

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 55¹

Zur selektiven elektroreduktiven Spaltung von Arylsulfonsäureestern

Leopold Horner^{a,b}; Rolf-Erhard Schmitt^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz, Germany ^b Herrn Kollegen Hesse, Erlangen, in freundschaftlich kollegialer Verbundenheit zum 70, gewidmet

To cite this Article Horner, Leopold and Schmitt, Rolf-Erhard(1978) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 55¹ Zur selektiven elektroreduktiven Spaltung von Arylsulfonsäureestern', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 5: 2, 223 — 230

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069890

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069890>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 55¹

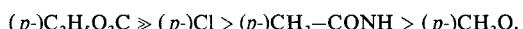
Zur selektiven elektroreduktiven Spaltung von Arylsulfonsäureestern

LEOPOLD HORNER† und ROLF-ERHARD SCHMITT

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D 6500
Mainz, Germany*

(Received June 14, 1978)

In para-Stellung der Arylsulfonsäureester eingeführte Substituenten üben einen starken Einfluß auf die Lage der Halbstufenpotentiale aus. Sie verschieben das Potential in folgender Reihenfolge nach negativeren Werten:

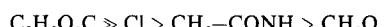


Die Potentialdifferenz zwischen den Estern mit paraständigen OCH_3 - und Carboxyethylgruppen liegt bei ca. 800 mV (vgl. Tabelle I). Die Halbstufenpotentiale gehorchen annähernd der Hammett-Beziehung (vgl. Abbildung 1). Der Einfluß der Struktur des Alkylrestes in den Arylsulfonsäureestern auf die Lage der Halbstufenpotentiale ist gering. Die Arylsulfonsäurephenylester liegen durchweg um ca. 200 mV positiver als die entsprechenden Alkylester.

Die Stromausbeuten bei den präparativ galvanostatisch geführten Elektroreduktionen liegen bei Arylsulfonsäureestern mit positiveren Reduktionspotentialen höher als bei den analogen Estern mit negativeren Potentialen (vgl. Tabelle II bis IV).

Bei den Konkurrenzreaktionen äquimolarer Lösungen zweier Arylsulfonsäureester unterschiedlichen Potentials wird bis zu einem Umsatz von ca. 85% praktisch nur der Ester mit dem positiveren Potential gespalten. Gegen Ende der Elektroreduktion wird diffusionsbedingt in zunehmendem Maße auch der Ester mit dem negativeren Potential mitabgebaut (Tabelle VI).

Ring substituents in the para-position of benzenesulphonates have a large influence on the measured half-wave potential which is shifted to more negative values following the order of para-substituents:



The difference in the potentials for the two extreme substituents in the above series is ca. 800 mV (see Table I), and the values approximately follow the Hammett relationship (see Figure 1). The nature of the alkyl group in the ester moiety has little effect on the half-wave potential, but phenyl esters are shifted to ca. 200 mV more positive than the corresponding alkyl esters.

At the appropriate constant voltage, current yields in the preparative electroreduction of benzenesulphonates are higher the more positive the half-wave potential (see Tables II–IV).

Competition between equimolar amounts of two sulphonates of different potential leads effectively to the specific cleavage of the ester with the more positive value for the first 85% of reaction. In the cleavage of the last 15%, diffusion control allows a progressively greater amount of the second ester to be also cleaved (see Table VI).

Die Arylsulfonylgruppe spielt in der präparativen organischen Chemie als Schutzgruppe für Amino- und Hydroxylfunktionen eine bedeutende Rolle. Ihre selektive Ablösung auch in Gegenwart von hydrolyseempfindlichen Bindungen z.B. Carbon-

säureamid- auch Carbonsäureesterfunktionen gelingt elektro-reduktiv, wie in einer Reihe vorausgehender Untersuchungen gezeigt worden ist. Arylsulfonsäureester^{2–5} und Arylsulfonamide^{6,7} werden in protischen Solventien elektroreduktiv in Arylsulfinsäuren und die entsprechenden Alkohole bzw. Amine aufgespalten. Einen zusammenfassenden Artikel über die elektroreduktive Entfernung von Arylsulfonylgruppen aus ihren Verknüpfungen

† Herrn Kollegen Hesse, Erlangen, in freundschaftlich kollegialer Verbundenheit zum 70. Geburtstag am 21. Juli 1978 gewidmet.

mit Sauerstoff- und Stickstoff-Schlüsselfunktionen verdankt man V. G. Mairanovsky.⁶ Auch Diaryl- und Arylsulfone werden electroreduktiv gespalten.⁷

In der vorliegenden Arbeit sollen folgende drei Fragen beantwortet werden:

1) Welchen Einfluß üben Substituenten in para-Stellung der Arylsulfonylgruppe auf das Reduktionspotential aus?

2) Sind die unter Standardbedingungen polarographisch ermittelten Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) ein Maß für die Bindungsstärke von Liganden bei präparativen Elektrolysen und welche Ausbeuten werden erhalten?

3) Gelingt bei Anwesenheit mehrerer elektroaktiver Arylsulfonsäureester unterschiedlicher Substitution und damit unterschiedlichen Potentials die selektive Abspaltung des Liganden mit dem positiveren Potential?

BESTIMMUNG DER HALBSTUFEKPOTENTIALE EINIGER ARYLSULFONSÄUREESTER

Tabelle 1 zeigt die Halbstufenpotentiale von Arylsulfonsäurealkyl- bzw. phenylestern, die im Arylrest unterschiedlich substituiert sind.

TABELLE I

Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ einiger Arylsulfonsäureester gemessen gegen die SCE in 0,1 M TBABr/Methanol bzw. in 0,1 M TBAPF₆/Methanol (Werte in Klammern) unter Standardbedingungen

$p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-OR}$ X-	-R	$-E_{1/2}$ (V)
$\text{CH}_3\text{O}-$	-n-Hexyl	2,40 (2,39)
	-Cyclohexyl	2,39 (2,38)
	-Phenyl	2,18 (2,19)
$\text{CH}_3\text{CONH}-$	-n-Hexyl	2,05 (2,05)
	-Cyclohexyl	2,06 (2,08)
	-Phenyl	1,88 (1,89)
$\text{Cl}-$	-n-Hexyl	1,98 (1,99)
	-Cyclohexyl	1,98 (2,00)
	-Isopropyl	1,99 (1,99)
	-Phenyl	1,81 (1,83)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-$	-n-Hexyl	1,64 (1,62)
	-Cyclohexyl	1,65 (1,63)
	-Isopropyl	1,63 (1,62)
	-Phenyl	1,40 (1,39)
CH_3-	-Ethyl	2,25 (2,26)

MEßBEDINGUNGEN

Bezugselektrode: Hg/HgCl/KCl_{ges} (SCE); Grundelektrolyt: (a) 20 ml 0,1 M Tetrabutylammoniumbromid (TBABr)/Methanol-Lösung; (b) 20 ml 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆)/Methanol-Lösung. Temperatur: 25 ± 0,5°C; Depolarisatorkonzentration (a) $3 \cdot 10^{-3}$ M (b) $1 \cdot 10^{-3}$ M; Spannungsbereich (a) -0,5 bis -2,5 V, (b) -1,0 V bis -3,0 V; Empfindlichkeit: (a) $5 \cdot 10^{-7}$ A/mm, (b) $2 \cdot 10^{-7}$ A/mm; Dämpfung: 2-4 Skt.; Methode: Rapid Im/sec = 3; Im-Stärke = 3; Dauer der Entlüftung mit Stickstoff: 10 Min; Höhe der Hg-Säule: 50 cm.

1) Unterschiedliche Leitsalze üben nur einen sehr geringen Einfluß auf die Lage der Halbstufenpotentiale aus.

2) Die $E_{1/2}$ -Werte der Arylsulfonsäureester primärer und sekundärer Alkohole liegen nur um 10 bis 30 mV auseinander.

3) Die Arylsulfonsäurephenylester werden dagegen im Vergleich zu den Arylsulfonsäureestern aliphatischer Alkohole bei Potentialen elektroreduziert, die um 160 bis 230 mV positiver liegen.

4) Durch Einführung von Elektronendonatoren (OCH_3) einerseits und von Elektronenacceptoren ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) andererseits in die para-Stellung des Arylrestes der Arylsulfonsäureester kann der Potentialunterschied auf ca. 800 mV gesteigert werden.

a) n-Hexyl-, Cyclohexyl-, Isopropyl- und ein

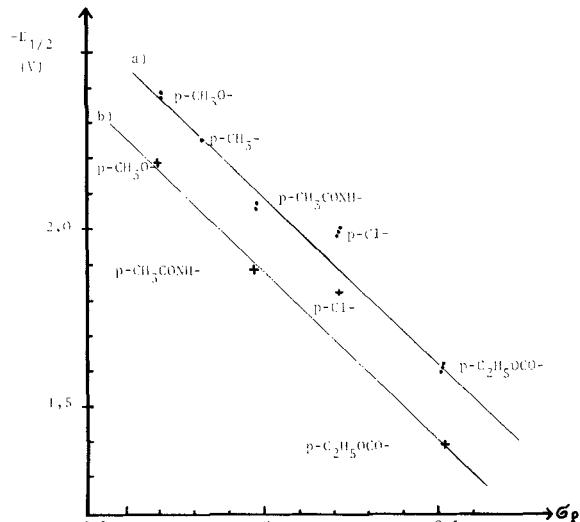
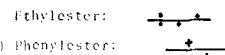


ABBILDUNG 1 $-E_{1/2}/\sigma_p$ -Beziehung $-E_{1/2}$ (V) gemessen gegen SCE in 0,1 M TBAPF₆/Methanol-Lösung; Depolarisatorkonz. 10^{-3} M/l.

5) Wie Abbildung 1 zeigt, gehorcht die durch Substituenten bedingte Änderung der Halbstufenpotentiale der Hammett-Beziehung.

ELEKTROREDUKTION VON ARYLSULFONSÄUREESTERN IM PRÄPARATIVEN MAßSTAB

Die galvanostatischen Elektroreduktionen werden in der in Abbildung 2 angegebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Die verwendete Elektrolysezelle

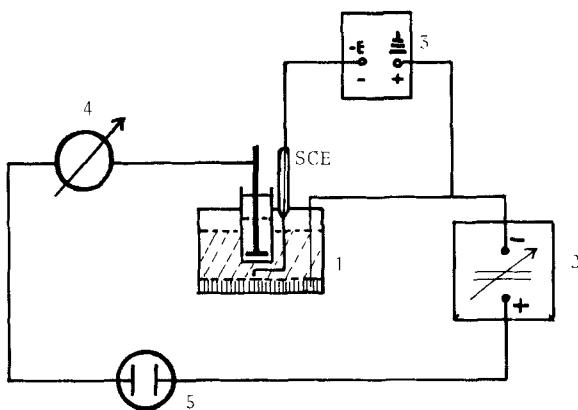


ABBILDUNG 2 Schaltskizze zur Durchführung galvanostatischer Elektroreduktionen

- 1 Elektrolysezelle
- 2 Regelbarer Gleichrichter
- 3 Röhrenvoltmeter
- 4 Ampéremeter
- 5 Coulometer

zeigt Abbildung 3. Bei der Elektroreduktion im präparativen Maßstab wird die Stromstärke so eingeregelt, daß das an der Kathodenoberfläche abgegriffene Reaktionspotential um 100 mV negativer als $-E_{1/2}$ liegt. Der bei diesem Potential fließende Strom wird konstant gehalten.

Als Stromquelle dient ein zwischen 10 und 60 V regelbarer Gleichrichter. Die Oberfläche von Kathode und Anode beträgt 5,3 cm². Die sich bei einer Klemmspannung von 40–60 V einstellenden Stromstärken von 0,3–0,6 A entsprechen einer Stromdichte von 60–120 mA/cm². Die durch den Elektrolyten geflossene Strommenge wird mit einem Knallgascoulometer gemessen. Die Temperatur des Anoden- und Kathodenraumes wird durch eine Wasserkühlung auf 16–18°C eingestellt.

Der Katholyt entspricht 100 ml einer 0,12 M Lösung von Tetrabutylammoniumbromid (TABABr) und 10 mmol des Arylsulfonsäureesters in Methanol. Es wird solange elektrolysiert, bis sich im Coulometer 290 bis 315 ml Wasserstoff entwickelt haben. Dies entspricht 0,026 und 0,028 F (Theorie 0,02 F).

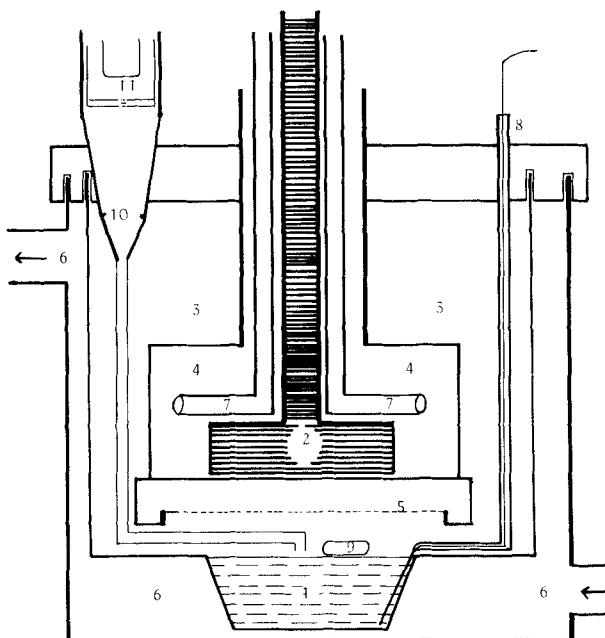


ABBILDUNG 3 Elektrolysezelle für galvanostatische Elektrolysen mit Potentialkontrolle durch eine Haber-Luggin-Kapillare

- 1, Hg-Kathode;
- 2, Graphit-Anode;
- 3, Kathodenraum;
- 4, Anodenraum;
- 5, Membrane(Nafion-XR);
- 6, Kathodenraumkühlung;
- 7, Anodenraumkühlung;
- 8, Stromzuführung
- Kathode;
- 9, Magnetrührkern;
- 10, Haber-Luggin-Kapillare;
- 11, pastöse SCE-Elektrode.

Die präparativ erhaltenen Umsätze können den Tabellen 2 bis 4 entnommen werden. Dabei werden die Alkohole bzw. das Phenol gaschromatographisch, die Sulfinsäuren jodometrisch bestimmt. Die Tabellen 2 bis 4 zeigen, daß die Strom- und Produktausbeuten bei Estern mit positivem Reduktionspotential höher liegen als bei Estern mit negativem Reduktionspotential.

KONKURRIERENDE ELEKTROREDUKTION VON ZWEI ARYLSULFONSÄUREESTERN UNTERSCHIEDLICHEN POTENTIALS

Tabelle 5 zeigt, daß die polarographisch bestimmten Halbstufenpotentiale ermittelt an den Einzelkomponenten und im Gemisch-praktisch identisch sind. Die Meßbedingungen sind die gleichen wie in Tabelle 1 angegeben.

Grundelektrolyt war eine 0,1 M Lösung von TBAPP₆ in Methanol, die Depolarisatorkonzentration betrug $2 \cdot 10^{-3}$ M pro Ester.

TABELLE II
Elektroreduktion von Arylsulfonsäure-*n*-hexylester unter Standard-Bedingungen

$(p\text{-})\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	$-\text{E}_{1/2}$ (V)	$-\text{E}_{\text{reakt.}}^*$ (V)	Stromstärke (A)	Produktausb. i. % d. Th.		Strommenge (bezogen a. Alkohol) (F)	Stromausbeute (%)
				<i>n</i> -Hexanol	Sulfinsäure		
(1) $\text{CH}_3\text{O}-$	2,40	2,45	0,35–0,20	86	78	0,0280	61
(2) $\text{CH}_3\text{CONH}-$	2,05	2,25	0,40–0,20	91	82	0,0275	66
(3) $\text{Cl}-$	1,98	2,20	0,50–0,30	87	80	0,0260	67
(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-$	1,64	1,75	0,30–0,20	93	81	0,0265	70

* $-\text{E}_{\text{reakt.}}$ zu Beginn der Elektrolyse (nach 5 min.) gemessen.

TABELLE III
Elektroreduktion von Arylsulfonsäure-cyclohexylester unter Standard-Bedingungen

$(p\text{-})\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{OC}_6\text{H}_{11}$	$-\text{E}_{1/2}$ (V)	$-\text{E}_{\text{reakt.}}^*$ (V)	Stromstärke (A)	Produktausb. i. % d. Th.		Strommenge (bezogen a. Alkohol) (F)	Stromausbeute (%)
				Cyclohexanol	Sulfinsäure		
(5) $\text{CH}_3\text{O}-$	2,39	2,45	0,50–0,35	82	77	0,0260	63
(6) $\text{CH}_3\text{CONH}-$	2,06	2,25	0,50–0,35	90	82	0,0280	64
(7) $\text{Cl}-$	1,98	2,20	0,40–0,30	88	80	0,0260	65
(8) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-$	1,65	1,75	0,30–0,15	97	84	0,0275	70

* $-\text{E}_{\text{reakt.}}$ zu Beginn der Elektrolyse (nach 5 min.) gemessen.

TABELLE IV
Elektroreduktion von Arylsulfonsäure-phenylester unter Standardbedingungen

$(p\text{-})\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_4-\text{OC}_6\text{H}_5$	$-\text{E}_{1/2}$ (V)	$-\text{E}_{\text{reakt.}}^*$ (V)	Stromstärke (A)	Produktausb. i. % d. Th.		Nicht umges. Ester (%)	Strommenge (F)	Stromausbeute bez. z. Phenol (%)
				Phenol	Sulfinsäure			
(9) $\text{CH}_3\text{O}-$	2,18	2,30	0,30–0,20	87	79	10 (10)	0,0275	63
(10) $\text{CH}_3\text{CONH}-$	1,88	2,00	0,50–0,40	91	84	5 (7)	0,0275	66
(11) $\text{Cl}-$	1,81	2,00	0,30–0,20	90	81	3 (5)	0,0265	68
(12) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-$	1,39	1,55	0,50–0,35	93	83	1 (1)	0,0265	70

* $-\text{E}_{\text{reakt.}}$ zu Beginn der Elektrolyse (nach 5 min.) gemessen.

PRÄPARATIVES ERGEBNIS DER KONKURRIERENDEN ELEKTROREDUKTION ZWEIER ARYLSULFONSÄUREESTER

Der Grundelektrolyt: 100 ml einer 0,15 M Lösung von Tetramethylammoniumbromid (TMABr) in Methanol wird vorelektrolysiert (Entwicklung von ca. 40 ml Wasserstoff in Coulometer), um vorhandene Verunreinigungen, z.B. Sauerstoff, aus der Lösung zu entfernen. Danach wird ein Gemisch von je 10 mmol der beiden zu untersuchenden Ester in den Katholyten eingetragen und bei einer Klemmspannung von 40 V und Stromstärke von 0,5 bis 1 A solange elektrolysiert, bis

sich im Coulometer 290 bis 320 ml Wasserstoff (~0,026 bis 0,028 F) entwickelt haben. Bei der Produktanalyse werden die Alkohole und das Phenol gaschromatographisch, die Gesamtulfinsäure jodometrisch bestimmt.

Tabelle 6 orientiert über das Ergebnis der Konkurrenzreaktionen. Tabelle VI zeigt, daß bei galvanostatischer Arbeitsweise mit fortschreitender Spaltung des Arylsulfonsäureesters mit dem positiveren Reduktionspotential auch Spaltprodukte des zweiten Esters (mit dem negativeren Reduktionspotential) auftreten (Vergl. die Ansätze 2, 3 und 4 von Tabelle VI).

TABLE V

Vergleich der Halbstufenpotentiale von Arylsulfonsäureestern unterschiedlichen Potentials: (a) als Einzelkomponente; (b) im Gemisch

		Halbstufenpotentiale				
(p)-X-C ₆ H ₄ -SO ₂ -OR	-R	(a) Lösung mit einer Komponente -E _{1/2} (V)	ΔE _{1/2} (V)	(b) Gemisch von zwei Komponenten -E _{1/2} (V)	ΔE _{1/2} (V)	
(a) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39		1,38		
CH ₃ O-	Phenyl	2,19	0,80	2,23	0,85	
(b) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39		1,38		
Cl-	Phenyl	1,83	0,44	1,86	0,48	
(c) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39		1,38		
CH ₃ CONH-	Phenyl	1,89	0,50	1,92	0,54	
(d) C ₂ H ₅ OCO-	Cyclohexyl	1,63		1,64		
CH ₃ O-	Phenyl	2,19	0,56	2,23	0,59	
(e) C ₂ H ₅ OCO	Hexyl	1,62		1,63		
CH ₃ O-	Phenyl	2,19	0,57	2,24	0,61	
(f) C ₂ H ₅ OCO-	Hexyl	1,62		1,61		
CH ₃ CONH-	Cyclohexyl	2,06	0,44	2,10	0,49	

TABELLE VI

Resultate von fünf Konkurrenzreaktionen unterschiedlicher Arylsulfonsäureesterkombinationen

(p)-X-C ₆ H ₄ -SO ₂ -OR	R-	-E _{1/2} (V)	ΔE _{1/2} (V)	Stromstärke(A)	Produkttausb. i. % d. Th.*			Gesamt-sulfins.	Rückgew. Strom-Ester (b) (%)	Strommenge(F)
					Phenol	Cyclohexanol	Hexanol			
(1) (a) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39	0,80	0,5–0,3	85	—	—	83	95	0,026
(b) CH ₃ O-	Phenyl	2,19								
(1) (a) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39	0,80	1,0–0,5	91	—	—	93	88	0,029
(b) CH ₃ O-	Phenyl	2,19								
(2) (a) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39								
(b) Cl-	Phenyl	1,83	0,44	0,5–0,35	107	—	—	106	80	0,029
(3) (a) C ₂ H ₅ OCO-	Phenyl	1,39								
(b) CH ₃ CONH-	Cyclohexyl	2,06	0,67	0,7–0,45	90	8	—	92	80	0,029
(4) (a) C ₂ H ₅ OCO-	Hexyl	1,62								
(b) CH ₃ CONH-	Cyclohexyl	2,06	0,44	1,0–0,5	—	12	90	100	75	0,029
(5) (a) C ₂ HOCO-	Cyclohexyl	1,63								
(b) CH ₃ O-	Phenyl	2,19	0,56	1,0–0,5	<1	80	—	77	93	0,026

* Ausbeute ist bezogen auf die 10 mmol des Esters mit positiverem Halbstufenpotential.

Der Effekt einer gleichzeitigen Spaltung auch des Arylsulfonsäureesters mit dem negativeren Potential verstärkt sich mit abnehmender Differenz der Halbstufenpotentiale, wie ein Vergleich der Spaltungsergebnisse der Ansätze 3 ($\Delta E_{1/2} = 0,67$) und 4 ($\Delta E_{1/2} = 0,44$) der Tabelle VI zeigt. Bei der Konkurrenzreaktion 5 der Tabelle VI entsteht bei einer Potentialdifferenz von 0,56 V bei einem Stromdurchgang von 0,026 F so gut wie kein Phenol.

Um einen möglichst selektiven und quantitativen Umsatz bei diesen Konkurrenzversuchen zu erhal-

ten, muß man potentiostatisch (das Potential wird konstant gehalten) arbeiten.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Angewandte Elektrochemie" gewährte Unterstützung. Der Hoechst AG, der BASF AG, der Bayer AG und der Degussa danken wir für Chemikalienspenden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Arylsulfonsäurechloride

p-Methoxybenzolsulfonsäurechlorid,^{8a} Schmp. 40–42°C; *p*-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid,⁹ Schmp. 53°C; *p*-Acetamino-benzolsulfonsäurechlorid,¹⁰ Schmp. 149°C; *p*-Carboxyethyl-benzolsulfonsäurechlorid:
Analog der Vorschift für *p*-Carboxymethylbenzolsulfonsäurechlorid.¹¹ Ausbeute: 78%, Schmp. 51°C.

C ₉ H ₈ ClO ₄ S	Ber. C 43,36	H 3,65
(249,7)	Gef. C 42,90	H 3,59

Ir (KBr): 1370 (s), 1170 (s), –SO₂–; 3095 (w), 3030 (w), 2980 (m), 2950 (w), 2895 (w), 1720 (s), 1570 (m), 1470 (m), 1270 (s), 1190 (s), 1100 (s), 1090 (s).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arylsulfonsäureestern

Zu einer auf –15° gekühlten Lösung von 0,1 Mol Alkohol in 0,5 Mol wasserfreiem Pyridin werden innerhalb von 1½ Stdn. 0,12 Mol Arylsulfonsäurechlorid so zugegeben, daß die Temperatur –5° nicht übersteigt. Danach wird 3–4 Stdn. bei –10°C bis 0°C ausgeführt.

Bei sekundären Alkoholen darf die Ausrührtemperatur auf 0°C bis +10°C ansteigen. Bei Phenolen gibt man das Arylsulfonsäurechlorid bei Zimmertemperatur zu und röhrt 2–3 Stdn. zwischen 0°C und +10°C.

Unter Kühlen und Rühren versetzt man die Reaktionslösung mit 30–50 ml Wasser, um noch vorhandenes Sulfonsäurechlorid zu hydrolyseren. Dabei kann die Temperatur bis auf 30°C ansteigen. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs an. Die Ausbeuten der so dargestellten Ester liegen zwischen 70% und 85% d.Th. Flüssige Ester werden in Ether aufgenommen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Feste Ester scheiden sich nach Zugabe der Salzsäure ab. Sie werden nach dem Trocknen aus Ethanol bzw. Benzol umkristallisiert.

p-Methoxybenzolsulfonsäure-n-hexylester

Ausbeute: 85%; $n_D^{20} = 1,5086$. ¹H-nmr (CCl₄; TMS) δ = 0,4–1,8 ppm (M) (–O–CH₂–(CH₂)₄–CH₃) 3,73 ppm (S) (–O–CH₃) 3,76–4,00 ppm (T) (–O–CH₂–CH₂– ...) 6,75–7,85 ppm (M) aromat. Protonen.

*p-Methoxybenzolsulfonsäure-cyclohexylester*

Ausbeute: 73%; $n_D^{20} = 1,5272$. Ir (flüssig): 1350 (s), 1160 (s) –SO₂–OR; 2920 (s), 2860 (s), 1590 (s), 1490 (m), 1260 (s). ¹H-nmr (CCl₄; TMS) δ = 0,9–1,9 ppm (M) (aliph. Ringprotonen) 3,76 ppm (s) (–O–CH₃), 4,1–4,60 ppm (M) (–OC<C₅H₁₀ 6,8–7,90 ppm (M) aromat. Protonen.

p-Methoxybenzolsulfonsäure-phenylester nach Slagh und Britton¹³

Ausbeute: 88%; Schmp. 58–59°C (Ethanol).

C ₁₃ H ₁₂ O ₄ S	Ber. C 59,08	H 4,58
(264,3)	Gef. C 59,20	H 4,36

Ir (KBr): 1360 (s), 1165 (s) –SO₂–OAr; 3050 (w), 2980 (w); 2940 (w), 2850 (w), 1590 (s), 1490 (m), 1260 (s), 1100 (s)

p-Chlorbenzolsulfonsäure-n-hexylester

Ausbeute: 85%; $n_D^{20} = 1,5115$. Ir (flüssig): 1365 (s), 1185 (s) –SO₂–OR; 3090 (w), 2980 (s), 2920 (s), 2860 (m), 1585 (m), 1475 (s), 1270 (m), 1090 (s). ¹H-nmr (CCl₄; TMS) δ = 0,5–1,9 ppm (M) aliph. Protonen –O–CH₂–(–CH₂)₄–CH₃, 4,05 ppm (T) –O–CH₂–CH₂– ..., 7,4–8,00 ppm (M) aromat. Protonen.

p-Chlorbenzolsulfonsäure-cyclohexylester

Ausbeute: 85%; $n_D^{20} = 1,5374$. Ir (flüssig): 1360 (s), 1185 (s) –SO₂–OR; 3090 (w), 2930 (s) 2850 (s), 1580 (m), 1475 (m), 1450 (m), 1275 (m), 1090 (s) (CCl₄; TMS). δ = 0,8–2,0 ppm (M) aliph. Ringsprotonen des Cyclohexylrings 4,3–4,8 ppm (M) –O–C<C₅H₁₀, 7,3–8,0 ppm (M) aromat. Protonen.

*p-Chlorbenzolsulfonsäure-phenylester¹⁴*

Ausbeute: 78%, Schmp. 92°C/Ethanol.

C ₁₂ H ₉ ClO ₃ S	Ber. C 53,66	H 3,39
(268,7)	Gef. C 54,22	H 3,45

Ir (KBr): 1380 (s), 1170 (s) –SO₂–OAr; 3090 (w), 3050 (w), 1580 (m), 1485 (m), 1280 (m), 1200 (s), 1150 (s), 1090 (s).

p-Chlorbenzolsulfonsäure-isopropylester

Ausbeute: 73% d. Th; Schmp. 35–36°C (Benzol).

C ₉ H ₁₁ ClO ₃ S	Ber. C 46,06	H 4,72
(234,7)	Gef. C 45,66	H 4,68

Ir (KBr): 1360 (s), 1185 (s) –SO₂–OR; 3100 (w), 2990 (m), 2940 (w), 1580 (m), 1475 (m), 1280 (w), 1090 (s).

p-Acetaminobenzolsulfonsäure-n-hexylester

Ausbeute: 85% d. Th; Schmp. 85–86°C (Benzol).

C ₁₄ H ₂₁ NO ₄ S	Ber. C 56,17	H 7,07	N 4,70
(299,34)	Gef. C 56,34	H 6,99	N 5,20

Ir (KBr): 1355 (s), 1170 (s) –SO₂–OR; 3300 (m), 3190 (w), 3110 (w), 2930 (m), 2860 (w), 1670 (s), 1590 (s), 1530 (s), 1400 (m), 1260 (m), 1190 (s), 1100 (m).

p-Acetaminobenzolsulfonsäure-cyclohexylester

Ausbeute: 75%; Schmp. 125°C (Benzol).

C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	Ber. C 56,55	H 6,44	N 4,71
(297,4)	Gef. C 56,87	H 6,84	N 4,81

Ir (KBr): 1355 (s), 1175 (s) –SO₂–OR; 3300 (m), 3190 (w), 2940 (m), 2860 (w), 1665 (s), 1585 (s), 1530 (s), 1400 (m), 1260 (m), 1100 (m).

p-Acetaminobenzolsulfonsäure-phenylester

Ausbeute: 70%; Schmp. 137°C (Ethanol).

$C_{14}H_{13}NO_4S$ (291,3)	Ber. C 57,72 Gef. C 57,63	H 4,50 H 4,47	N 4,81 N 4,76
--------------------------------	------------------------------	------------------	------------------

Ir (KBr): 1360 (s), 1175 (s) $-SO_2-$ OR; 3300 (m), 3190 (w), 3110 (w), 1675 (s), 1590 (s), 1535 (s), 1490 (s), 1270 (m).*p-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-n-hexylester*Ausbeute: 90%; $n_D^{20} = 1,4968$.

$C_{15}H_{22}O_5S$ (314,4)	Ber. C 57,15 Gef. C 56,39	H 7,05 H 7,13
-------------------------------	------------------------------	------------------

Ir (flüssig): 1365 (s), 1185 (s) $-SO_2-$ OR; 2950 (m), 2920 (m), 1715 (s), 1570 (w), 1460 (m), 1400 (s), 1275 (s), 1105 (s), 1095 (s). Nmr (CCl₄; TMS) $\delta = 0,3-1,8$ ppm (M) (aliph. Protonen der Hexylkette) 3,93 ppm (T) ($-O-CH_2CH_3$) 4,26 ppm (Q) ($-SO_2-O-CH_2-$...) 7,7-8,20 ppm (M) (aromat. Protonen).*p-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-cyclohexylester*

Ausbeute: 78%; Schmp. 60°C (Ethanol).

$C_{15}H_{20}O_5S$ (312,3)	Ber. C 57,68 Gef. C 57,62	H 6,45 H 6,53
-------------------------------	------------------------------	------------------

Ir (KBr): 1365 (s), 1180 (s) $-SO_2-$ OR; 2980 (m), 2940 (s), 2860 (m), 1715 (s), 1570 (w), 1450 (m), 1400 (s), 1275 (s), 1100 (s), 1090 (s).*p-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-phenylester*

Ausbeute: 74%, Schmp. 55°C (Ethanol).

$C_{15}H_{14}O_5S$ (306,3)	Ber. C 58,82 Gef. C 58,76	H 4,60 H 4,36
-------------------------------	------------------------------	------------------

Ir (KBr): 1370 (s), 1200 (s) $-SO_2-$ OR; 3100 (w), 2980 (w), 1705 (s), 1485 (m), 1455 (m), 1400 (m), 1275 (s), 1100 (s), 1090 (s).*p-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-isopropylester*

Ausbeute: 70%; Schmp. 54°C.

$C_{12}H_{16}O_5S$ (272,2)	Ber. C 52,93 Gef. C 52,57	H 5,92 H 5,77
-------------------------------	------------------------------	------------------

Ir (KBr): 1360 (s), 1185 (s), $-SO_2-$ OR; 3100 (w), 3040 (w), 2980 (m), 2940 (w), 1705 (s), 1570 (w), 1400 (s), 1280 (s), 1100 (s), 1085 (s).*Leitsalze:* Tetramethylammoniumbromid¹⁵; Tetra-n-butylammoniumbromid¹⁶; Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat¹⁷; Tetra-n-octylammoniumbromid aus Tri-n-octylamin und n-Octylbromid. Ausbeute: 58%; Schmp. 95°C.*Polarographie*

Für die polarographischen Messungen wird der Polarographiestand "Metrohm E 354" mit dem "Polarograph Metrohm Polarecord E 261" und dem iR-Kompensator "Metrohm E 446" verwendet. Eine tropfende Quecksilber-Elektrode (DME) dient

als Arbeitselektrode, eine Platin-Elektrode als Gegenelektrode. Bezugselektrode ist eine pastöse, gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE). Als Lösungsmittel wird "Methanol zur Analyse" der Firma Merck verwendet. Zu Beginn jeder Meßreihe wird das Potential der SCE mit einer wäßrigen 10⁻³-molaren Rubidiumchlorid-Lösung als Eichlösung überprüft.*Präparative Elektroreduktionen*Die bei der Elektroreduktion gebildeten Alkohole und Phenol werden gaschromatographisch bestimmt. Verwendetes Gerät und Betriebsdaten: Shimadzu GC-3 BT (Shimadzu Seisakusho LTD, Kyoto, Japan). Säule: XE-60, Säulenlänge: 2 m, Trägergas: Wasserstoff, Gasdruck: 1 kg/cm², Range (mV): 1-4, Säulen-Temp.: 90°C für n-Hexanol und Cyclohexanol, 120°C für Phenol, Probenmenge: 2 µl. Der Fehler beträgt bei diesen Bestimmungen ±5%.*Bestimmung der Sulfinsäuren*Qualitativ werden die Sulfinsäuren durch Umsetzung ihrer Natrium-Salze mit Benzylchlorid in Ethanol zu den entsprechenden Benzylsulfonen identifiziert.¹⁸Quantitativ werden die Sulfinsäuren jodometrisch¹⁹ bestimmt. Bei den Einzellektrolysen werden dazu 5 ml des Katholyten in 5 ml 2n Natronlauge gegeben und unter Stickstoff-Atmosphäre nacheinander 1 g Kaliumjodid, 30 ml Eisessig und 10 ml konz. Salzsäure zugegeben. In einem verschlossenen Erlenmeyer lässt man eine 1/2 Stde. im Dunkeln stehen. Jod scheidet sich in feinen Blättchen ab. Dann gibt man (bei Verwendung von TBABr als Leitsalz) 40 ml Methanol und 40 ml Chloroform hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod unter starkem Rühren mit einer gegen Kaliumjodat eingestellten 0,1 n Natrium-thiosulfat-Lösung bis zur Entfärbung.

Zur restlichen Katholytlösung der Elektrolyse werden 20 ml 2n Natronlauge und 200 ml Wasser gegeben und 3 mal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird im Vakuum bei max. 50°C bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand mit Ethanol und Benzylchlorid versetzt und 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Sulfon wird ir-spektroskopisch identifiziert.

Bei der Aufarbeitung der Elektrolyseansätze der Phenoylester wird aus der Etherphase der nicht umgesetzte Phenoylester zurückgewonnen und ausgewogen.

LITERATUR UND BEMERKUNGEN

1. 54. Mitteilung L. Horner und E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem. z.Z. im Druck.*
2. L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.* **98**, 1715 (1965).
3. L. Horner und R.-J. Singer, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 1 (1969).
4. L. Horner und R.-J. Singer, *Chem. Ber.* **101**, 3329 (1968).
5. L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.* **98**, 3462 (1965).
6. V. G. Mairanovsky, *Angew. Chem.* **88**, 283 (1976).
7. L. Horner und E. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2053; L. Horner und E. Meyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 136 (1975).
8. H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* **53**, 191 (1953); (a) M. S. Morgan und L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 375 (1948).
9. F. Ullmann und J. Korselt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 642 (1907).

10. S. Smiles, I. Stewart, G. Gilman und F. Schulze, *Org. Synth. Coll.* Vol. 1, 8 (1932).
11. H. Meerwein und G. Dittmar, *Chem. Ber.* **90**, 841–849 (1957).
12. F. Drahowzal und D. Klamann, *Monatsh. Chem.* **82B**, 452 (1951).
13. H. R. Slagh und E. C. Britton, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2808 (1950).
14. A. H. M. Kirby und R. P. Tew, *Nature* **171**, 480 (1953).
15. C. Baret und P. Leveque, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **16**, 832 (1949).
16. H. Sadek und R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 301 (1950).
17. Fluka AG, Chemische Fabrik, CH-9470 Buchs.
18. C. S. Suter, *The Organic Chemistry of Sulfur* (John Wiley & Sons, Inc., 1943), S. 667.
19. L. Horner und O. H. Basedow, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 122 (1958).