

LEOPOLD HORNER und HEINZ NEUMANN¹⁾Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, XII²⁾**Hydrierende Spaltung von Sulfonen mit Tetramethylammonium als Elektronenüberträger**

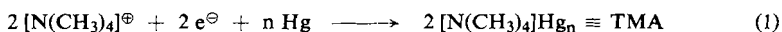
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 31. Oktober 1964)

Tetramethylammonium (TMA), das an der Quecksilberkathode aus dem Tetramethylammonium-Ion TMA^\oplus erzeugt wird, spaltet Sulfone in hohen Ausbeuten und unter schonenden Bedingungen in Sulfinate und RH-Verbindungen. — Die Spaltungsrichtung an verschiedenen substituierten Sulfonen wird untersucht und ein Reaktionsmechanismus zur Diskussion gestellt.

Sulfone zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Stabilität aus. Zur Spaltung der C—S-Bindung oder Reduktion der Sulfongruppe zu Thioäthern müssen daher relativ drastische Methoden angewandt werden. Über den Abbau mit Metallen, Amalgamen, Basen, metallorganischen Verbindungen, Hydriden, Halogenen, Säurechloriden usw. unterrichten zusammenfassende Darstellungen³⁾. Unter relativ milden Bedingungen werden bestimmte Sulfone durch Raney-Nickel⁴⁾, Natriumamalgam⁵⁾ und Alkalimetalle in flüssigen Aminen^{6–8)} gespalten.

Wir haben jetzt gefunden, daß viele Sulfone durch Tetramethylammonium (TMA)⁹⁾ (erzeugt nach Schema (1) an der Quecksilberkathode) überraschend leicht nach Gleichung (2) in eine Sulfinsäure und eine RH-Verbindung aufgespalten werden:



Nach dieser Arbeitsweise können Diarylsulfone, Alkylarylsulfone, Alkylbenzylsulfone, nicht jedoch aliphatische Sulfone, abgebaut werden. Letztere werden durch TMA nicht verändert. Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tab.

1) Auszug aus der Dissertat. H. NEUMANN, Univ. Mainz 1964.

2) XI. Mitteil.: L. HORNER und D. MAYER, Liebigs Ann. Chem. **680**, 11 [1964].

3) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 243, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955; CH. M. SUTER, Organic Chemistry of Sulfur, S. 658, John Wiley & Sons, Inc., New York 1948.

4) R. MOZINGO, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1013 [1943].

5) R. E. DABBY, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4481.

6) W. E. TRUCE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2872 [1960].

7) R. A. BENKESER, Angew. Chem. **66**, 647 [1954].

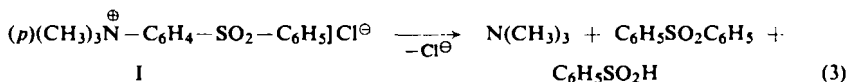
8) L. REGGEL und R. A. FRIEDEL, J. org. Chemistry **2**, 891 [1957].

9) TMA bedeutet das entladene Tetramethylammonium, das als Pseudoalkalimetall an der Quecksilberoberfläche fixiert ist.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß Sulfoxyde mit TMA als Elektronenüberträger praktisch quantitativ und in vorzüglicher Stromausbeute zu den entsprechenden Thioäthern reduziert werden. Thioäther werden durch TMA in Abhängigkeit von den Liganden, wenn auch recht langsam, zu Mercaptanen und RH-Verbindungen aufgespalten.

VORGESCHICHTE

1961 haben wir über die kathodische Spaltung quartärer Ammoniumsalze berichtet¹⁰⁾. Um ein besseres Verständnis für die an der Quecksilberkathode ablaufenden Reaktionen zu gewinnen, interessierten wir uns für den Einfluß elektronenanziehender Substituenten auf das Spaltungsergebnis. Aus diesem Grunde haben wir u. a. Trimethyl- $[p$ -benzolsulfonyl-phenyl]-ammoniumchlorid (I) elektrolysiert. Bei der Aufarbeitung der Elektrolyseprodukte fanden wir zu unserer Überraschung neben Spuren von Biphenyl 68% Benzolsulfinsäure, 29% Diphenylsulfon sowie Trimethylamin (vgl. Gl. (3)).



Auch andere Sulfone werden mit Tetramethylammoniumchlorid (aber auch anderen Tetraalkylammoniumsalzen, wie Tetraäthyl- bzw. -butylammoniumchlorid) als Leitsalz in guten Ausbeuten reduktiv nach (2) zu Sulfinsäuren abgebaut. Dieses präparative Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu früheren polarographischen Befunden¹¹⁻¹³⁾. Damals war jedoch noch unbekannt, welche chemischen Reaktionen den Reduktionsstufen von Diphenylsulfon (-2.15 V) und Methylphenylsulfon (-2.27 V) zugrunde liegen.

DISKUSSION

Nach unseren bisherigen Erfahrungen werden Diarylsulfone nach (2) zu Sulfinsäuren und RH-Verbindungen abgebaut. Bei unsymmetrisch substituierten Arylsulfonen konnten wir bisher noch keine Abhängigkeit der Spaltungsrichtung von den Substituenten erkennen. Es erscheint uns jedoch bemerkenswert, daß sterisch stark behinderte Sulfone, wie Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-sulfon (Nr. 3) und Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-sulfon (Nr. 6) glatt gespalten werden. Aus letzterem entstehen praktisch ausschließlich Benzolsulfinsäure und Mesitylen, während die Spaltung der anderen unsymmetrisch substituierten Sulfone (Nr. 7, 8 und 9) uneinheitlich verläuft. 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon (Nr. 5) wird in hoher Ausbeute nicht nur reduktiv gespalten, sondern auch gleichzeitig in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen enthalogeniert.

Bei Alkylarylsulfonen (Nr. 10–13) bleibt nach unseren bisherigen Erfahrungen die S–Aryl-Bindung erhalten. Es entstehen ausschließlich die Arylsulfinsäuren neben den den Alkylresten entsprechenden Kohlenwasserstoffen, Dimerisierungs- oder Disproportionierungsprodukten.

¹⁰⁾ L. HORNER und A. MENTRUP, Liebigs Ann. Chem. **646**, 65 [1961].

¹¹⁾ S. G. MAIRANOVSKI, Doklady Akad. Nauk SSSR **87**, 805 [1952], C. A. **47**, 6271f [1953].

¹²⁾ E. SLEVIN und A. P. SHESTOV, Doklady Akad. Nauk SSSR **96**, 999 [1954], C. A. **48**, 13471e [1954].

¹³⁾ L. HORNER und H. NICKEL, Chem. Ber. **89**, 168 [1956].

Reduktive Spaltung von Sulfonen durch Tetramethylammonium (TMA)

Nr.	-sulfon	% Spaltprodukte			
1	Diphenyl-	Benzolsulfinsäure ^{a)}	87	Benzol	62
2	Di- <i>p</i> -tolyl- ¹⁴⁾	<i>p</i> -Toluolsulfinsäure ^{b)}	74	Toluol	71
3	Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]- ¹⁵⁾	2.4.6-Trimethyl-benzol-sulfinsäure ^{c)}	74	Mesitylen	93
4	4,4'-Dimethoxy-diphenyl- ¹⁶⁾	<i>p</i> -Methoxy-benzol-sulfinsäure ^{d)}	65	Anisol	77
5	4,4'-Dichlor-diphenyl- ¹⁷⁾	Benzolsulfinsäure ^{a)}	77	Benzol	74
6	Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]- ¹⁸⁾	Benzolsulfinsäure ^{a)}	80	Mesitylen	88
7	Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]- ¹⁹⁾	Gesamtsulfinsäuren ^{e)}	87	<i>m</i> -Xylol	58
8	Phenyl- <i>p</i> -tolyl- ¹⁸⁾	Gesamtsulfinsäuren ^{e)}	82	Benzol	20
9	Phenyl-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]- ²⁰⁾	Gesamtsulfinsäuren ^{e)}	80	Toluol	25
10	Methylphenyl- ²³⁾	Benzolsulfinsäure ^{a)}	85	Benzol	44
11	Äthylphenyl- ²³⁾	Benzolsulfinsäure ^{a)}	75	Anisol	16
12	Methyl- <i>p</i> -tolyl- ²³⁾	<i>p</i> -Toluolsulfinsäure ^{b)}	81	Benzol	54
13	Allyl- <i>p</i> -tolyl- ²²⁾	<i>p</i> -Toluolsulfinsäure ^{b)}	80	Methan	84
14	Phenylbenzyl- ²¹⁾	Benzolsulfinsäure ^{a)}	90	Äthan	1.1
15	Dibenzyl- ²⁴⁾	Phenylmethansulfinsäure ^{f)}	83	Äthyl	70
16	Methylbenzyl- ²⁵⁾	Methansulfinsäure ^{g)}	86	Äthylen	0.5
17	Äthylbenzyl- ²⁵⁾	Äthansulfinsäure ^{g)}	49	Methan	84
18	Propylbenzyl- ²⁵⁾	Propansulfinsäure ^{g)}	75	Äthan	1.1
19	Butylbenzyl- ²⁵⁾	Butansulfinsäure ^{g)}	75	Propylen	75
20	Dipropyl-	keine Reduktion			
21	Di- β -phenäthyl- ²⁶⁾	keine Reduktion			
22	Di- <i>n</i> -octyl- ²⁷⁾	keine Reduktion			

a) Identifiziert durch Schmp. 83°, als Disulfid (Schmp. 59–61°) und als Phenyl-benzyl-sulfon (Schmp. 149°).

b) Identifiziert durch Schmp. 90°, als Disulfid (Schmp. 47°) und als *p*-Tolyl-benzyl-sulfon (Schmp. 125°).

c) Identifiziert durch Schmp. 100°, als Disulfid (Schmp. 123°) und als [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-benzyl-sulfon (Schmp. 125°).

d) Identifiziert durch Schmp. 97° und als Disulfid (Schmp. 45°).

e) Bestimmt durch Titration.

f) Bestimmt als Dibenzyldisulfid (Schmp. 72°) und als Dibenzylsulfon (Schmp. 151°).

g) Bestimmt durch Titration und Überführung in die entsprechenden Alkyl-benzyl-sulfone.

14) H. BECKURTS und R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2086 [1878].

15) E. M. MACLEAN und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4683 [1933].

16) G. B. KOLHATKAR, J. Indian chem. Soc. **7**, 843 [1930].

17) H. BECKURTS und R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2065 [1878].

18) W. E. TRUCE und W. J. RAY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3625 [1958].

19) H. BURTON und H. B. HOPKINS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4457 [1952].

20) G. E. HILBERT und T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1532 [1929].

21) E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1349 [1888].

22) R. OTTO, Liebigs Ann. Chem. **283**, 184 [1894].

23) R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 161 [1885].

24) R. OTTO, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1278 [1880].

25) J. BÖCHI, M. PROST, H. EICHENBERGER und R. LIEBERHERR, Helv. chim. Acta **35**, 1527 [1952].

26) H. RHEINBOLDT und E. GIESBRECHT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 975 [1946].

27) W. FENTON und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3127.

Einheitlich ist offensichtlich der Spaltungsverlauf bei Aryl- und Alkyl-benzylsulfonen (Nr. 14–19); immer löst sich der Benzylrest unter Bildung von Toluol ab, während die Sulfinatgruppe am Aryl- bzw. Alkylrest haften bleibt. Die Spaltung geeigneter Sulfone mit TMA eröffnet demnach einen neuen, einfachen Weg zu den präparativ nicht ganz leicht zugänglichen aliphatischen Sulfinsäuren.

Sulfone mit zwei aliphatischen Resten (Nr. 20–22) sind gegen TMA resistent.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Benzylgruppe leichter als Alkylgruppen und diese wieder leichter als Arylgruppen von der Sulfongruppe gelöst werden.

Die reduktive Spaltung der Sulfone in Sulfinat und RH-Verbindung scheint ein Monopol quartärer Ammonium-Ionen zu sein. Mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen wird lediglich das entsprechende Amalgam gebildet, ohne daß unter diesen Bedingungen eine merkliche Sulfonspaltung beobachtet werden kann. Auch Trimethylaminhydrochlorid ist kein Elektronenüberträger. Die Sonderstellung der entladenen Tetramethylammonium-Ionen beruht wahrscheinlich a) auf ihrer geringen Neigung, beständige Amalgame zu bilden und b) auf ihren gegenüber den Alkalimetall-Ionen negativeren Entladungspotentialen: Na^\oplus (–2.15 V), K^\oplus (–2.17 V), Rb^\oplus (–2.07 V), Cs^\oplus (–2.09 V), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^\oplus$ (–2.7 V), $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^\oplus$ (–2.9 V), $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^\oplus$ (–2.9 V).

Diese Eigenschaften vermitteln offenbar dem TMA auch die Fähigkeit, bestimmte Carbon- und Sulfonsäureamide sowie deren Ester schonend und in hervorragenden Ausbeuten zu spalten, eine Leistung, die vor allem dem Peptidchemiker neue Synthesewege erschließen wird. Hierüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

MECHANISMUS

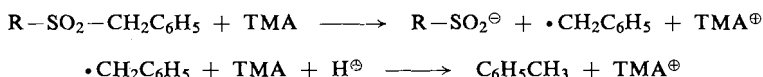
Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen, die später in einem größeren Zusammenhang eingehender diskutiert werden sollen, wirkt TMA lediglich als Elektronenüberträger. Wir studieren z. Z., ob das nach G. BRAUER und G. DÜSING²⁸⁾ zugängliche Tetramethylammoniumamalgam gleichfalls Sulfone in Sulfinsäuren überzuführen vermag.

Bei der Deutung des Reaktionsgeschehens muß berücksichtigt werden, daß die Umsetzung an einer Metallgrenzfläche abläuft, die das Reaktionsergebnis entscheidend beeinflusst. Eisen, Nickel und Cadmium sind als Kathodenmaterial ungeeignet. Blei ist nur bedingt geeignet, da es durch Tetramethylammonium angegriffen wird und während der Elektrolyse in ein Pulver zerfällt. Optimal wirksam ist die Quecksilber-elektrode. Sie besitzt eine für die Entladung des Tetramethylammonium-Ions günstige hohe Wasserstoffüberspannung.

Wir nehmen an, daß sich auf der Quecksilberoberfläche eine Schicht von TMA aufbaut, welche die Elektronen direkt auf das Substrat überträgt. Gegen Schluß der Reduktion wird die während der Umsetzung ruhige und blank aussehende Quecksilberoberfläche zunehmend unruhiger, Wasserstoff wird entbunden und das Quecksilber an der Oberfläche zerstäubt.

²⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 328, 154 [1964].

Die Elektronen werden offenbar schrittweise auf das Substrat übertragen. Hierfür spricht das Ergebnis der Hydrogenolyse von Methylphenylsulfon (Nr. 10) und Äthylphenylsulfon (Nr. 11). Bei ersterem wird durch Dimerisierung von Methylradikalen Äthan gebildet, bei letzterem entstehen durch Disproportionierung des Äthylradikals Äthan und Äthylen. Die geringen Ausbeuten an Äthan bzw. Äthylen weisen darauf hin, daß die primär gebildeten Radikale ganz überwiegend noch im Bereich der TMA-Schicht ein zweites Elektron aufnehmen. Die Alkyl- bzw. Aryl-Anionen stabilisieren sich dann durch Aufnahme eines Protons. Die Spaltungsrichtung ist offenbar durch die Stabilität der nach dem Elektronenübertritt sich bildenden anionischen bzw. radikalischen Fragmente bestimmt. Dies ist sicher die Ursache dafür, daß aus allen Sulfonen mit Benzylrest nach Aufnahme von zwei Elektronen Toluol gebildet wird.



Daß auch sterisch stark behinderte Sulfone, wie Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-sulfon (Nr. 3) und Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-sulfon (Nr. 6), glatt zu Sulfinsäuren und RH-Verbindungen hydrogenolysiert werden, legt den Gedanken nahe, daß die Elektronen aus der TMA-Schicht entweder über die aromatischen Kerne oder über die Sauerstoff-Funktion der Sulfongruppe in das Substrat eintreten. Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich sicher von dem der BIRCH-Reduktion, bei der metallorganische Zwischenverbindungen auftreten. Bei der Spaltung mit TMA können nicht die analogen Verbindungen auftreten, in welchen der Stickstoff fünf Liganden tragen müßte. Es sind lediglich nach dem Elektronenübergang Ionenbeziehungen zwischen den Reaktionspartnern zu erwarten.

Die Untersuchungen mit TMA verfolgten zunächst die Absicht, das Verhalten von Korrosionsinhibitoren an Metallgrenzflächen näher kennen zu lernen. Wir haben daher dem BUNDESWIRTSCHAFTSMINISTERIUM für die finanzielle Unterstützung, den Herren Dr. R. WOLF und Dr. W. FRITSCHKE von der Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Chemiker sowie Herrn Dr. D. BEHRENS, Dechema, für ihre organisatorische Hilfe zu danken.

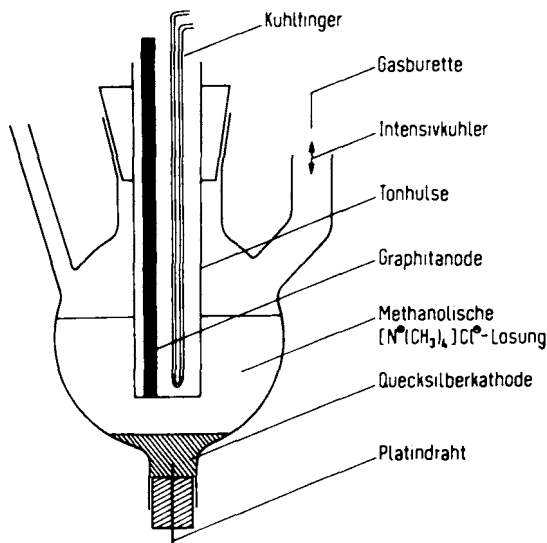
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur

Alle Sulfonspaltungen wurden in dem abgebildeten Elektrolysegefäß durchgeführt.

Das Reaktionsgefäß befindet sich während der Elektrolyse in einem Eisbad. Die im Anodenraum entstehende Wärme wird durch einen Kühlfinger abgeleitet. Entwickelte Gase werden über einen Intensivkühler in einer Gasbürette aufgefangen.

Zur Kontrolle des Reduktionsvorganges wird ein zweites Elektrolysegefäß als Blindversuch in Reihe geschaltet. Aus der Differenz der entwickelten Gasmenge kann jeweils die vom Substrat aufgenommene Wasserstoffmenge bestimmt werden.



Elektrolysegefäß für die Sulfonspaltungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Elektrolyse

Eine Lösung von 10 mMol Sulfon und 30 mMol (3.3 g) *Tetramethylammoniumchlorid* in 35 ccm Methanol wird im Elektrolysiergefäß auf $+5^\circ$ gekühlt. Der Abstand zwischen Quecksilberoberfläche und Diaphragmaboden soll 0.5–1 cm betragen. In den Anodenraum gibt man ca. 2 ccm Wasser. Bei einer Spannung von 18–24 V liegt die Stromstärke dann bei ca. 1 A. Die Reaktionsdauer beträgt unter diesen Bedingungen 30–35 Min. Hat man zur Ermittlung der Stromausbeute ein nur mit Leitsalz beschicktes, zweites Elektrolysegefäß in Reihe geschaltet, so arbeitet man bei 40 V. Das Ende der Reaktion zeigt sich jeweils durch eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an.

Aufarbeitung

Der Reaktionsansatz wird zusammen mit dem Quecksilber in einen 100-ccm-Scheidetrichter übergeführt. Das abgetrennte Quecksilber kann ohne weitere Reinigung wieder zur Elektrolyse verwendet werden.

Die methanolische Lösung wird mit 120 ccm Wasser und 10 ccm 2*N* NaOH versetzt und die meist als *Kohlenwasserstoffe* abgespaltenen RH-Verbindungen nacheinander mit 50, 40 und 30 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden 2mal mit 25 ccm Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet.

Die vereinigten wäßr. Lösungen werden im Rotationsverdampfer bei maximal 50° bis fast zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und in einen 100-ccm-Meßkolben übergeführt. In jeweils 5 ccm wird der Sulfinsäuregehalt jodometrisch bestimmt.

Die *Sulfinsäure* wird charakterisiert durch das Disulfid, das bei der jodometrischen Titration²⁹⁾ entsteht, sowie durch das entsprechende Benzylsulfon. Dieses erhält man beim Behandeln des Sulfinsats mit überschüss. Benzylchlorid in siedendem Äthanol.

²⁹⁾ L. HORNER und O. H. BASEDOW, Liebigs Ann. Chem. **612**, 122 [1958].

Die Kohlenwasserstoffe werden gaschromatographisch bestimmt (Säulenlänge: 2 m, stationäre Phase: Sterchamol/Japanwachs, Temp.: jeweils 10–20° unterhalb vom Sdp. des zu trennenden Kohlenwasserstoffgemisches, Trägergas: Wasserstoff). Methan, Äthan und Äthylen wurden bei 50° an einer Silikagel-10-m-Säule getrennt.

Trimethyl-[p-benzolsulfonyl-phenyl]-ammoniumchlorid (I): 21.0 g (80 mMol) *4-Dimethyl-amino-diphenylsulfon*³⁰⁾ werden in 100 g *Dimethylsulfat* über Nacht auf 100° erhitzt. Mit Äther erhält man einen Niederschlag, der zur Entfernung geringer Mengen an tertiärem Amin in Wasser aufgenommen wird. Nach Eindampfen der wäßr. Lösung bleiben 30.5 g (97%) an *Methylsulfat* zurück. Schmp. 223° (Zers.). *Pikrat*: Schmp. 197°. Mit Hilfe des Anionenaustauschers M 600 der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, entstehen aus 57 g *Methylsulfat* 45.5 g *Chlorid I* (99%).

Das sehr hygroskopische I wurde zur Analyse in das *Jodid* umgewandelt (Schmp. 178°).

$C_{15}H_{18}NO_2SJ \cdot H_2O$ (421.3) Ber. C 42.76 H 4.78 Gef. C 42.92 H 4.74

Bei 80° werden je ein Mol Methyljodid und Wasser abgespalten. Gewichtsabnahme: Ber. 38.03 Gef. 37.13.

Elektrolyse von Trimethyl-[p-benzolsulfonyl-phenyl]-ammoniumchlorid

10 g des quartären *Ammoniumsalzes* werden in wäßr. Lösung bei 2–3 A solange elektrolysiert, bis mit Pikrinsäure keine Fällung mehr auftritt. Die mit Salzsäure angesäuerte Reaktionslösung wird mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt.

Der 3 mal mit je 25 ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelte Ätherauszug hinterläßt beim Eindampfen 2.0 g eines Neutralstoffgemisches. Dünnschichtchromatographisch und IR-spektroskopisch kann gezeigt werden, daß der Rückstand überwiegend aus *Diphenylsulfon* besteht und nur Spuren an *Biphenyl* enthält. Ausb. 29%.

Aus der wäßr. Phase können 3.1 g (68%) *Benzolsulfinsäure* isoliert werden. Schmp. und Misch-Schmp. 82–83°. Mit Tetrachlor-*o*-chinon entsteht Tetrachlorbrenzcatechin-mono-benzolsulfonsäureester. Schmp. und Misch-Schmp. 181°³¹⁾.

³⁰⁾ E. GEBAUER-FÜLNEGG und P. SCHWARZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1307 [1928].

³¹⁾ L. HORNER und W. DÜRKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 1276 [1961], und zwar S. 1287.