

Verfügung. Andererseits aber darf er sich von diesen Institutionen auch nicht die Lösung aller seiner Informationsprobleme erwarten. Viele Anregungen für seine Arbeit gewinnt er nur dadurch, daß er die Fachliteratur auf sich einwirken läßt, und bei grundsätzlichen Neuerungen in der Wissenschaft generell und speziell auf seinem Arbeitsgebiet ist dies neben kollegialen Kontakten der einzige Weg,

sich auf dem laufenden zu halten. Auch in einem Zeitalter der sehr großen und hochwirksam befragbaren Informationsspeicher werden also die laufend erscheinende Fachliteratur und die eigenen Literaturstudien des Wissenschaftlers ihren Platz behaupten können.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [A 976]

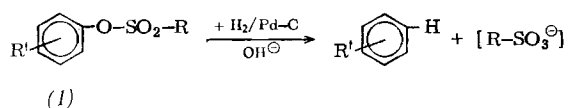
## ZUSCHRIFTEN

### Hydrierende Abspaltung phenolischer Hydroxygruppen

Von Karl Clauß und Harald Jensen<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Heteroring des 1,2,3-Benzoxathiazin-4(3*H*)-on-2,2-dioxids öffnet sich bei katalytischer Hydrierung mit Palladiumkohle in Gegenwart äquivalenter Mengen Base zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff<sup>[1]</sup>. Die Übertragung dieses Befunds auf Sulfonsäure-arylester (1) zeigte, daß sich phenolische Hydroxygruppen allgemein in Form ihrer Sulfonsäureester durch katalytische Hydrierung bei 20–40°C und Atmosphärendruck abspalten lassen.



Basen wie Natronlauge, Alkalimetallalkoholate oder tertiäre Amine beschleunigen die Reaktion deutlich, wobei für einen glatten Verlauf äquivalente Mengen der Base günstig sind. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser und besonders Methanol. Die Temperatur wählt man zweckmäßig zwischen 20 und 40°C, um Überhydrierung zu vermeiden. Als Katalysator dient Palladium auf Kohle; Platin- und Nickelkatalysatoren zeigen keine vergleichbare Aktivität. Im Gegensatz zur bekannten Spaltung von Sulfonsäure-arylestern mit überschüssigem Raney-Nickel<sup>[2–5]</sup> genügen hier katalytische Mengen Palladium (1–1,5 mg Pd/mmol Ester).

Beispiele für die Hydrogenolyse sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Chlorsubstituenten werden hydrierend entfernt, wobei entsprechend mehr Base zugegeben werden muß, um den freigesetzten Chlorwasserstoff zu binden. Hydrierbare Gruppen, z. B. Formyl, werden hydriert, so daß man auf diesem Weg von Vanillin zum schwer zugänglichen *m*-Methoxybenzylalkohol gelangt.

Arbeitsvorschrift:

Das Phenol wird mit Methansulfonsäurechlorid in Gegenwart der äquivalenten Menge Pyridin bei 20–60°C verestert. Zur Hydrierung rührt man 60 mmol dieses Sulfonsäure-arylesters in 100 ml Methanol mit 60 mmol Triäthyl-

amin und 1,5 g (5-proz.) Palladiumkohle unter Wasserstoff bei 25–40°C, bis die berechnete Menge Wasserstoff verbraucht ist, filtriert vom Katalysator ab und isoliert das Spaltprodukt (Benzol wurde nicht isoliert, sondern gaschromatographisch bestimmt).

Tabelle 1. Hydrierende Spaltung von Phenylestern C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—O—SO<sub>2</sub>R zu Benzol (Palladiumkohle als Katalysator).

R	Lösungsmittel	Base	Ausb. [%]
H <sub>2</sub> N	H <sub>2</sub> O	NaOH	50
H <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> ONa	65
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> ONa	75
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Et <sub>3</sub> N	82
CH <sub>3</sub> O—CONH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> ONa	90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CONH [a]	H <sub>2</sub> O	NaOH	70

[a] Das Chlorid dieser Säure wurde aus Benzoesäure und Chlorsulfonylisocyanat nach [6] synthetisiert.

Tabelle 2. Hydrierende Spaltung von Methansulfonsäure-arylestern (Palladiumkohle in Methanol, Triäthylamin als Base).

Aryl	Produkt	Ausb. [%]
1-Naphthyl	Naphthalin	72
2-Naphthyl	Naphthalin	91
3-Methoxy-phenyl	Anisol	65
4-Methoxy-phenyl	Anisol	72
3-Chlor-phenyl	Benzol	90
4-Chlor-phenyl	Benzol	85
2-Methoxy-4-formylphenyl	3-Methoxybenzylalkohol	70

Tabelle 3. Hydrierende Spaltung von *N*-Methoxycarbonylamidoschwefelsäure-arylestern [a] zu Benzol (Palladiumkohle in Methanol, Natrium-methanolat als Base).

Aryl	H <sub>2</sub> [mol]	Base [mol]	Ausb. [%]
Phenyl	1	1	90
4-Chlor-phenyl	2	2	82
2,4,6-Trichlor-phenyl	4	4	55

[a] Dargestellt durch Addition von Methanol an Aryloxysulfonylisocyanat [7].

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 900]

[\*] Dr. K. Clauß und Dr. H. Jensen  
Farbwerke Hoechst AG  
6230 Frankfurt (Main) 80

[1] K. Clauß u. H. Jensen, *Angew. Chem.* 85, 965 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 11 (1973).

[2] G. W. Kenner u. M. A. Murray, *J. Chem. Soc.* 1949, S 178.

