatalyse ergeben sie bei der Ein-Elektronen-Reduktion Alkyl- und Arylradikale, welche zudem wertvolle Zwischenprodukte in der organischen Synthese sind.^[8]

Obwohl bereits viele Methoden zur Darstellung von Sulfonylchloriden beschrieben wurden, wird deren Synthese noch immer weitgehend durch die Dehydratisierung von Sulfonsäuren mit stark oxidierenden und unselektiven Reagenzien wie POCl₃ oder SO₂Cl₂ dominiert (Schema 1b).^[9] Eine praktikable Alternative ist die von Meerwein et al. vorgeschlagene Sandmeyer-Reaktion, bei der Arendiazoniumsalze mit gasförmigem SO₂ reagieren, um Sulfonylchloride in geringer bis mittlerer Ausbeute zu erhalten.^[10] Kürzlich wurde über eine photokatalytische Version dieses Ansatzes unter Verwendung eines molekularen Übergangsmetallkomplexes berichtet.^[11]

Die Photokatalyse gilt als mildere Synthesemethode, die helfen könnte, Selektivitätsprobleme und schlechte Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen zu überwinden.^[12] Insgesamt ist einer der Hauptvorteile katalytischer Methoden die verbesserte Chemoselektivität. Die Photokatalyse wiederum verfügt über ein einzigartiges Werkzeug zur Auswahl des Reaktionsweges – Licht. Mehrere Arbeiten, die sich der chromoselektiven Katalyse widmen, stellen die exklusive

[*] Dr. Y. Markushyna, Prof. M. Antonietti, Dr. A. Savateev
Abteilung für Kolloidchemie, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: Yevheniia.Markushyna@mpikg.mpg.de
Oleksandr.Savateiev@mpikg.mpg.de

C. M. Schüßlbauer, T. Ullrich, Prof. D. M. Guldi
Department Chemie und Pharmazie, Interdisziplinäres Zentrum für Molekulare Materialien(ICMM), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstrasse 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202106183> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

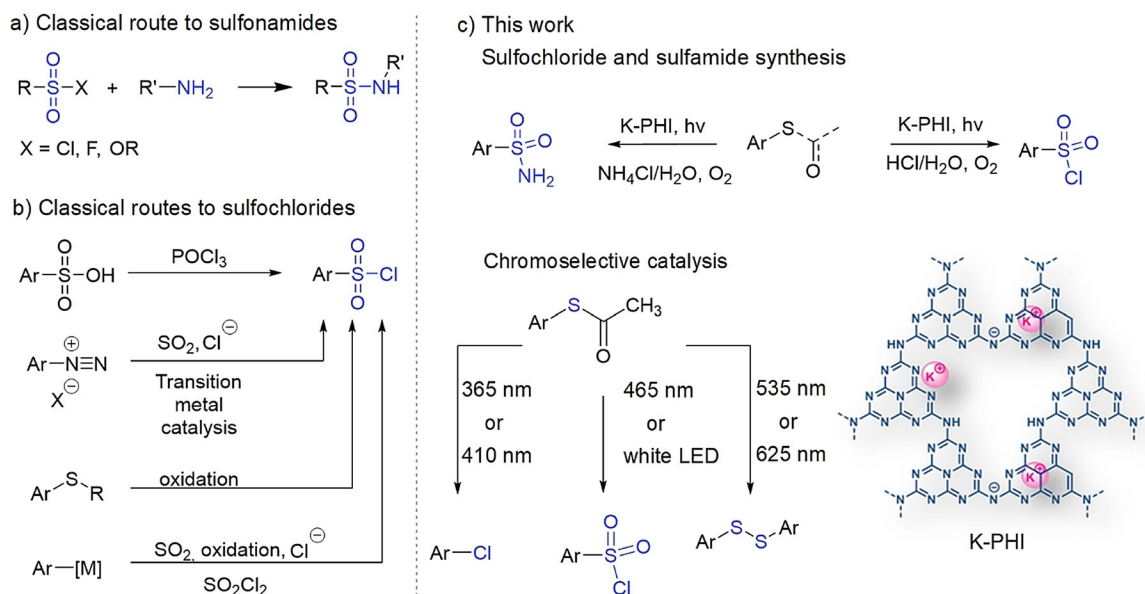
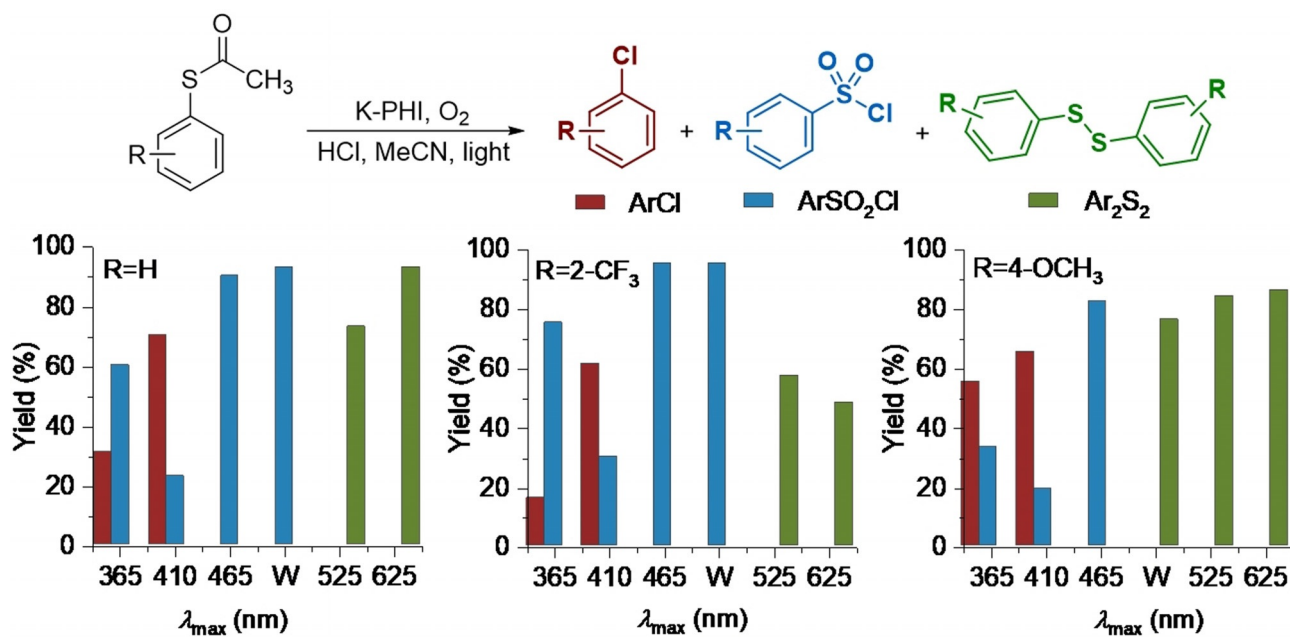


Abbildung 1. Literaturübersicht und Neuheit der vorliegenden Arbeit. a) Klassischer Weg zu Sulfonylamiden; b) Gängige Ansätze in der Sulfonylchloridsynthese; c) Vorgeschlagene Methoden der Sulfonylchlorid- und Sulfonamid-Synthese mit K-PHI-Halbleitern unter Verwendung chromoselektiver Katalyse.



Schema 1. Chromoselektive Oxidation von Thioacetat mit K-PHI. Bedingungen: S-Arylthioacetat 0.04 mmol; K-PHI 4 mg; HCl (36 Gew.-%) 0.1 mL; H₂O 0.1 mL; MeCN 0.5 mL; T = 25 °C; Elektronenfänger – O₂; Bestrahlung mit einer LED bestimmter Wellenlänge. λ_{max} bezeichnet die vom Hersteller angegebene oder aus Emissionsspektren ermittelte maximale Emissionswellenlänge der LED (Abbildung S2). W steht für eine LED, die weißes Licht emittiert. (Detaillierte Ergebnisse sind in Schema S1 zu finden).

Möglichkeit der Photokatalyse dar, das Reaktionsergebnis durch einfache Änderung der Lichtfarbe abzustimmen.^[13]

Es wurde berichtet, dass unter den heterogenen Photokatalysatoren polymeres Kohlenstoffnitrid, ein metallfreier Halbleiter, mehrere organische Reaktionen ermöglicht.^[14] Dieser wurde zur Synthese von Azo- und Azoxy-Verbindungen oder zur enantioselektiven Oxidation von Ethylben-

zol durch Variation der Wellenlänge des Anregungslichts verwendet.^[13a,15] Außerdem besitzt Kalium-Poly(heptazinimid) (K-PHI), ein weiter verfeinerter Kohlenstoffnitrid-Halbleiter, zusätzliche Eigenschaften, die besonders in der organischen Photokatalyse nützlich sind. Insbesondere speichert ein Gramm K-PHI bis zu 1 mmol Elektronen über IDEAS (Illumination-Driven Electron Accumulation in Se-

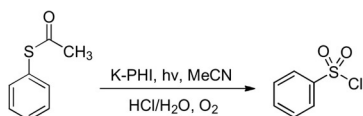
miconductors),^[16] was die Durchführung von Multi-Elektronen-Reaktionen,^[17] Aktivierung von CO₂,^[18] und das Design von hybriden Nanomaterialien für die Sensorik ermöglicht.^[19]

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Reaktivität von Thioacetaten in der chromoselektiven Katalyse mit K-PHI-Halbleitern unter 5 quasi-monochromatischen Lichtquellen vom UV- bis zum nahen IR- und Weißlicht. Es gibt drei Reaktionswege für S-Arylthioacetate: 1) Bildung von Arylchlorid, 2) Bildung von Diaryldisulfid, und 3) Bildung von Sulfonylchlorid (Abbildung 1c). Die Änderung der Wellenlänge der einfallenden Photonen ermöglicht die Selektivität gegenüber einem der drei möglichen Produkte. Unter Verwendung von Photonen der optimalen Energie präsentieren wir eine Methode zur Synthese von Sulfonylchloriden aus einer Vielzahl von Vorstufen, wie z. B. Thiolen, Thioacetaten und Isothiuroniumsalzen, sowie eine One-Pot-Synthese von Sulfonylamiden.

Ergebnisse und Diskussion

Da S-substituierte Thioacetate häufige Substrate für die oxidative Sulfonylchlorierung sind, wurde S-Phenylthioacetat als Modellverbindung gewählt. Unter 465 nm Bestrahlung mit blauem Licht, das der optischen Bandlücke von K-PHI entspricht, wurde, unter Verwendung von HCl in einer Wasser/Acetonitril-Mischung und O₂ als Elektronenakzeptor, Phenylsulfonylchlorid mit einer Ausbeute von 93 % erhalten (Tabelle 1, Eintrag 1). Die Analyse der Reaktionsbedingungen zeigte, dass alle Komponenten und die Bestrahlung notwendig sind (Tabellen S3,4).

Tabelle 1: Screening von Halbleitern und molekularen Photoredox-Komplexen^[a]



Eintrag	Katalysator	Licht	Zeit	Ausbeute (Umwandlung), %*
1	K-PHI	465 nm	20 h	93 (100)
2 ^[b]	K-PHI	465 nm	20 h	10 (15)
3 ^[c]	K-PHI	465 nm	20 h	91 (100)
4	mpg-CN	465 nm	20 h	0 (0)
5	g-CN	465 nm	20 h	0 (0)
6	H-PHI	465 nm	20 h	0 (0)
7	Na-PHI	465 nm	20 h	0 (0)
8	RFT	465 nm	20 h	0 (0)
9	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	465 nm	20 h	0 (0)
10	Ir(ppy) ₃	465 nm	20 h	0 (0)
11 ^[d]	K-PHI	465 nm	20 h	90 (100)
12 ^[e]	KPHI	sunlight	5 h	95 (100)

[a] S-Phenylthioacetat 0.04 mmol; Photokatalysator 4 mg; HCl (36 Gew.-%) 50 µL; H₂O 0.2 mL; MeCN 0.5 mL; T = 25 °C; Elektronenfänger – O₂; LED-Modul 465 nm; [b] recycelter Katalysator; [c] mit KOH zurückgewonnener Katalysator; [d] p-Bromothiophenol 0.55 mmol, K-PHI 50 mg. Isolierte Ausbeute; [e] S-Phenylthioacetat 0.04 mmol; K-PHI 4 mg; HCl (36 Gew.-%) 0.1 mL; H₂O 0.1 mL; MeCN .5 mL; T = 25 °C; Elektronenfänger – O₂; Sonnenlicht 70 mW*cm⁻². *Ausbeuten und Umsätze wurden mittels NMR ausgewertet.

Im Hinblick auf die heterogene Natur von K-PHI haben wir den Halbleiter nach der photokatalytischen Reaktion recycelt. Im zweiten Durchlauf beobachteten wir unter Verwendung von recyceltem K-PHI, dass die Ausbeute an Phenylsulfonylchlorid auf 10 % sank (Eintrag 2).

In unserer früheren Arbeit haben wir festgestellt, dass unter sauren Bedingungen ein Verlust von Kalium und eine teilweise Hydrolyse stattfindet.^[20] In Anbetracht der zeolithähnlichen Natur von K-PHI wurden Kaliumkationen durch Behandlung mit KOH-Lösung wieder in das Poly(heptazinimid)-Gerüst eingebracht, was zur Wiederherstellung der ursprünglichen K-PHI-Aktivität führte (Eintrag 3).

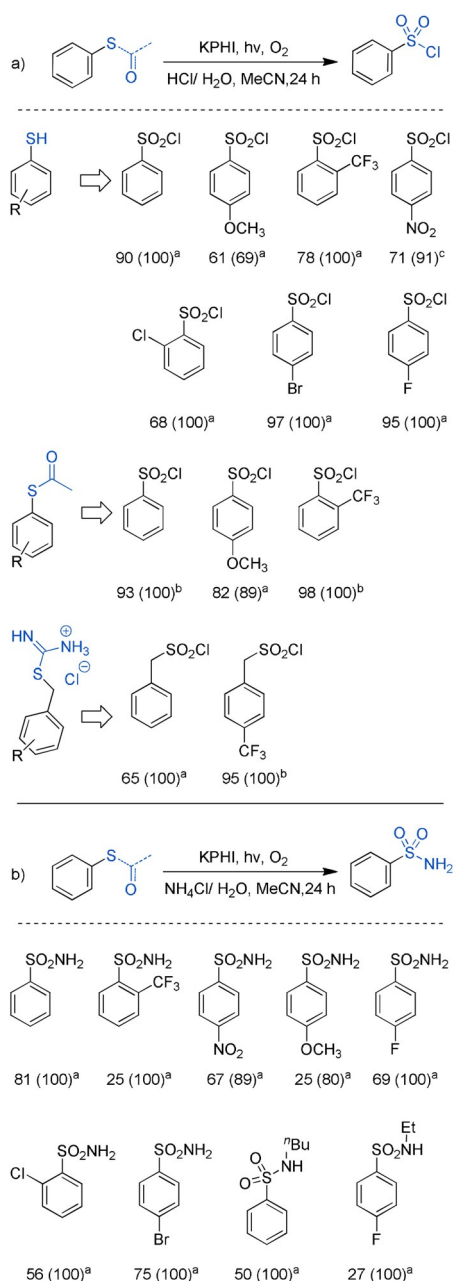
Zum Vergleich wurden die Leistungen anderer Kohlenstoffnitride und mehrerer gängiger homogener Photoredox-Komplexe in dieser Reaktion bewertet. Überraschenderweise stellten wir fest, dass andere Kohlenstoffnitridmaterialien und molekulare Photoredoxkomplexe nur zur Rückgewinnung des Ausgangs-Phenylthioacetats führten (Einträge 4–10). Das Scale-up der Reaktion wurde im 0.55 mmol-Maßstab mit einer Ausbeute von 90 % durchgeführt (Eintrag 11). Darüber hinaus wurde die Effizienz der Methode durch die Reaktion unter Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht belegt, die in nur 5 Stunden zur vollständigen Umsetzung des Substrats führte (Eintrag 12).

Unter Berücksichtigung der chromoselektiven Katalyse durch Kohlenstoffnitride und molekulare Katalysatoren^[13a-c,15] und die verschiedenen Reaktionswege, die für S-Phenylthioacetate^[21–24] unter Redoxbedingungen möglich sind, untersuchten wir den Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Selektivität der Umwandlung von S-Arylthioacetaten. Zu diesem Zweck wurden drei Substrate mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften ausgewählt; elektronenreiches 4-Methoxyphenylthioacetat, elektronenarmes 2-Trifluormethylphenylthioacetat und Phenylthioacetat. Es bildeten sich abhängig vom eingesetzten Licht drei verschiedene Produkte. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Schema 1 dargestellt.

Aus Schema 1 geht hervor, dass die Selektivität der Reaktion durch Optimierung der Wellenlänge des einfallenden Lichts eingestellt werden kann. Es wird gezeigt, dass eine Bestrahlung mit 365 oder 410 nm notwendig ist, um Arylchloride zu erhalten. Für die Herstellung von Sulfonylchloriden kann sowohl 465 nm als auch weißes LED-Licht verwendet werden, während die Bestrahlung mit 525/625 nm Disulfide erzeugt.

Mit diesem Ansatz wurden verschiedene aromatische Sulfonylchloride unter Bestrahlung mit einer geeigneten Lichtquelle synthetisiert (Schema 2a). Die vorgeschlagene Methode erlaubt auch die Verwendung verschiedener Thio-Derivate als Ausgangssubstrate: freie Thiole, Thioacetate und Isothiuroniumsalze, wobei die Art des Thio-Vorläufers die Reaktion nur geringfügig beeinflusst und das Produkt in guter Ausbeute und Selektivität erhalten werden kann. Zum Beispiel wurde Phenylsulfonylchlorid aus Thiophenol mit 90 % Ausbeute und aus Phenylthioacetat mit 93 % Ausbeute unter den gleichen Bedingungen synthetisiert.

Obwohl die Synthese von Sulfonylchloriden der anspruchsvollste Schritt zur Herstellung von Sulfonylamide ist, wäre es von Vorteil diese in einem Schritt herzustellen. Eine



Schema 2. Umfang der Substrate für die oxidative Synthese von Sulfonylchloriden (a) und Sulfonylamiden (b). a) Bedingungen: Substrat 0.04 mmol; K-PHI 4 mg; HCl (36 Gew.-%) 0.1 mL; H₂O 0.1 mL; MeCN 0.5 mL; T = 25 °C; Elektronenfänger – O₂; Bestrahlung mit LED-Modul. ^a Bestrahlung mit LED-Modul 465 nm (46.2 mWcm⁻²); ^b Bestrahlung mit weißer LED (139.3 mWcm⁻²); ^c Bestrahlung mit LED-Modul 465 nm (22.6 mWcm⁻²). b) Bedingungen: Substrat 0.04 mmol; K-PHI 4 mg; NH₄Cl 0.19 mmol oder RNH₃Cl 0.23 mmol; H₂O 0.2 mL; MeCN 0.5 mL; T = 25 °C; Elektronenfänger – O₂; Bestrahlung mit blauer LED 465 nm (46.2 mWcm⁻²). Ausbeute und Umsatz (in Klammern) sind in % angegeben und wurden mittels ¹H NMR oder GC-MS bestimmt.

leichte Modifikation, *d. h.* die Verwendung von NH₄Cl anstelle von HCl, führte in einem einzigen Schritt zu mehreren Sulfonylamiden, jedoch war für alle eine Bestrahlung mit blauem Licht erforderlich (Schema 2b).

Um den Wert unserer Methode zu erhöhen und deren Anwendungsmöglichkeiten neben der Veränderung des ent-

sprechenden Thiols zu erweitern, untersuchten wir Reaktionen mit verschiedenen Aminen. So ergaben primäre Amine, wie Ethylamin und Butylaminhydrochloride, N-substituierte Sulfonylamide. Photokatalytische Versuche mit sekundären Aminen, wie *z. B.* Diethylamin, scheiterten dagegen an der Bildung des gewünschten Produkts.

Insgesamt konnten mit der entwickelten Methode von elektronenreichen und elektronenarmen Thiolen abgeleitete Sulfonylchloride und Sulfonamide sowie deren Derivate synthetisiert werden.

Bei der Bestrahlung von S-Phenylthioacetat mit 365, 465 und 525 nm ohne K-PHI findet keine Substratumwandlung statt, was darauf schließen lässt, dass Chlorbenzol, Phenylsulfonylchlorid und Disulfid nur mittels photokatalytischem Prozess entstehen. Ebenso erfolgte bei Bestrahlung von Phenylsulfonylchlorid mit 365, 465 und 525 nm, mit oder ohne Zugabe von K-PHI, keine Umwandlung in irgendwelche Produkte. Dies deutet darauf hin, dass sich Chlorbenzol und Diphenyldisulfid nicht direkt aus Phenylsulfonylchlorid ableiten, sondern deren Bildungsweg ebenso photokatalytisch stattfindet (Tabellen S5,S6).

Die Erhöhung der Ausbeute an Arylchloriden bei 410 nm-Bestrahlung lässt sich wahrscheinlich auf den höheren Fluss von 410 nm-Photonen, *d. h.* 0.2 μmols⁻¹cm⁻², im Vergleich zu 0.05 μmols⁻¹cm⁻² bei 365 nm-Photonen, zurückführen (Abbildungen 2a, S9). Dennoch wird der Weg der S-Phenylthioacetat-Umwandlung durch die Energie eines Photons und nicht durch den Gesamtfluss definiert.

Die Redox-Eigenschaften der Ausgangs-S-Acetate wurden mittels zyklischer Voltammetrie (CV) ausgewertet (Abbildung S10). Die Oxidation für das elektronenreiche 4-Methoxyphenylthioacetat wird bei +1.58 V beobachtet, während die für das freie S-Phenylthioacetat bei +1.94 V auftritt und die für das elektronenarme CF₃-substituierte S-Acetat bei +1.99 V gegen NHE. Daher erfordert die photokatalytische Oxidation von Thioacetaten ein Valenzband (VB)-Potential von mindestens +2.0 V gegen NHE. Diese Anforderung erfüllen bei den untersuchten Katalysatoren nur die Poly(heptazinimid)e (Tabelle S2).

Unter Verwendung der wie in den photokatalytischen Experimenten genutzten Anregungswellenlängen, wurden für die K-PHI-Suspension und das Reaktionsgemisch Steady-State-Fluoreszenzmessungen durchgeführt (Abbildung S11). Die Anregung der reinen K-PHI-Suspension bei verschiedenen Wellenlängen führt zu einer unveränderlichen Position des Emissionsmaximums. Wurde jedoch das Reaktionsgemisch mit Licht längerer Wellenlängen angeregt, verschob sich das Emissionsmaximum und die Emissionsintensität nahm zu. Zusätzlich wurde unter der Verwendung kürzerer Wellenlängen eine schnellere Trennung der Exzitonen beobachtet, wie in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen dokumentiert (Abbildungen 2b, S17–19). Dieses Phänomen unterstreicht die Abhängigkeit der Dynamik des angeregten Zustands des K-PHIs von der Wellenlänge des einfallenden Lichts.

Um die Wechselwirkungen zwischen S-Thioacetaten und K-PHI zu untersuchen, wurden Fluoreszenzmessungen durchgeführt (Abbildung S12). Die Zugabe von Thioacetaten führte zum Quenchen der K-PHI-Fluoreszenz. Bei der Ver-

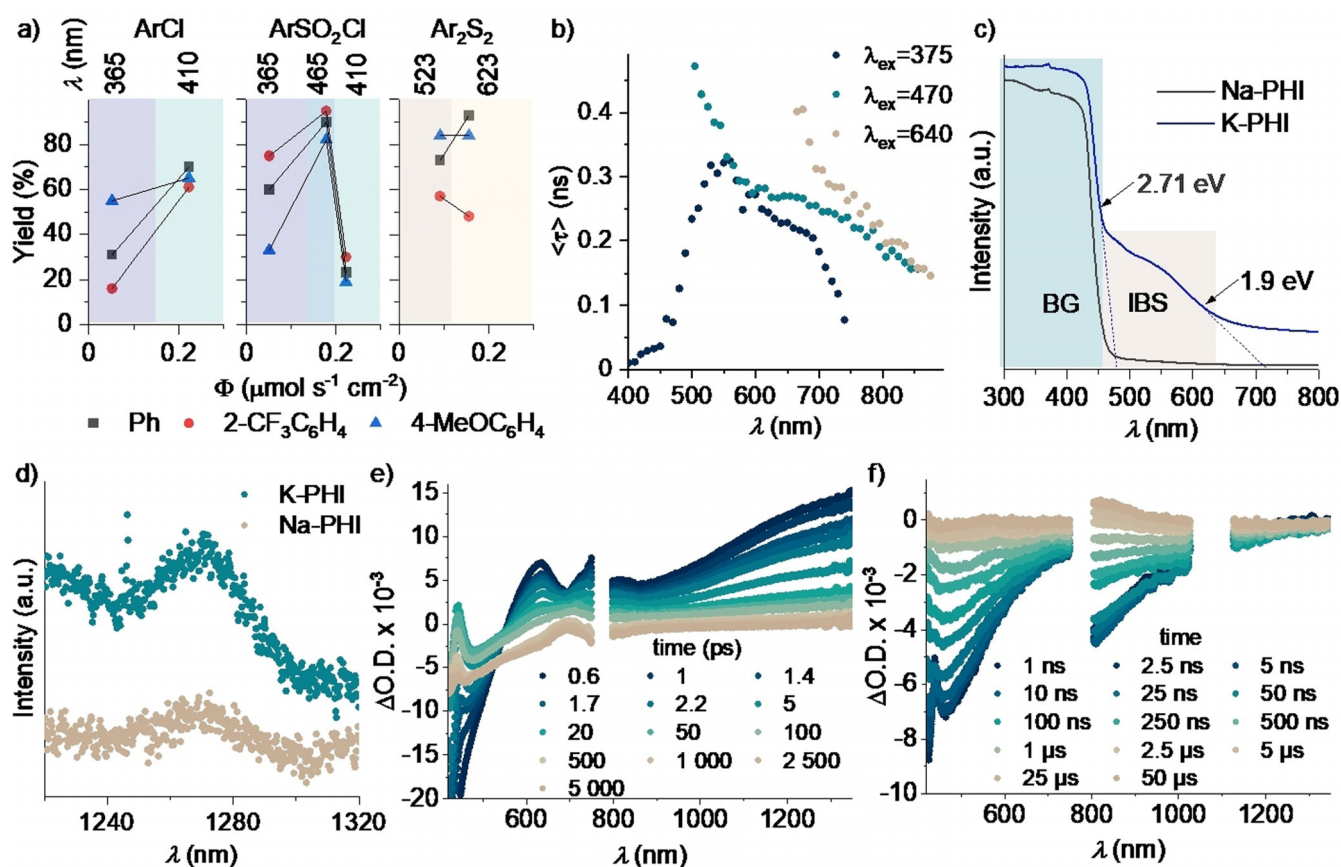


Abbildung 2. Begründung der Aktivität von K-PHI bei der Sulfonylechlorid-Synthese und der chromoselektiven Synthese von Arylchloriden und Diaryldisulfiden. a) Korrelation der Arylchlorid-, Sulfonylechlorid- und Disulfidausbeuten mit dem Photonenfluss verschiedener LEDs; b) Untersuchung der Abhängigkeit der Exzitonlebensdauer vom Anregungslicht; c) DRUV-VIS-Spektren von K-PHI- und Na-PHI-Pulvern; d) Singulett-Sauerstoff-Fluoreszenzmessungen für K-PHI und Na-PHI ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$); Sub-Pikosekunden- (e) und Nanosekunden- (f) Anregungs-Abfrage-Transienten-Absorptionsmessungen ($\lambda_{\text{ex}} = 387 \text{ nm}/2 \mu\text{J}$) von K-PHI-Suspension in mit O₂ gespültem MeCN.

wendung von elektronenreichen gegenüber elektronenarmen Substraten wird der Quenching-Effekt deutlicher und nimmt in folgender Reihenfolge ab: 4-MeOC₆H₄SAc > PhSAc > 2-CF₃C₆H₄SAc (siehe Schema 1 für chemische Strukturen). Dieser Trend korreliert gut mit ihren in den CV-Messungen ermittelten Oxidationspotentialen (Abbildung S10).

Sauerstoff spielt bei der untersuchten Reaktion eine entscheidende Rolle. Kürzlich haben wir gezeigt, dass Intra-band-Zustände in K-PHI für den sequentiellen Energietransfer zu O₂ und die anschließende ¹O₂-Sensibilisierung verantwortlich sind.^[25] Im Rahmen der Sulfonylechlorid-Synthese ergab Na-PHI kein gewünschtes Produkt, da es in der Tat keine Intra-band-Zustände in diesem System gibt, die an der ¹O₂-Sensibilisierung beteiligt sein könnten und sonst als Banden im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums beobachtet werden würden (Abbildung 2c). Im Gegensatz dazu zeigt K-PHI zwei Banden im diffus reflektierenden UV-VIS-Spektrum (DRUV-VIS), zurückzuführen auf eine für Kohlenstoffnitride typische intrinsische Bandlücke (BG) von 2.71 eV (bisher $\pi-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet) und eine Bande von ca. 1.9 eV, die mit Intra-band-Zuständen (IBS) zusammenhängt (bisher $n-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet). Die geringere Fluoreszenz-Quanteneffizienz von K-PHI im Vergleich zu Na-PHI, ist ein weiterer Beleg für mehr Oberflächenzustän-

de, die zum Einfangen von Exzitonem zur Verfügung stehen (Abbildung S16).

Aufgrund dieser Strukturmerkmale wird durch K-PHI eine deutlich höhere Konzentration von ¹O₂ erzeugt. Diese Erkenntnis wurde im Nahinfrarot (nIR)-Phosphoreszenzmessungen mit einer 360 nm Photoanregung bestätigt (Abbildungen 2d, S20).^[26]

Auch mittels transienten Absorptionsspektroskopie (TAS)-Messungen wurde das unterschiedliche Verhalten von K-PHI und Na-PHI nachgewiesen. Die Dynamik der angeregten Zustände bei Ar-gespülten Dispersionen von K-PHI und Na-PHI ist sehr ähnlich. Direkt nach der Photoanregung bildet sich eine negative differentielle Transientenabsorption, das Grundzustandsausbleichen (GSB), bis 600 nm zusammen mit der Ausbildung einer positiven Absorption im nIR-Bereich beginnend bei 900 nm bis 1350 nm (Abbildung S21). Innerhalb von 2 ps bildet sich ein scharfes Maximum bei 440 nm, welches schnell negativ und von der GSB überlagert wird, dessen Signal nach 300 ps den gesamten sichtbaren Bereich dominiert.

O₂ gespülte Lösungen verhalten sich hierzu gegensätzlich. Im Spektrum von K-PHI bildet sich direkt nach der Photoanregung eine positive Transiente mit Maxima bei etwa 630 und 750 nm (Abbildung 2e,f). Innerhalb von 3 ps gehen beide

Maxima in ein einziges Maximum bei 690 nm über. Auf längeren Zeitskalen, *d. h.* nach 1 μ s, bildet sich eine positive differentielle Transientenabsorption zwischen 850 und 1000 nm. Diese Beobachtung wird auf das Quenchen des vorangehenden angeregten Zustandes des K-PHI durch Sauerstoff zurückgeführt, welches sich als diffusionskontrolliert erweist. Für Na-PHI, dessen spektrale Änderungen sowohl in Argon- als auch in Sauerstoffatmosphäre gleich sind, wurde kein ähnlicher Transient detektiert (Abbildung S21).

Diskussion des Mechanismus

Der Mechanismus der chromoselektiven Umsetzung von Thioderivaten zu Arylchloriden, Sulfonylchloriden und Aryldisulfiden ist in Abbildung 3 skizziert. Wie das Absorptionsspektrum zeigt, führen Photonen niedriger Energie bei 535 nm zu einem „IBS-CB“-Elektronentransfer zur Anregung von Elektronen aus dem Intra-Band-Zustand in das

Leitungsband (Abbildungen S23,24 und Diskussion in den unterstützenden Informationen).^[25] Die Bildung von Diaryldisulfiden wird daher durch die Deacetylierung von Arylthioacetat und anschließender Kopplung von Thiylradikalen an Disulfide erklärt. Dieser Prozess wird wahrscheinlich durch das aus einem Energietransferpfad stammende $^1\text{O}_2$ ausgelöst, da Photonen von 2.38 eV (grünes Licht) und 2.0 eV (rotes Licht) nicht ausreichen, um Exzitonen, unter Berücksichtigung der optischen Bandlücke des K-PHI von 2.71 eV, effektiv zu trennen. Die Bildung von $^1\text{O}_2$ wurde in EPR-Experimenten mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TEMP) verifiziert, in welchen unter 530 nm-Bestrahlung das ansteigende Signal von TEMPO aufgrund von eingeschlossenem $^1\text{O}_2$ nachgewiesen wurde (Abbildung 3 a, S25).

Die Bestrahlung von K-PHI mit Photonen höherer Energie (mit 410 oder 465 nm) ermöglicht einen „VB-CB“-Elektronentransfer, *d. h.* die Anregung von Elektronen vom Valenz- zum Leitungsband, was eine intrinsische Bandlücke von CN-Materialien darstellt. Ein solch angeregter Zustand

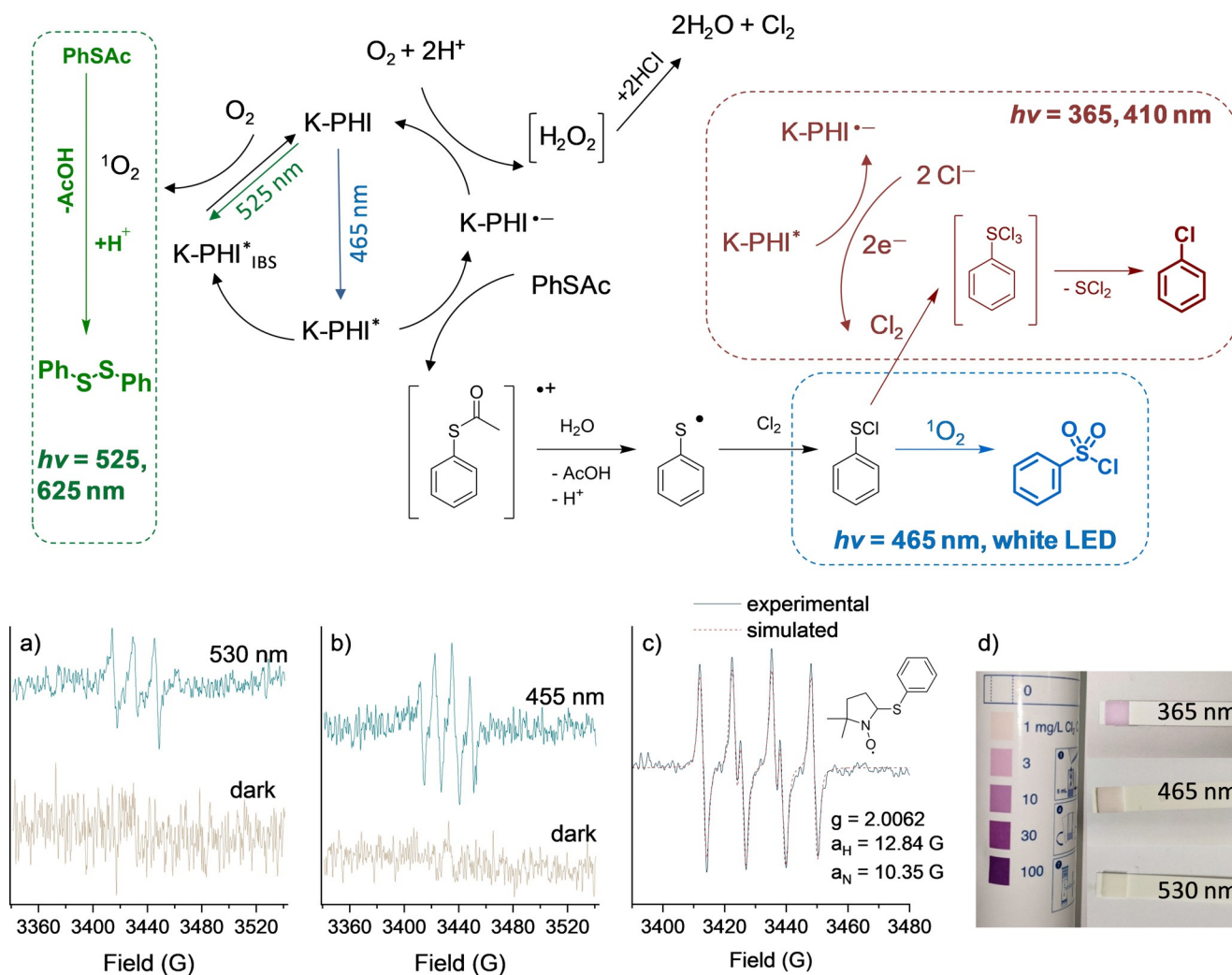


Abbildung 3. Der vorgeschlagene Mechanismus der chromoselektiven Umwandlung von Thio-Derivaten in Sulfonylchloride, Arylchloride und Disulfide. a) EPR-Spektren unter 530 nm-Bestrahlung und im Dunkeln von K-PHI 4 mg und TEMP 5 μ L in 0.5 mL MeCN. b) EPR-Spektren unter 455 nm-Bestrahlung und im Dunkeln von K-PHI 4 mg und DMPO 5 μ L in 0.5 mL $\text{H}_2\text{O}:\text{MeCN}$ (1:10). c) Experimentelle und simulierte EPR-Spektren des DMPO-Thiyl-Radikaladdukts (K-PHI 4 mg, PhSAc 5 mg, DMPO 5 μ L in 0.5 mL entgastem MeCN unter 415 nm-Bestrahlung). d) Nachweis von Cl_2 mit Quantofix®-Chlor-Teststreifen.

des K-PHI kann entweder einen Energie- oder einen Elektronentransferpfad durchlaufen. Betrachtet man den photokatalytischen Zyklus, der auf Elektronentransfer beruht, so ergibt die Ein-Elektronen-Oxidation von Thioacetat das Radikalanion von K-PHI und das Radikalkation von Thioacetat. Letzteres zersetzt sich zum entsprechenden Thiylradikal und koppelt mit Chlor zu Sulfenylchlorid. Durch EPR und die Reaktion mit DMPO wurde die Bildung des Phenylthiylradikals bestätigt (Abbildung 3c, ausführliche Diskussion in den Hintergrundinformationen). Insbesondere ein Signal mit den Kopplungskonstanten von $a_{\beta-H} = 12.84$ G und $a_N = 10.35$ G ($g = 2.0062$) kann einem Addukt von DMPO mit dem Phenylthiylradikal zugeordnet werden. Dies wurde durch die GC-MS-Analyse gestützt (Abbildung S28–31).^[27] Das K-PHI-Radikalanion wiederum wird durch O₂ zum Peroxid oxidiert und reagiert mit HCl unter Bildung von Cl₂.^[28]

Unter Bestrahlung mit blauem Licht von 465 nm fördert K-PHI die Oxidation von Sulfenylchlorid durch O₂ zu Sulfonylchlorid (Abbildung S32). Daher nehmen wir an, dass die 465 nm-Bestrahlung den O₂ sowohl durch Energie- als auch durch Elektronentransfer aktiviert. Der Elektronentransfer zu O₂ wurde in EPR-Experimenten mit 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO) untersucht. Der Nachweis für DMPO-OH wurde in Bestrahlungsexperimenten mit 415 nm- und 455 nm- LEDs erbracht, fiel jedoch negativ bei der Verwendung von grünem Licht (530 nm) aus (Abbildung S25). In EPR-Experimenten mit TEMP bestätigte die Bildung von TEMPO den Energietransfer bei Bestrahlung mit 415 und 455 nm (Abbildung S25).

Die Selektivität der 410 nm-Bestrahlung zur Herstellung von Arylchloriden lässt sich wie folgt erklären. Unter 365 oder 410 nm Bestrahlung, was Energien von 3.02 bzw. 3.4 eV entsprechen, findet eine Zwei-Elektronen-Oxidation von Cl⁻ durch K-PHI^{*} statt. Aufgrund des Chlorüberschusses kommt es zu einer Überchlorierung von Sulfenylchlorid unter Bildung von instabilen Arylschwefeltrichloriden, welche sich schnell zu Arylchloriden zersetzen.^[29]

Es sind also zwei verschiedene Oxidationen im Reaktionsgemisch möglich. Zum einen die Oxidation von Thioacetat und zum anderen die Oxidation von Cl⁻. Unter 465 nm-Bestrahlung wird die Ein-Elektronen-Oxidation von Thioacetat begünstigt, während die Bestrahlung mit 365 nm einen hochenergetischen Zwei-Elektronen-Prozess, wie die Oxidation von Cl⁻, möglich macht. Der von uns vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wurde durch die Bestimmung der Cl₂-Konzentrationen mit Quantofix[®] Chlor-Streifen untermauert. Unter 365 nm-Bestrahlung wurden deutlich höhere Cl₂-Konzentrationen von 3–10 mg L⁻¹ (Abbildung 3d, S26) nachgewiesen als unter 465 nm mit 1 mg L⁻¹, während unter 530 nm-Bestrahlung kein Cl₂ nachweisbar war.

Neben seinem hohen Oxidationspotential und der Fähigkeit, ¹O₂ zu bilden, könnte sein negativ geladenes polymeres Anion der Grund dafür sein, dass K-PHI das einzige aktive Material in der diskutierten Reaktion (Tabelle 1) ist. Es ermöglicht die Zwischenspeicherung des Oxidationsprodukts von Cl⁻. Das Addukt des Polyanions von Poly(heptazinimid) und dem aktiven Chlor ähnelt der Struktur des N-Chlorsuccinimids (NCS), welches eine übliche Quelle für

aktives Chlor in der organischen Synthese ist (Schema S27)).^[21] Unter Berücksichtigung des Kaliumgehalts in K-PHI von 8 % und unter Verwendung der Ergebnisse aus Tabelle 1 (Eintrag 11), beträgt die Umsatzzahl (TurnOver Number, TON) 85, woraus wir schließen, dass mit Poly(heptazinimid), im Gegensatz zu einer Reaktion mit NCS, ein Weg der N-H-Rückgewinnung zu N-K existiert, d. h. dass ein zuvor nicht katalytischer Prozess katalytisch umsetzbar werden könnte.

Schlussfolgerung

In der vorliegenden Arbeit haben wir die chromoselektive Photokatalyse am Beispiel der oxidativen Chlorierung von Thiobenzolen mit Kohlenstoffnitrid K-PHI eingehend untersucht. Drei Produkte, Sulfonylchloride, Arylchloride und Aryldisulfide, werden selektiv aus demselben Reaktionsgemisch gebildet, indem einfach die Wellenlänge des einfallenden Lichts variiert wird. Darüber hinaus wurden zum ersten Mal photokatalytische Methoden für die Synthese von aromatischen Sulfonylchloriden und Amiden aus Thioderivaten entwickelt. Die hohe Leistungsfähigkeit der vorgeschlagenen Methode wird auch durch die Untersuchung der Reaktion bei direktem Sonnenlicht mit einer Ausbeute von 95 % innerhalb eines Zeitraums von 5 Stunden gezeigt. Der Mechanismus der chromoselektiven Katalyse ist recht komplex, wird jedoch durch die Kombination mehrerer einzigartiger Eigenschaften von K-PHI, dem Vorhandensein von Intra-band-Zuständen, die sowohl Energie- als auch Elektronentransfer ermöglichen, das hohe Oxidationspotential, die Fähigkeit zu Multi-Elektronen-Transformationen und eine negativ geladene Polymerstruktur, erklärt.

Danksagung

AS, YM und MA bedanken sich bei der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: chromoselektive Katalyse · Kohlenstoffnitrid · organische Synthese · Photoredox-Katalyse · Sulfonylchlorid

- [1] a) M. Feng, B. Tang, S. H. Liang, X. Jiang, *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200–1216; b) P. S. J. Cheetham, in *Biotechnology of Aroma Compounds. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Bd. 55 (Hrsg.: R. G. Berger), Springer, Berlin, Heidelberg, **1997**, S. 1–49; c) R. J. McGorin, in *Volatile Sulfur Compounds in Food*, Bd. 1068, American Chemical Society, Washington, **2011**, S. 3–31; d) P. Devendar, G. F. Yang, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 82.

- [2] F. Bosch, L. Rosich, *Pharmacology* **2008**, *82*, 171–179.
- [3] K. A. Scott, J. T. Njardarson, in *Sulfur Chemistry* (Hrsg.: X. Jiang), Springer, Cham, **2019**, pp. 1–34.
- [4] J. J. Li, E. J. Corey, *Drug Discovery: Practices, Processes, and Perspectives*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [5] a) M. Feng, B. Tang, S. H. Liang, X. Jiang, *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200–1216; b) P. J. Hogan, B. G. Cox, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 875–879; c) J. Hoyle, in *Sulphonic Acids, Esters and their Derivatives* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, pp. 351–399.
- [6] K. K. Anderson, in *Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis, D. N. Jones), Pergamon Press, Oxford, **1979**, pp. 331–350.
- [7] a) E. D. Weil, *J. Polym. Sci. Part A* **1995**, *33*, 2091; b) G. H. Whitham, *Organosulfur Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1995**; c) K. Tanaka, in *Sulphonic Acids, Esters and their Derivatives* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, pp. 401–452.
- [8] R. Chaudhary, P. Natarajan, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 6458–6479.
- [9] a) S. Fujita, *Synthesis* **1982**, 423–424; b) E. E. Gilbert, *Synthesis* **1969**, *1*, 3–10.
- [10] H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch, O. Steinfurt, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 841–852.
- [11] M. Májek, M. Neumeier, A. Jacobi von Wangelin, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 151–155.
- [12] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10188–10228.
- [13] a) Y. Dai, C. Li, Y. Shen, T. Lim, J. Xu, Y. Li, H. Niemantsverdriet, F. Besenbacher, N. Lock, R. Su, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 60; b) A. M. Martínez-Gualda, R. Cano, L. Marzo, R. Pérez-Ruiz, J. Luis-Barrera, R. Mas-Ballesté, A. Fraile, V. A. de la Peña O'Shea, J. Alemán, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2634; c) I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676–7679; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7806–7810.
- [14] a) Y. Markushyna, C. A. Smith, A. Savateev, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1294–1309; b) A. Savateev, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9790–9808.
- [15] L. Schmermund, S. Reischauer, S. Bierbaumer, C. K. Winkler, A. Diaz-Rodriguez, L. J. Edwards, S. Kara, T. Mielke, J. Cartwright, G. Grogan, B. Pieber, W. Kroutil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6965–6969; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 7041–7045.
- [16] Y. Markushyna, P. Lamagni, C. Teutloff, J. Catalano, N. Lock, G. Zhang, M. Antonietti, A. Savateev, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 24771–24775.
- [17] Y. Markushyna, A. Völkel, A. Savateev, M. Antonietti, S. Filonenko, *J. Catal.* **2019**, *380*, 186–194.
- [18] Y. Markushyna, P. Lamagni, J. Catalano, N. Lock, G. Zhang, M. Antonietti, A. Savateev, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7336–7342.
- [19] A. Savateev, Y. Markushyna, C. M. Schüßlbauer, T. Ullrich, D. M. Guldi, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7436–7443; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 7512–7520.
- [20] Y. Markushyna, C. Teutloff, B. Kurpil, D. Cruz, I. Laueremann, Y. Zhao, M. Antonietti, A. Savateev, *Appl. Catal. B* **2019**, *248*, 211–217.
- [21] A. Nishiguchi, K. Maeda, S. Miki, *Synthesis* **2006**, *2006*, 4131–4134.
- [22] J. Choi, N. M. Yoon, *Synlett* **1995**, 1073–1074.
- [23] H. M. Meshram, A. Bandyopadhyay, G. S. Reddy, J. S. Yadav, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2705–2709.
- [24] H. M. Meshram, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2521–2522.
- [25] A. Savateev, N. V. Tarakina, V. Strauss, T. Hussain, K. ten Brummelhuis, J. M. Sánchez Vadillo, Y. Markushyna, S. Mazzanti, A. P. Tyutyunnik, R. Walczak, M. Oschatz, D. M. Guldi, A. Karton, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15061–15068; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 15172–15180.
- [26] Die Anregung mit 460 nm und 620 nm führte aufgrund der sehr geringen K-PHI-Menge, der kurzen Bestrahlungszeit und der schwächeren Lichtquelle, die für die Messung verwendet wurde, zu einem geringeren oder keinem Signal der ¹O-Phosphoreszenz (Abbildung S20).
- [27] O. Sala, N. Santschi, S. Jungen, H. P. Luthi, M. Iannuzzi, N. Hauser, A. Togni, *Chemistry* **2016**, *22*, 1704–1713.
- [28] R. S. Livingston, W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2069–2082.
- [29] I. B. Douglass, B. S. Farah, E. G. Thomas, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1996–1999.

Manuskript erhalten: 7. Mai 2021
Veränderte Fassung erhalten: 22. Juni 2021
Akzeptierte Fassung online: 5. Juli 2021
Endgültige Fassung online: 8. August 2021