

## 240. Leopold Horner und Horst Nickel: Polarographische Untersuchungen über Sulfonylverbindungen und tertiäre Amine

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz]

(Eingegangen am 16. April 1956)

Zum tieferen Verständnis der unter 1–8 angeführten Sachverhalte wurden die Redoxpotentiale von mehreren Sulfonylverbindungen sowie von einigen tertiären Aminen und 2 tertiären Phosphinen aufgenommen.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir einige Umsetzungen von Benzolsulfochlorid mit tertiären Aminen und tertiären Phosphinen studiert. Wir haben gefunden:

1. Benzolsulfochlorid und Trimethylamin treten zu einem isolierbaren Addukt 1:1 zusammen, dessen chemische und physikalische Eigenschaften untersucht wurden. Mit höheren tertiären Aminen konnten keine Addukte isoliert werden. Die Fähigkeit zur Adduktbildung scheint eine Funktion des Reduktionspotentials zu sein.
2. Auf die Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit Triäthylamin bzw. Tribenzylamin hat der Sauerstoff einen bemerkenswerten Einfluß. In noch nicht veröffentlichten Versuchen konnten wir zeigen, daß hierfür die intermediar durch Reduktion gebildete Sulfinsäure verantwortlich zu machen ist.
3. Die Reaktion mit Dimethylanilin und dessen einfachsten Substitutionsprodukten ist komplex. Durch den Ablauf einer oxydativen Entalkylierung entstehen sowohl Formaldehyd als auch Benzolsulfinsäure, welche Sekundärreaktionen sowohl mit dem Ausgangsmaterial als auch mit anderen Reaktionsprodukten eingehen können.
4. Die reaktionskinetische Verfolgung der Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit Dimethylanilin spricht dafür, daß ein Addukt aus Benzolsulfochlorid und Dimethylanilin als kinetische Einheit mit einer weiteren Molekel Dimethylanilin reagiert (3. Reaktionsordnung).
5. Benzolsulfinsäure bewirkt bei Dimethylanilin und Dimethyl-p-toluidin in noch ungeklärter Weise eine oxydative Entalkylierung.
6. Mit starken Donatorsystemen wie Tetramethyl-p-phenylenediamin erfolgt besonders leicht in polaren Medien sofort ein Elektronenübergang unter Bildung von Wursters Blau.
7. Triphenylphosphin reduziert Benzolsulfochlorid bzw. -bromid über die Stufe der Sulfinsäure zu Thiophenol und Disulfid.
8. Mit Hilfe des Systems: Arylsulfochlorid–tertiäres Amin kann in Abhängigkeit von den Donor- bzw. Acceptor-eigenschaften Acrylnitril zur Polymerisation angeregt werden. Da es hierbei auf eine feine Abstimmung der Redoxpotentiale der beiden Komponenten ankommt, wurde das Reduktions- bzw. Oxydationspotential einer Reihe von Sulfoverbindungen und tertiärer Amine polarographisch bestimmt.

<sup>1)</sup> L. Horner u. H. Nickel, Liebigs Ann. Chem. 597, 20 [1955].

Die polarographischen Messungen wurden in 75-proz. Methanol (Lösungsmittel M) bzw. 75-proz. Dioxan (Lösungsmittel D) mit 0.05 Mol Tetramethylammoniumchlorid bei 20° und bei Tropfzeiten von 2.5–3 Sek. immer gegen Normal-Kalomel-Elektrode (NCE) mit Diaphragma ausgeführt. Die Sulfochloride zeigen hierbei ein starkes Maximum, welches mit Methylenblau, Tylose sowie Gelatine gedämpft werden kann (Tafel 1).

Tafel 1. Halbstufenpotentiale einiger Arylsulfochloride in M bzw. D  
Konzentration 1.0 mMol/l mit 0.02% Methylenblau

Halbstufen-Reduktionspotentiale von	Lösungsmittel	
	M	D
1. Benzolsulfochlorid .....	-0.050 V	-0.13 V
2. <i>p</i> -Toluolsulfochlorid .....	-0.052 V	-0.135 V
3. <i>o</i> -Toluolsulfochlorid .....	-0.045 V	-0.125 V
4. <i>p</i> -Chlor-benzolsulfochlorid .....	-0.025 V	-0.10 V
5. <i>p</i> -Acetylamino-benzolsulfochlorid .....	-0.028 V	-0.11 V
6. $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid .....	+0.005 V	-0.075 V
7. Methansulfochlorid .....	-0.24 V	-0.39 V
8. <i>n</i> -Butansulfochlorid .....	-0.22 V	-0.29 V

Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Strom-Spannungskurven von Methan- und *n*-Butansulfochlorid in Methanol. Zusätzlich zu den angegebenen Potentialen treten bei -1.3 bis -1.5 V Reduktionsstufen auf, welche durch die Entladung von Wasserstoffionen hervorgerufen werden. Höhe und Lage dieser Stufen hängen von der Wasserstoffionenkonzentration und damit von der Zeit ab, die vom Einbringen des Sulfochlorids in das Lösungsmittel bis zur Messung

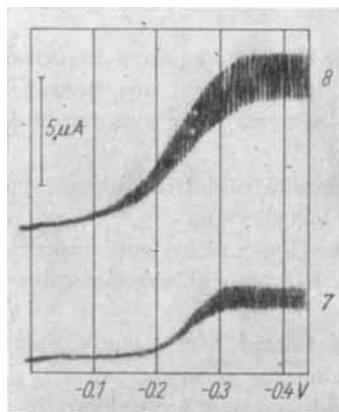


Abbildung 1. Strom-Spannungskurven von Methan- (untere Kurve) und *n*-Butansulfochlorid (obere Kurve) in Methanol

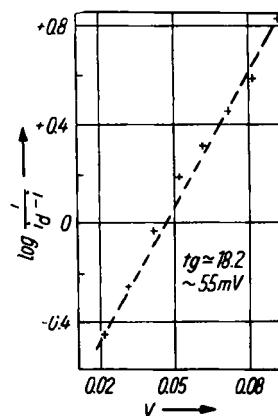


Abbildung 2. Anwendung der Ilkovic-Formel auf die polarographische Reduktion von Benzolsulfochlorid;  $\text{tg} \approx 18.2 \sim 55 \text{ mV}$

vergeht. Um auch in dieser Hinsicht vergleichbare Bedingungen zu haben, wurde stets unmittelbar vor Beginn der Messung 10 Min. mit reinem Stickstoff gespült. Auffallend ist, daß in 75-proz. Dioxan neben dem angegebenen

Potential keine weiteren Stufen bis  $-2.6$  V auftreten, ein Sachverhalt, den wir mit der Basizität von Dioxan in Verbindung bringen.

Wie uns erst nach Abschluß der eigenen Messungen bekannt wurde, haben S. G. Mairanowski und M. B. Neiman<sup>2)</sup> Sulfochloride in 60-proz. Isopropylalkohol mit 0.1*n* Benzolsulfinsäure polarographisch aufgenommen. Sie verwendeten offenbar kein Diaphragma. Sie fanden für Benzolsulfochlorid ein Reduktionspotential von  $-0.2$  V gegen gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE). Eine Nacharbeit, allerdings unter Verwendung eines Diaphragmas, ergab ein Reduktionspotential von etwa  $-0.05$  V gegen Normal-Kalomel-Elektrode, einen Wert also, der, auf die gesättigte Kalomel-Elektrode umgerechnet,  $-0.01$  V bedeutet. Auch die Halbstufenpotentiale der übrigen Sulfochloride liegen nach eigenen Beobachtungen etwas niedriger.

Wie Tafel 1 zeigt, unterscheiden sich die Reduktionspotentiale der Arylsulfochloride nur sehr wenig voneinander. Bemerkenswerterweise besitzen Alkylsulfochloride in beiden Lösungsmitteln ein negativeres Potential als Arylsulfochloride. Vielleicht darf man die geringen Unterschiede der Reduktionspotentiale der Arylsulfochloride darauf zurückführen, daß die Sulfonylgruppe so gut wie nicht mesomeriefähig ist und die Substituenten nur einen induktiven Einfluß ausüben.

Am Beispiel des Benzolsulfochlorids wurde der  $p_H$ -Einfluß auf das Reduktionspotential untersucht. Es läßt sich aber im Bereich  $p_H$  7 bis  $p_H$  1 keine Abhängigkeit beobachten.

Es erschien ferner wichtig, an der Tropfelektrode die „Wertigkeit“ des Reduktionsvorganges festzustellen – d. h. die Entscheidung darüber, ob ein oder zwei Elektronen übergehen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Anwendung der Ilkovic-Formel, deren Gültigkeit allerdings die Reversibilität des zu messenden Systems voraussetzt. Unter der Annahme, daß die Reduktion des Benzolsulfochlorids reversibel verläuft, ergibt sich aus dem  $\log \frac{i}{i_d - i}$  /E-Diagramm (Abbild. 2) für den mittleren Teil der Stufe eine Gerade, aus deren Steigung sich die Zahl der Elektronen zu 1 ergibt ( $i_d$  = Diffusionsstrom). Mairanowski und Neiman geben den naheliegenden Übergang von 2 Elektronen für den Reduktionsprozeß an (Bildung von Sulfinsäure)<sup>2)</sup>.

Die Berechnung der Elektronenzahl aus dem Diffusionsstrom scheitert daran, daß die Diffusionskonstante des Sulfochlorids unbekannt ist. Es muß demnach noch offen bleiben, ob der polarographischen Reduktion der Arylsulfochloride ein uni- oder divalenter Reduktionsvorgang zugrunde liegt. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß Quecksilber am Reduktionsvorgang mit beteiligt ist, da, wie eine Kontrolle zeigt, Benzolsulfochlorid mit Quecksilber reagiert.

Die Auffassung von Mairanowski und Neiman ist andererseits nur schwierig zu vereinbaren mit der  $p_H$ -Unabhängigkeit des Reduktionsvorganges. Wenn auch diese Fragen noch einer verfeinerten und eingehenderen Prüfung bedürfen, so besteht doch das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen darin, daß die Elektronenaffinität der Sulfochloride relativ groß und mit derjenigen des Jods vergleichbar ist.

<sup>2)</sup> Ber. Akad. Wiss. UdSSR 79, 85 [1951]; C. 1952, 1297.

Im Anschluß an die Sulfochloride wurden andere Benzolsulfonylverbindungen auf ihre Reduzierbarkeit an der Quecksilbertropfelektrode geprüft. Um Vergleiche anstellen zu können, wurde als Lösungsmittel immer 75-proz. Dioxan mit 0.05 Mol Tetramethylammoniumchlorid verwendet. Die untersuchten Substanzen wurden in einer Konzentration von 1.0 mMol/l unter Verwendung eines Diaphragmas polarographisch aufgenommen (s. Tafel 2).

Tafel 2. Reduktionspotentiale organischer Schwefelerivate. – Halbstufenpotentiale gegen NCE

1. Benzolsulfinsäure .....	Ph·SO <sub>2</sub> H	-1.62 V
2. Natrium-benzolsulfinat .....	Ph·SO <sub>2</sub> Na	-2.03 V
3. Benzolsulfofluorid .....	Ph·SO <sub>2</sub> F	-1.57 V
4. Benzolsulfochlorid .....	Ph·SO <sub>2</sub> Cl	-0.13 V
5. Benzolsulfovormid .....	Ph·SO <sub>2</sub> Br	-0.07 V
6. Benzolsulfinsäure .....	Ph·SO <sub>2</sub> OH	-1.50 V
7. Natrium-benzolsulfonat .....	Ph·SO <sub>2</sub> ONa	-2.03 V
8. Benzolsulfinsäure-methylester...	Ph·SO <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-2.04 V
9. Benzolsulfinsäure-phenylester ..	Ph·SO <sub>2</sub> OPh	-1.83 V
10. Hydrochinon-di-benzolsulfonat ..	Ph·SO <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·O·SO <sub>2</sub> ·Ph	-1.80 V
11. Benzolthiosulfinsäure-phenylester	Ph·SO <sub>2</sub> S·Ph	-0.48 u. -0.73 V
12. Diphenylsulfon .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·SO <sub>2</sub> ·Ph	-0.73 V
13. Benzolsulfamid .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	-2.38 V
14. <i>N</i> -Methyl-benzolsulfamid .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH·CH <sub>3</sub>	-2.30 V
15. <i>N</i> -Benzyl-benzolsulfamid .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH·CH <sub>2</sub> ·Ph	-2.33 V
16. <i>N,N</i> -Dimethyl-benzolsulfamid ..	Ph·SO <sub>2</sub> ·N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2.22 V
17. Benzolsulfanilid .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH·Ph	n. r.
18. <i>N</i> -Cyclohexyl-benzolsulfamid....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH·C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-2.40 V
19. <i>N</i> -Methyl-benzolsulfanilid .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·N(CH <sub>3</sub> )·Ph	-2.19 V
20. <i>N,N</i> -Diphenyl-benzolsulfamid ..	Ph·SO <sub>2</sub> ·N(Ph) <sub>2</sub>	-2.03 V
21. Benzolsulftoluidid( <i>p</i> ) .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n. r.
22. <i>N</i> -Methyl-benzolsulftoluidid( <i>p</i> ) .	Ph·SO <sub>2</sub> ·N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-2.12 V
23. Benzolsulfmesidid .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NH·C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-2.05 V
24. <i>N</i> -Methyl-benzolsulfmesidid ....	Ph·SO <sub>2</sub> ·N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	-2.30 V
25. Bis-benzolsulfonyl-anilin .....	(Ph·SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N·Ph	-1.51 V
26. Methyl-phenyl-sulfon .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	-2.27 V
27. Chlormethyl-phenyl-sulfon .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl	-1.74 u. 2.27 V
28. Hydroxymethyl-phenyl-sulfon ..	Ph·SO <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> OH	n. r.
29. <i>p</i> -Dimethylaminobenzyl-phenyl- sulfon .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-2.05 u. -2.23 V
30. Diphenylsulfon .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·Ph	-2.15 V
31. Benzolsulfonyl-malonester .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	n. r.
32. Benzolsulphydroxamsäure .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·NHOH	-2.26 V
33. <i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -benzolsulfonyl- methyl-anilin .....	Ph·SO <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·N(CH <sub>3</sub> )·Ph	n. r.

Ph = Phenylrest; n.r. = nicht reduzierbar bis -2.6 V.

Benzolsulfinsäure (1.) zeigt unter den beschriebenen Bedingungen nur die Wasserstoffstufe bei 1.62 V an. Mairanowski und Neiman geben hierfür ein Reduktionspotential von -1.64 V an. Das Benzolsulfat-Ion (2.) wird bis -2.6 V nicht reduziert. Die angegebenen Potentiale sind also dem Kation zuzuordnen, wie auch der Vergleich mit Natrium-benzolsulfonat (7.) zeigt. Der Vergleich des Halbstufenpotentials der Wasserstoffentladung der Benzolsulfon-

säure (6.) mit der der Benzolsulfinsäure (1.) gleicher Konzentration ergibt eine Differenz von 0.12 V. Dieser Wert deutet auf einen niederen Dissoziationsgrad der Benzolsulfinsäure hin. R. R. Coats und D. T. Gibson<sup>3)</sup> berechneten die Dissoziationskonstante der Benzolsulfinsäure zu  $3.1 \cdot 10^{-2}$ . Dieselbe Größenordnung erhält man aus der angegebenen Differenz (0.11 V entsprechen einer  $p_H$ -Einheit).

Unter den Benzolsulfohalogeniden besitzt das Bromid (5.) das positivste Reduktionspotential. Aber auch das Fluorid (3.) läßt sich, obwohl es gegen fast alle Amine indifferent ist, an der Quecksilbertropfelektrode reduzieren. Das Benzolsulfonat-Ion wird nicht reduziert, wohl aber die Benzolsulfonsäureester, die Reduktionsstufen um -2 V besitzen. Arylester werden hierbei leichter reduziert als die entsprechenden Alkylsulfonsäureester.

Der Benzolthiosulfonsäure-phenylester (11.) ist im Gegensatz zum *O*-Ester wesentlich leichter zu reduzieren und besitzt eine Doppelstufe. Ob ein Zusammenhang der zweiten Stufe mit dem gleich hohen Reduktionspotential des Diphenyldisulfs (12.) besteht, muß offen bleiben. (Das Diphenyldisulfid weist ebenfalls ein Reduktionspotential von -0.7 V auf<sup>4)</sup>.)

Alle angegebenen Benzolsulfonamide sind reduzierbar. Lediglich die Reduktionspotentiale von Benzolsulfanilid (17.) und -*p*-toluidid (21.) liegen in 75-proz. Dioxan außerhalb des Meßbereiches, sind aber wieder, als Ausdruck der Abhängigkeit der Elektronenaufnahme vom Lösungsmittel, in 50-proz. Methanol gut zu bestimmen. Das Halbstufenpotential des Anilids liegt dann bei -2.08 V. Der naheliegende Einwand, daß bei den Sulfamiden nur eine Wasserstoffentladung stattfinde, wird durch das Vorhandensein von Reduktionsstufen bei Dialkyl- bzw. Alkylaryl-sulfamiden entkräftet. Wie die Tafel 2 weiter zeigt, besitzt das Bis-benzolsulfonyl-anilin (25.) das niedrigste Reduktionspotential. Man erkennt ferner, daß eine Substitution des Wasserstoffs durch Alkyl- oder Phenylreste das Reduktionspotential erniedrigt. Das Beispiel des Benzolsulfmesidids (23.) wie seines *N*-Methylderivates (24.) lehrt aber, daß räumliche Einflüsse zu einer Umkehrung dieser Beziehung führen können.

Es kann als sicher angesehen werden, daß der Reduktionsvorgang an den Sulfonamiden irreversibel ist und eine Berechnung der „Wertigkeit“ unter Anwendung der Ileovic-Formel nicht mehr erlaubt ist. Eine formale Überprüfung ergibt Werte um 0.5.

Die präparative Möglichkeit der reduktiven Spaltung von Sulfonamiden ist seit C. C. Howard und W. Marckwald<sup>5)</sup> und E. Fischer<sup>6)</sup> bekannt. In neuerer Zeit wurde von C. M. Suter und Mitarbb.<sup>7)</sup> sowie H. Stetter<sup>8)</sup> Natrium in höheren Alkoholen als Reduktionsmittel empfohlen, eine Umsetzung, deren Deutung von D. Klamann und G. Hofbauer<sup>9)</sup> versucht wurde.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1940, 445.

<sup>4)</sup> E. L. Colichman u. D. L. Love, J. Amer. chem. Soc. 75, 5736 [1953].

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2031 [1899].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 93 [1915]. <sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 65, 674 [1943].

<sup>8)</sup> Chem. Ber. 86, 380 [1953]. <sup>9)</sup> Chem. Ber. 86, 1246 [1953].

Die reduktive Spaltbarkeit von Alkylaryl- bzw. Diarylsulfonen ist durch die polarographische Messung ebenfalls erwiesen. Die Halbstufenpotentiale liegen etwa ebenso hoch wie bei den Sulfonamiden. Hiermit stimmt gut überein, daß Diphenylsulfon mit Natrium in Xylo zu Benzolsulfinsäure und Diphenyl gespalten werden kann, wie von F. Krafft und W. Vorster<sup>10)</sup> berichtet wurde.

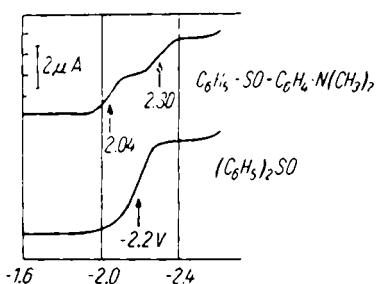
Der Verbindung aus Formaldehyd und Benzolsulfinsäure wurde von E. v. Meyer<sup>11)</sup> die Struktur eines Hydroxymethyl-phenyl-sulfons (28.) zugekannt. Für diese Struktur spricht auch die polarographische Untersuchung, bei welcher sich für die sorgfältig umkristallisierte Verbindung keine Stufe bis -2.6 V ergab.

Danach besteht kein polarographisch nachweisbares Gleichgewicht zwischen dem Hydroxymethyl-phenyl-sulfon, freier Benzolsulfinsäure und Formaldehyd<sup>12)</sup>. Benzolsulhydroxamsäure (32.) zeigt dagegen wieder eine Reduktionsstufe.

Chlormethyl-phenyl-sulfon (27.), das chemisch so außerordentlich reaktionsträge ist, zeigt zwei Stufen. Die erste wird der reduktiven Entfernung von Chlor, die zweite wegen der Gleichheit mit der des Methyl-phenyl-sulfons (26.) diesem Strukturbereich zugeschrieben. Das neu gewonnene *p*-Dimethylaminobenzyl-phenyl-sulfon (29.) zeigt ebenfalls zwei Reduktionsstufen.

Benzolsulfonyl-malonester (31.) läßt sich unter den beschriebenen Bedingungen polarographisch nicht reduzieren. — Das Kondensationsprodukt aus Hydroxymethyl-phenyl-sulfon mit Monomethylanilin (33.) zeigt bis -2.6 V keine Stufe.

Abbildung 3. Reduktionspotential von Diphenylsulfoxid und *p*-Dimethylamino-diphenylsulfoxid



Zusammenfassend lassen sich die polarographisch bestimmten Reduktionspotentiale in zwei Gruppen einteilen:

1. Leicht reduzierbare Sulfonylverbindungen (bis etwa -1 V). Hierher gehören: Benzolsulfochlorid, -bromid, Benzolthiosulfonsäure-phenylester, Diphenyldisulfon.
2. Schwer reduzierbare Verbindungen (unter -1 V). Hierher gehören: Benzolsulfofluorid, Benzolsulfamide, -ester und Sulfone.

Es fällt auf, daß alle Verbindungen, in welchen die Sulfonylgruppe unmittelbar mit Elementen der zweiten und höheren Reihe des periodischen Systems verknüpft ist, leicht reduzierbar sind. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung auch mit der Größe und der damit verringerten Annäherungsmöglichkeit dieser Atome an die Sulfonylgruppe zusammen.

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2815 [1893]. <sup>11)</sup> J. prakt. Chem. [2] **63**, 167 [1901].

<sup>12)</sup> H. Bredereck u. E. Bäder, Chem. Ber. **87**, 129 [1954]; H. Bredereck, E. Bäder u. G. Höschele, ebenda **87**, 784 [1954].

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung des *p*-Dimethylamino-diphenylsulfoxys<sup>1)</sup> leistete die polarographische Reduktion wertvolle Dienste. Die Verbindung besitzt im Lösungsmittel D zwei Reduktionsstufen bei -2.04 V und -2.30 V, die für das Sulfoxid sprechen (Abbild. 3). Zum Vergleich dazu zeigt Dimethylanilinoxid nach E. Ochiai<sup>13)</sup> ein Reduktionspotential von rund -0.7 V; Diphenylsulfoxid lässt sich, wie wir feststellten, im Lösungsmittel D bei -2.2 V reduzieren<sup>14)</sup>.

### Oxydationspotentiale einiger tertiärer Amine und Phosphine

Es ist schon lange bekannt, daß sich tertiäre Amine im Oxydationspotential erheblich unterscheiden. L. Michaelis und E. S. Hill<sup>15)</sup> haben als erste durch potentiometrische Titration einige Oxydationspotentiale bestimmt. Es wurden bei 30° und  $p_H$  4.62 für Tetramethyl-*p*-phenylen-diamin + 0.365 V und für *p*-Amino-dimethylanilin + 0.75 V ermittelt.

Polarographische Untersuchungen der Oxydation von tertiären Aminen sind nach unserer Kenntnis bisher nicht vorgenommen worden. Wie sich zeigte, besitzen die meisten tertiären Amine ein Oxydationspotential, welches über der Erfassungsgrenze (etwa +0.5 V) der Quecksilbertropfelektrode liegt.

Die polarographischen Aufnahmen wurden jeweils mit einer Aminkonzentration von 2.5 mMol/l bei 20° meist in 0.1 m methanol. Lithiumperchlorat-Lösung (abgekürzt ML) durchgeführt. Schwerer lösliche Amine wurden in 0.1 m Methanol-Benzol(1:1)-Lithiumperchlorat-Lösung (abgekürzt MBL) aufgenommen. Die Lösungen wurden unter Stickstoff mit Diaphragma gegen NCE polarographiert.

Tafel 3. Oxydationspotentiale tertiärer Amine

Amin bzw. Phosphin	Lösgm.	$E_{1/2}$ (NCE)
1. Tetramethyl- <i>p</i> -phenylen-diamin .....	ML	+0.076 V
2. Trimethyl- <i>p</i> -phenylen-diamin .....	ML	+0.080 V
3. <i>p</i> -Amino-dimethylanilin .....	ML	+0.112 V
4. 2,5-Bis-dimethylamino-diphenylsulfon .....	ML	n. o.
5. Dimethylanilin .....	ML	n. o.
6. <i>p</i> -Methoxy-dimethylanilin .....	ML	+0.43 V*
7. <i>p</i> -Dimethylamino-diphenylsulfoxid .....	ML	n. o.
8. Tetramethylbenzidin .....	MBL	+0.32 V
9. Bis-[ <i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-methan .....	MBL	n. o.
10. 1,1-Bis-[ <i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-äthylen .....	MBL	+0.39 V
11. Trimethylamin .....	MBL	n. o.
12. Triphenylamin .....	MBL	n. o.
13. Triphenylphosphin .....	ML	+0.080 V
14. Triäthylphosphin .....	ML	-0.3 V

n. o. = nicht oxydierbar; \* = Stufen-Fußpotentiale.

<sup>13)</sup> C. A. 1947, 5880.

<sup>14)</sup> Vergl. G. K. Stone, J. Amer. chem. Soc. 69, 1832 [1947].

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 1481 [1933].

Tetramethyl-*p*-phenylenediamin (1.) zeigt ein konstantes Oxydationspotential im untersuchten Bereich von 1.0 bis 5 mMol/l (Abbildung 4). Unter Anwendung der Ilcovic-Formel erhält man aus der Steigung der  $\log_{10} \frac{i_d}{i_s} / E$ -Geraden einen Wert, der für einen Einelektronenübergang spricht. Damit ist die monovalente Oxydation zur Radikalstufe erwiesen. Bei hoher Aminkonzentration, besonders bei Zugabe von etwas Tylose, erscheint über dem

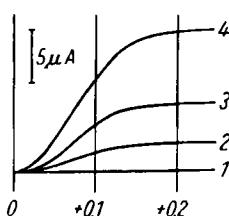


Abbildung 4. Strom-Spannungskurven des Tetramethyl-*p*-phenylenediamins in Abhängigkeit von der Konzentration

1: 2 n HClO<sub>4</sub>, 2: 1 mMol/l, 3: 2.5 mMol/l,  
4: 5 mMol/l

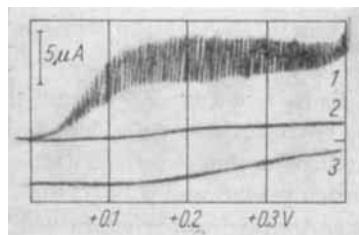


Abbildung 5. Oxydationspolarographisches Verhalten von Trimethylamin als Base und Salz

1: in wässriger Lösung,  
2: Hydroperchlorat, 3: in MBL

herabfallenden Quecksilbertropfen die blaue Merichinonfärbung. Die Oxydationsstufe zur Chinondiimmonium-Verbindung ist nicht mehr zu erfassen. Die Blockierung der freien Elektronenpaare am Stickstoff durch Salzbildung erschwert – wie bekannt – die Oxydierbarkeit. – Ein nur wenige mV höheres Oxydationspotential zeigt Trimethyl-*p*-phenylenediamin (2.), während *p*-Aminodimethylanilin (3.) ein etwa 36 mV höheres Oxydationspotential als Tetramethyl-*p*-phenylenediamin besitzt. Auch bei diesem Amin ist das Halbstufenpotential unabhängig von der Konzentration und liefert nach der Ilcovic-Formel den Beweis für einen univalenten Elektronenübergang. Der geringe Unterschied der Oxydationspotentiale zwischen der Rot- und Blaubase ist überraschend, da L. Michaelis eine Differenz von 0.4 V festgestellt hat.

Das erstmalig von uns erhaltene *o*-Benzolsulfonyl-tetramethyl-*p*-phenylenediamin (4.) zeigt keine Stufe bis +0.5 Volt, obwohl mit Brom in Eisessig eine Blaufärbung auftritt. Man muß annehmen, daß bei dieser Verbindung die Benzolsulfonyl-Gruppe in *ortho*-Stellung entweder induktiv oder durch Mesomeriebehinderung oder durch beide Effekte das Oxydationspotential gegenüber Tetramethyl-*p*-phenylenediamin erhöht.

Dimethylanilin und einfache Abkömmlinge wie Dimethyl-*p*-toluidin, *p*-Chlor-dimethylanilin, Dimethylmesidin und *p*-Dimethylamino-diphenylsulfoxid sowie Tribenzylamin besitzen ebenfalls ein höheres Oxydationspotential als +0.5 V (NCE). Beim *p*-Methoxy-dimethylanilin stellt man bei +0.43 V den Beginn einer Oxydationsstufe fest. – Die gesamte Stufe zeigt das Polarogramm von Tetramethylbenzidin mit einem monovalenten Elektronenübergang bei +0.32 V. Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-methanol ebenso wie Tris-[*p*-di-

methylamino-phenyl]-methan werden an der tropfenden Quecksilberanode nicht oxydiert.

Die aliphatischen Amine Trimethylamin und Triäthylamin zeigen in wässriger Lösung mit Lithiumperchlorat als Leitsalz eine „Oxydationsstufe“ bei +0.08 V bzw. +0.07 Volt NCE, wie Abbild. 5 für Trimethylamin zeigt. Diese Stufe verschwindet bei Anwendung des Hydroperchlorats bzw. eines wasserfreien Mediums (MBL). Die im wäßrigen Medium gefundene Stufe wird dem Trimethylammoniumhydroxyd zugeschrieben, eine Erscheinung, die für starke Basen typisch ist.

F. Becker<sup>16)</sup> hat durch quantentheoretische Berechnungen gezeigt, daß die Neigung zur Bildung von Amminiumsalzen (Weitzschen Radikalsalzen) mit steigender Anzahl aromatischer Substituenten am Stickstoff zunimmt, als Ausdruck für die Abnahme des Ionisierungspotentials. Aber auch Triphenylamin und Tri-*p*-tolylamin sind an der Quecksilbertropfelektrode noch nicht oxydierbar.

Es ist bemerkenswert, daß Triphenylphosphin sowie Triäthylphosphin charakteristische Oxydationsstufen bei +0.08 bzw. -0.3 V aufweisen (s. Abbild. 6a, 6b). Den Nachweis, daß die Oxydation am Phosphor stattfindet,

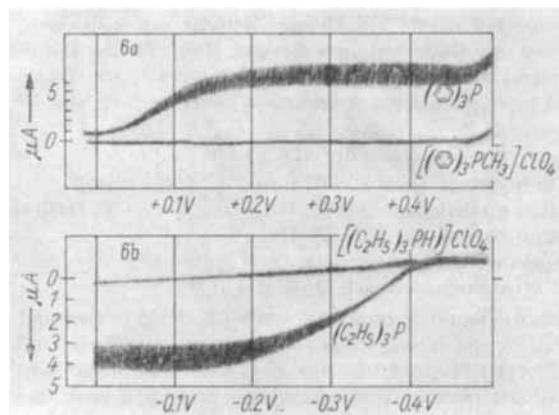
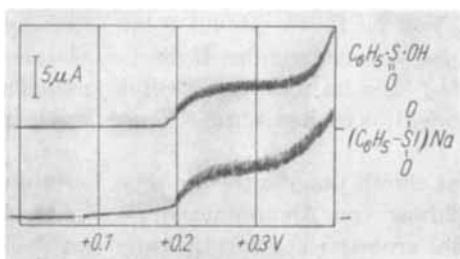


Abbildung. 6. a) Oxydationspotentiale von Triphenylphosphin als Base und quartäres Ion  
b) Oxydationspotentiale von Triäthylphosphin als Base und Ion

liefert die Aufnahme mit quartären Phosphoniumsalzen. Triphenylmethylphosphoniumperchlorat ebenso wie Triäthylphosphin-hydroperchlorat zeigen im Polarogramm keine Oxydationsstufen. Der Stufenanstieg des Triphenylphosphins entspricht einem Einelektronenübergang. Die leichte Oxydierbarkeit der Phosphine überrascht nicht, da Triäthylphosphin z. B. an der Luft in kurzer Zeit in das Oxyd umgewandelt wird. Der Grund der leichten Elektronenabgabe ist, wie aus den Dipolmomenten abgeleitet werden kann, offenbar darin zu suchen, daß die Phosphine im Gegensatz zu den Aminen einen stark polaren Bau besitzen.

<sup>16)</sup> Chem. Ber. 86, 1150 [1953].

Die Benzolsulfinsäure bzw. das Natriumsalz zeigen bei der Oxydation an der Tropfelektrode einen steilen Anstieg bei +0.2 V (Abbild. 7), der den „Oxydationsstufen“ der Halogene analog ist.



Abbild. 7. Oxydationspotentiale der Benzolsulfinsäure und des Benzolsulfinat-Ions

#### Bemerkungen zur Apparatur und zur Durchführung der Versuche

Zur Aufnahme der Polarogramme wurde ein von Herrn Dr. M. Wilk\*) hergestelltes Gerät verwendet. Zur Eichung des Spiegelgalvanometers wurde der Stromkreis wie üblich mit einem Präzisionswiderstand (an Stelle der Tropfelektrode) geschlossen und der Strom im Tempo der Tropfenfolge ein- und ausgeschaltet\*\*).

Als Elektrolysengefäß diente ein kleiner Zylinder mit seitlichem Diaphragma und Schliffverschluß, der mit Gaseinleitungsrohr und Hülse für die Tropfelektrode versehen war. Das Diaphragma wurde nach M. von Stackelberg<sup>17)</sup> mit Wasserglas gedichtet.

Lithiumchlorid bzw. -perchlorat wurde nach der Vorschrift von W. Hans und F. v. Sturm<sup>18)</sup> gewonnen.

#### Verwendete Präparate

*p*-Chlor-benzolsulfochlorid nach F. Ullmann u. J. Korselt<sup>19)</sup>

Benzolsulfinsäure-methylester nach L. Gurwitsch und T. Orlowa<sup>20)</sup>

Benzolsulfinsäure-phenylester nach R. Otto<sup>21)</sup>

Benzothiosulfinsäure-phenylester nach O. Hinsberg<sup>22)</sup>

*N,N*-Diphenyl-benzolsulfamid nach O. Wallach<sup>23)</sup>

Cyclohexyl-benzolsulfamid, Schmp. 90°, nach Ch. F. Winanz und H. Adkins<sup>24)</sup>

Triphenylmethyl-phosphoniumperchlorat wurde aus dem Jodid mit der äquimolaren Menge Silberperchlorat gewonnen und aus Methanol-Äther umgefällt.

Die Darstellung der übrigen Verbindungen – besonders auch die des Tetramethylammoniumchlorids als Leitsalz – ist l.c.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

\*) Hrn. Dr. M. Wilk danken wir für seine freundschaftliche Unterstützung.

\*\*) Hrn. Dr. L. Genzel sei an dieser Stelle für seine Hilfe gedankt.

<sup>17)</sup> Polarograph. Arbeitsmethoden, Verlag de Gruyter, Berlin [1950].

<sup>18)</sup> Angew. Chem. **65**, 393 [1953]. <sup>19)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 641 [1907].

<sup>20)</sup> C. **1937 I**, 2957. <sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1832 [1886].

<sup>22)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2838 [1908]. <sup>23)</sup> Liebigs Ann. Chem. **214**, 220 [1882].

<sup>24)</sup> J. Amer. chem. Soc. **55**, 2051 [1932].