



Doctoral Thesis

The photochemistry of α -ketol sulfonates

Author(s):

Iwasaki, Shigeo

Publication Date:

1968

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000085809> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4176

**THE PHOTOCHEMISTRY OF
 α -KETOL SULFONATES**

DISSERTATION

submitted to the Swiss Federal Institute of Technology, Zurich
for the degree of Doctor of Technical Sciences

by

SHIGEO IWASAKI

Master of Pharmaceutical Sciences,
University of Tokyo

born June 21, 1937
Citizen of Japan

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. O. Jeger and
P.-D. Dr. K. Schaffner

Juris Druck + Verlag Zurich
1968

VI SUMMARY

The photochemistry of α -sulfonyloxy ketones, which results in the elimination of the elements of sulfonic acid, has been investigated. The elimination step could be shown to require a non-eclipsed conformation of the C=O and the C $_{\alpha}$ -O bonds and to proceed either completely or to a large extent in a heterolytic fashion. The resulting cationic species $^+C_{\alpha}-C=O$ is stabilized either by addition of a nucleophile or by the elimination of a proton, with or without prior skeletal rearrangement.

Additional experiments concerned direct and sensitized photolyses of alkanol sulfonates which were found to eliminate the elements of sulfonic acids to give olefinic products partially due to intermediate rearrangements. These reactions are very inefficient, and evidence for the radical nature was found.

Photolytically excited naphthalene was found to displace α -sulfonyloxy and α -chloro substituents in the ketones and to provide a novel route to 1-alkylated naphthalenes.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptziel dieser Arbeit bildete die Untersuchung der lichtinduzierten Spaltung von α -Sulfonyloxyketonen, die unter Elimination der Elemente von Sulfonsäure erfolgt. Als sterische Voraussetzung dieser Photoreaktion wurde die nichtplanare Anordnung der C=O- und C α O-Bindungen gefunden. Die Spaltung erfolgt mindestens vorwiegend heterolytisch unter Ausbildung von Primärprodukten des Typus $^+C\ \alpha-C=O$, die durch Addition eines Nukleophils oder durch Protonelimination stabilisiert werden, wobei vorgängig Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts auftreten können.

Zusätzliche Experimente zeigten, dass bei direkter Bestrahlung bzw. Sensibilisierung Alkanolsulfonate ebenfalls unter Sulfonsäureelimination entsprechende Olefine liefern können. Dieser Reaktions-Typus erfolgt äusserst langsam und mindestens teilweise über freie Radikale.

Photochemisch angeregtes Naphthalin vermag α -Sulfonyloxy- und α -Chlorosubstituenten in Ketonen zu substituieren. Diese neuartige Reaktion liefert 1-alkylierte Naphthaline.