

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 61<sup>1</sup>

Leopold Horner<sup>a</sup>; Rolf-Erhard Schmitt<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg, Mainz

**To cite this Article** Horner, Leopold and Schmitt, Rolf-Erhard(1982) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 61<sup>1</sup>', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 13: 2, 189 — 211

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648208081177

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081177>

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 61<sup>1</sup> Chemische Reaktivität und Halbstufenpotential Vergleichende Versuche am Beispiel einiger Arylsulfonsäurederivate**

LEOPOLD HORNER\* und ROLF-ERHARD SCHMITT<sup>2</sup>

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

(Received February 8, 1982)

In arylsulfonyl halides, the half-wave potentials of the corresponding chlorides and fluorides differ by more than 1000 mV, the fluoride being more negative; the influence of para-substituents is small for the chlorides, large for the fluorides. In agreement with the half-wave potentials, arylsulfonyl chlorides are considerably more reactive chemically than the corresponding fluorides. The O-selectivity found for P(O)F compounds is not observed in arylsulfonyl fluorides. Studies of competitive ester formation using primary and secondary alcohols and various arylsulfonyl chlorides yielded no clear analogy to the half-wave potentials. The primary alcohol is always sulfonated in preference to the secondary alcohol, whether the hydroxy functions are present in different molecules or the same molecule. In the latter case, the secondary hydroxyl function is then attacked in a further step by a second, different, arylsulfonyl chloride, giving the compounds 4-8. The further electroreduction of these diesters may be carried out in high yields, giving selective fission of one ester linkage only (that with the more positive potential) provided the difference in the half-wave potentials of the different ester linkages is sufficiently large. In the electroreductive fission the monosulfonic acid and the corresponding alcohol are liberated (See Table II).

In the competition reaction between phenol and 1:1 mixtures of tosyl chloride (A) and *p*-carboxyethylbenzenesulfonyl chloride (B), the chloride with the more positive potential (B),  $E_{1/2} = 72$  mV reacts quicker by a factor of 2.5. In competitive Finkelstein reactions, the selectivity was 1:11 at a difference in half-wave potentials of 760 mV (Table IV).

Arylsulfonates with free secondary alcohol functions may be oxidized smoothly and in high yield to the corresponding ketone using  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (3), without effecting the sulfonate linkage.

The alkali hydrolysis of *n*-hexyl para-substituted arylsulfonates follows the Hammett relation, but shows a lesser selectivity than was observed in the electroreductive fission of the same esters at the required potentials.

Tables VI, VII and VIII concentrate on the preparative importance of the potential-controlled electroreductive fission of aliphatic and aromatic arylsulfonates. The corresponding hydroxy compounds are liberated in yields of up to over 90%. *N*-alkyl- and *N*-aryl arylsulfonamides give analogous results. (Table IX).

Bei Arylsulfonylhalogeniden unterscheiden sich die Halbstufenpotentiale analoger Chloride und Fluoride (mit negativeren Potentialen) um mehr als 1000 mV. Der Einfluß para-ständiger Substituenten auf das Potential der Arylsulfonsäurechloride ist gering, bei Arylsulfonsäurefluoriden groß. In Übereinstimmung mit den Halbstufenpotentialen sind die Arylsulfonsäurechloride den entsprechenden Fluoriden an chemischer Reaktivität eindeutig überlegen. Die bei P(O)F-Verbindungen beobachtete O-Selektivität wird bei Arylsulfonsäurefluoriden nicht beobachtet.

Konkurrierende Veresterungsstudien an Verbindungen mit primären und sekundären Hydroxylgruppen mit unterschiedlich substituierten Arylsulfonsäurechloriden lassen keine Analogie zu den Halbstufenpotentialen erkennen. Immer wird die primäre Hydroxylgruppe vor der sekundären OH-Gruppe verestert, unabhängig davon, ob die konkurrierenden OH-Gruppen in zwei getrennten oder der gleichen

\* Herrn Professor Dr. Klaus Weissermel, dem erfolgreichen und zukunftsorientierten Forschungsleiter der Hoechst AG in freundschaftlicher Verbundenheit zum 60. Geburtstag gewidmet.

Molekel gebunden sind. Im letztgenannten Fall wird in einem zweiten Reaktionsschritt die sekundäre Hydroxylgruppe mit einem vom ersten unterschiedlichen Arylsulfonsäurechlorid zu den Verbindungen 4 bis 8 verestert. Bei ausreichend unterschiedlichem Potential zwischen den beiden Estergruppen wird die Sulfonsäuregruppe mit dem positiveren Potential selektiv und in hohen Ausbeuten elektroduktiv als Sulfinsäure abgespalten und die OH-Gruppe freigesetzt (Tabelle II). Bei der konkurrierenden Veresterung von Phenol mit Tosylchlorid (A) und *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid (B) 1:1 reagiert das Säurechlorid mit dem positiveren Potential (B) um den Faktor 2.5 schneller ( $\Delta E_{1/2} = 72$  mV).

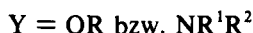
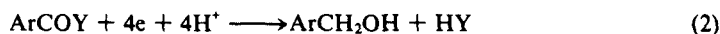
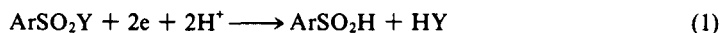
Bei der konkurrierenden Finkelstein-Reaktion liegt der Selektivitätsgrad bei einer Potentialdifferenz von 760 mV bei 1:11. (Tabelle IV).

Arylsulfonsäureester mit freien sekundären OH-Gruppen werden mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nach (3) unter Erhaltung der Arylsulfonsäureestergruppe in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxidiert.

Die alkalische Hydrolyse von *p*-substituierten Arylsulfonsäure-*n*-hexylestern gehorcht der Hammett-Beziehung, zeigt jedoch einen geringeren Selektivitätsgrad als die potentialgesteuerte elektroduktive Spaltung der gleichen Ester.

Über die präparative Bedeutung der potentialgesteuerten elektroduktiven Spaltung aliphatischer und aromatischer Arylsulfonsäureester orientieren die Tabellen VI, VII und VIII. Die entsprechenden OH-Verbindungen werden in Ausbeuten von z.T. mehr als 90% regeneriert. Gleiches gilt für Arylsulfonsäure-*N*-alkyl und *N*-arylamide (Tabelle IX).

Arylsulfonsäureester,<sup>3</sup> Arylsulfonsäureamide,<sup>3,4</sup> Arylcarbonsäureamide<sup>3,4</sup> und Arylcarbonsäureester<sup>3</sup> können elektroduktiv an der Quecksilberkathode nach (1) bzw. (2) gespalten werden. In der vorliegenden Veröffentlichung wird über die elektroduktive Spaltung weiterer Arylsulfonsäurederivate aus präparativer Sicht berichtet.



Die leicht zugänglichen und elektroduktiv spaltbaren Arylsulfonsäureester und Arylsulfonamide erfüllen alle Voraussetzungen für den Einsatz als Schutzgruppen:<sup>4</sup> sie können leicht hergestellt werden, sind meist ausreichend säure- und basenstabil und können im pH-Bereich 6 bis 8 elektroduktiv unter Regenerierung der OH- bzw.  $\text{NR}^1\text{R}^2$ -Gruppe wieder gespalten werden.

Zur elektroduktiven Spaltung müssen aber häufig Potentiale negativer als  $-2$  V (vs. SCE) eingestellt werden. Wie bekannt und vielfach bewiesen kann aber das Spaltungspotential durch Einbau elektronenziehender Gruppen zu positiveren Werten verschoben werden.<sup>4,5</sup> Dieses Phänomen haben wir am Beispiel der Arylsulfonsäureester eingehend untersucht und gezeigt, daß auf Grund der substituentenbedingten Potentialunterschiede eine selektive Abspaltung der Arylsulfonsäuregruppe möglich ist.<sup>6</sup> Wir haben zeigen können, daß die selektive Spaltung unterschiedlich substituierter Arylsulfonsäureester mit ausreichend Potentialdifferenz und bei Abbruch bei einem Stoffumsatz von 85% gelingt und die Stromausbeute bei Verbindungen mit positiveren Potentialwerten ansteigt. Ein weiterer Vorteil: steht die  $\text{ArSO}_2\text{—O—}$  bzw.  $\text{ArSO}_2\text{—NR}$ -Gruppe an einem asymmetrischen C-Atom, dann tritt bei der elektroduktiven Spaltung keine Racemisierung ein.<sup>7</sup>

An folgende Daten und Fakten sei erinnert:<sup>6</sup>

1. Elektronendonatoren (bzw. Acceptoren) verschieben das Halbstufenpotential und damit das Potential, bei dem die Spaltung eintritt, zu negativeren (bzw. positiveren) Werten. Dies sei am Beispiel folgender *p*-substituierter Arylsulfonsäureester  $\text{p-X—C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$  demonstriert (in Klammern: Halbstufenpotentiale mV, vs. SCE;  $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ).

X: CH<sub>3</sub>O (−2.40), CH<sub>3</sub>(R = Et) (−2.25), CH<sub>3</sub>CONH (−2.05) Cl, (−1.98), EtO<sub>2</sub>C (−1.65).

2. Die OH-Komponente R des Esters beeinflusst das Halbstufenpotential unterschiedlich: es besteht *kein* signifikanter Unterschied bei primären und sekundären Alkoholen, z.B. *n*-Hexyl- und Cyclohexylarylsulfonsäureestern; dagegen wird eine Verschiebung des Reduktionspotentials ins Positive von ca. 200 mV bei den entsprechenden Phenylestern beobachtet.

3. Die Halbstufenpotentiale der Sulfonsäureester, einzeln und im Gemisch gemessen, werden im letztgenannten Fall nur unwesentlich verändert.

4. Die Stromausbeute nimmt bei Arylsulfonsäurederivaten mit positiverem Halbstufenpotential zu.

## SELEKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN

Generalthema der vorliegenden Veröffentlichung ist die Frage: *besteht eine erkennbare und gegebenenfalls gesetzmäßige Beziehung zwischen chemischer Reaktivität von Arylsulfonsäurederivaten und deren Halbstufenpotentialen?*

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung haben wir gezeigt,<sup>8</sup> daß Derivate von Phosphin, Phosphon- und Phosphorsäuren R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P(O)X in Abhängigkeit von der austretenden Gruppe X mit Nukleophilen unterschiedlich reagieren. Mit X = Cl wird im Konkurrenzversuch BuNH<sub>2</sub>/BuOH = 1:1 praktisch nur das Amid R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P(O)NHBu gebildet; mit X = F entsteht dagegen nur der Ester R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P(O)OBu.

Wir haben deshalb nach der gleichen Konkurrenzmethodik das Verhalten analoger Arylsulfonylchloride bzw.-fluoride untersucht.

Tabelle I zeigt, daß die Unterschiede im Halbstufenpotential gewaltig sind und weit über 1000 mV betragen. Die Elektronendichte in der —SO<sub>2</sub>F-Bindung ist demnach ungleich größer als in der —SO<sub>2</sub>Cl-Bindung.

Der Vollständigkeit halber werden die Halbstufenpotentiale E<sub>1/2</sub> (V) einer Reihe weiterer Arylsulfonsäurechloride *p*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl angegeben. (Zahlen in Klammern: E<sub>1/2</sub> der Zweitstufe) X = H: (A) −0.016; X = OMe: (A) −0.052. X = Cl: (A) +0.012. X = SMe: (A) +0.080 (−0.388) X = MeSO<sub>2</sub>: (A) +0.144 (−0.100); X = ClSO<sub>2</sub>: (A) +0.068 (−1.492). *o*-(ClSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: (A) +0.092. *m*-(ClSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: (A) +0.044 (−1.750) Mesitylensulfonsäurechlorid: +0.036. 2,4,6-Tri-isopropyl-

TABELLE I

Vergleich der Halbstufenpotentiale (±0.016 V) einiger Arylsulfonsäurechloride und -fluoride in 0.1 M TBAClO<sub>4</sub>/MeOH (A) und 0.1 M TBAClO<sub>4</sub>/DMF (B). Depolarisatorkonzentration: 1–3 · 10<sup>−3</sup> m/l; T = 25° ± 0.5 C; E(V) vs. SCE

Depolarisator	Lösung	E <sub>1/2</sub> (V) 1.Stufe
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> —Cl	MeOH (A)	−0.036
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> —Cl	DMF (B)	−0.130
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> —F	MeOH (A)	−1.828
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> —F	DMF (B)	−1.736
<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> —Cl	MeOH (A)	−0.036
<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> —Cl	DMF (B)	−0.142 <sup>a</sup>
<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> —F	MeOH (A)	−1.188
<i>p</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —SO <sub>2</sub> —F	DMF (B)	−1.138 <sup>b</sup>

Die zweite Stufe liegt bei folgenden Potentialen: (a) −1.364, (b) −2.236 Die Verschiebungen der Potentiale E<sub>1/2</sub> bei (a) um −1.222 V und bei (b) um −1.098 V entsprechen der Reduktion der Carbonestergruppe.

benzolsulfonsäurechlorid: (A) +0.020. Pentafluorbenzolsulfonsäurechlorid: (A) +0.060.

Die Arylsulfonsäurechloride mit  $X = \text{MeO}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{H}$ , und  $\text{Cl}$  gehorchen der Hammett-Beziehung. Arylsulfonsäurechloride mit  $X = \text{MeS}$ ,  $\text{EtO}_2\text{C}$  und  $\text{MeSO}_2$  liegen aber außerhalb der Geraden.<sup>2</sup>

Wie wirkt sich der Potentialunterschied auf die chemische Reaktivität analoger Arylsulfonsäurechloride bzw. -fluoride aus? Wie bekannt, sind Arylsulfonsäurefluoride reaktionsträger als die entsprechenden Arylsulfonsäurechloride.<sup>9,10</sup> Gleiches gilt für die analogen Phosphylhalogenide  $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{X}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ), wobei aber bei letzteren der oben genannte Selektivitätsunterschied besteht. Frage: ist diese Selektivität eine auf die  $\text{P}(\text{O})\text{X}$  Gruppe begrenzte, vielleicht mechanistisch bedingte Sondereigenschaft oder wird sie auch bei der  $\text{SO}_2\text{X}$ -Gruppe angetroffen? Zur Entscheidung dieser Frage haben wir mit Tosylchlorid bzw. Tosylfluorid, wie früher beschrieben,<sup>8</sup> mit Butylamin/Butanol im Verhältnis 1:1:1 Konkurrenzversuche durchgeführt und die gebildeten Reaktionsprodukte bestimmt. In der Versuchsreihe A (Ether/Triethylamin) und in der Versuchsreihe B (10% Natronlauge) werden die in Tabelle II zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle II zeigt: bei den Konkurrenzversuchen Butylamin/Butanol entsteht unter den Bedingungen A und B praktisch nur das Amid. In den Konkurrenzversuchen Butylamin/Phenol werden mit Tosylfluorid im System B 72% des Amids, aber immerhin 20% des Phenylesters gebildet. Die bei den Phosphorsäurehalogeniden beobachtete O-Selektivität ist demnach bei Arylsulfonsäurefluoriden nicht vorhanden. Erwartungsgemäß reagiert das Tosylchlorid mit dem positiveren Halbstufenpotential mit dem im Vergleich zum Alkohol stärker nukleophilen Amin bevorzugt ab.

## VERESTERUNGSSTUDIEN VON PRIMÄREN UND SEKUNDÄREN ALKOHOLEN MIT ARYLSULFONSÄURECHLORIDEN UNTERSCHIEDLICHEN POTENTIALS

Fragestellungen: (a) *Reagieren Arylsulfonsäurechloride mit positiverem Potential schneller mit Hydroxylgruppen als Arylsulfonsäurechloride mit negativerem Potential?* (b) *Üben Substituenten in den Arylsulfonsäurechloriden einen Einfluß auf die Selektivität der Veresterung von primären bzw. sekundären Hydroxylgruppen in der gleichen Molekel aus?*

Wie bekannt werden primäre Alkohole leichter als sekundäre Alkohole in die entsprechenden Tosylester überführt.<sup>11</sup> Deshalb werden Zuckerglykoside selektiv an der primären OH-Gruppe tosyliert.<sup>11,12</sup> Zur Darstellung von Tosylestern hat sich nach Klamann Pyridin als Base bewährt.<sup>13</sup> So kann Glycerin in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder in das Glycerin-1,3-ditosylat oder in das 1,2,3-Tritosylat überführt werden. In Konkurrenzumsetzungen eines Gemisches von *n*-Hexanol/Cyclohexanol 1:1 in Pyridin (10-facher Überschuß) mit *p*- $\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  bei  $-20$  bis  $-10^\circ\text{C}$  entsteht in ca. 80% Ausbeute praktisch nur der *n*-Hexylester, *p*- $\text{EtO}_2\text{CC}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ . Als Modell für die konkurrierende Umsetzung von primären und sekundären OH-Gruppen in der gleichen Molekel haben wir 2-Ethylhexandiol-1,3 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{OH}$ ), Butandiol-1,3 und Glycerin gewählt.

TABELLE II

Konkurrenzzumsetzungen von je 10 mmol Tosylchlorid bzw. Tosylfluorid  $p$ -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>X mit einem Gemisch von je 10 mmol  $n$ -Butylamin (BuNH<sub>2</sub>) und  $n$ -Butanol (BuOH) in 10 ml Ether mit 10 mmol NEt<sub>3</sub>(A) bzw. 40 ml wäßriger 10% NaOH(B)

X—	Konz (M/l)	NH <sub>2</sub> Bu/BuOH (M/l)	Reaktionsmedium	Et <sub>3</sub> N	Ausbeute (%) TosNHBu	TosOBu	T (°C)	Zeit (h)
(A) Cl—	1.0	1.0/1.0	Ether/Et <sub>3</sub> N	1.0	92	—	25	24
(A) F—	1.0	1.0/1.0	Ether/Et <sub>3</sub> N	1.0	75	—	25	48
(A) Cl—	1.0	1.0/1.0	Ether/Et <sub>3</sub> N	1.0	97	Spur <sup>a</sup>	40	24
(A) F—	1.0	1.0/1.0	Ether/Et <sub>3</sub> N	1.0	85	—	40	48
(B) Cl—	2.0	2.0/2.0	10%-ige NaOH	—	98	—	45	1
(B) F—	2.0	2.0/2.0	10%-ige NaOH	—	83	Spur <sup>a</sup>	45	3
		NH <sub>2</sub> Bu/Phenol(M/l)						
(B) Cl—	1.0	1.0/1.0	10%-ige NaOH	—	98	Spur <sup>a</sup>	60	1
(B) F—	1.0	1.0/1.0	10%-ige NaOH	—	72	20 <sup>b</sup>	60	3

<sup>a</sup> dünnsschichtchromatographisch nachgewiesen (DC)

<sup>b</sup> Phenylester

## VERSUCHE MIT 2-ETHYL-HEXANDIOL-1,3:

Unter den oben genannten Bedingungen wurde praktisch ausschließlich die primäre OH-Gruppe zu **1** ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{OH})\text{—CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—CH}_2\text{—OSO}_2\text{Ar}$ ) verestert. Mit den folgenden Arylsulfonsäurechloriden wurden die in Klammern stehenden Ausbeuten (in %) an primären Arylsulfonsäureestern **1a** bis **1d** erhalten:

**1a**: Mesitylensäurechlorid (90); **1b**: Tosylchlorid (96); **1c**: *p*-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid: (91); **1d**: *p*-(Methylsulfonyl)-benzolsulfonsäurechlorid: *p*-MeSO<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl (93).

Mit *Butandiol-1,3* und Tosylchlorid wurde in 92% Ausbeute  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OTos}$  **2** und mit *Glycerin* in 80% Ausbeute der diprimäre Ester  $\text{TosO—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—OTos}$  **3** erhalten.

Für die oben genannten Verbindungen wurden unter Standardbedingungen folgende Halbstufenpotentiale  $-E_{1/2} \pm 0.02$  V vs SCE gemessen (in Klammern  $E_{1/2}$  der 2.Stufe):

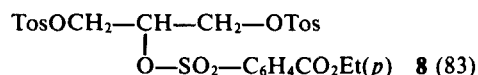
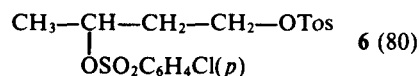
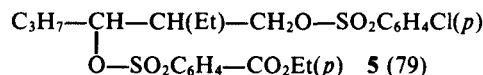
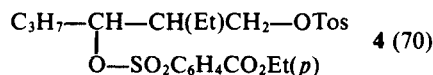
Monoester: **1a** 2.29; **1b** 2.22; **1c** 1.94; **1d** 1.64.

Diester: **3** 2.08; **4** 1.56 (2.05); **5** 1.55 (1.89) **6** 1.90 (2.11)

Triester: **7** 2.05; **8** 1.51 (1.91)

Die Meßbedingungen können der Dissertation R. E. Schmitt entnommen werden.<sup>2</sup>

In einem zweiten Reaktionsschritt wurden in den so erhaltenen Monoarylsulfonsäureestern **1** und **2** bei einer um ca. 10°C erhöhten Temperatur die sekundäre OH-Gruppe mit dem gleichen oder einem anders substituierten Arylsulfonsäurechlorid verestert. In Ausbeuten von 70–83% wurden die Diester **4–6** erhalten:



Die Verbindung **6** erhält man auch "im Eintopf" d.h. ohne Isolierung des primär gebildeten Tosylesters durch Zweitumsetzung mit  $\text{ClSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p)$  in 85% Ausbeute.

Vom 1,3-Ditosylester des Glycerins (**3**) (oder vom Glycerin) ausgehend erhält man den Tritosylester **7** in 90% (85%) Ausbeute. Der 1,3-Glycerin-ditosylester **3** liefert mit  $\text{ClSO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}(p)$  den Ester **8** in 83% Ausbeute, dessen Arylsulfonylgruppen sich im Halbstufenpotential um ca. 0.6 V unterscheiden.

#### KONKURRIERENDE UMSETZUNG VON ARYLSULFONSÄURECHLORIDEN UNTERSCHIEDLICHEN POTENTIALS MIT PHENOL

Tosylchlorid ( $E_{1/2} - 0.036$  V) und *p*-Carboxyethyl-benzolsulfonsäurechlorid ( $E_{1/2} + 0.036$  V) werden in Aceton/Triethylamin bei 0°C mit Phenol im Verhältnis 1:1:1

umgesetzt. Ergebnis: Tosylphenylester und *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurephenylester werden im Verhältnis 1:2.5 gebildet. Der Potentialunterschied von nur 72 mV zwischen den beiden Arylsulfochloriden läßt auch für die Umsetzung mit Phenol keinen höheren Selektivitätsgrad als 1:2.5 für die Ester erwarten. Schlußfolgerung: Zwischen Halbstufenpotential und chemischer Reaktivität besteht die erwartete, aber z.Z. noch nicht quantifizierbare Übereinstimmung.

#### POTENTIALGESTEUERTE ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG VON ARYLSULFONSÄUREESTERGRUPPEN IN DER GLEICHEN MOLEKEL

Arylsulfonsäureester ausreichend unterschiedlichen Potentials können als Zweikomponentengemisch galvanostatisch in guten Ausbeuten elektroreduktiv in Sulfinsäuren und Alkohol bzw. Phenol gespalten werden.<sup>6</sup> Die Selektivität wird bei potentiostatischer Arbeitsweise noch gesteigert.

Tabelle III zeigt, daß Arylsulfonylestergruppen unterschiedlichen Potentials, die in der gleichen Molekel gebunden sind, in hohen Ausbeuten selektiv elektroreduktiv entfernt werden können.

Ergebnis: Gleichgültig, ob die Arylsulfonsäureester mit unterschiedlichem Halbstufenpotential in zwei Molekeln getrennt oder gemeinsam in einer einzigen Molekel verknüpft sind, die Arylsulfonsäureestergruppe mit dem positiveren Potential wird potentiostatisch praktisch ausschließlich, d.h. selektiv abgespalten.

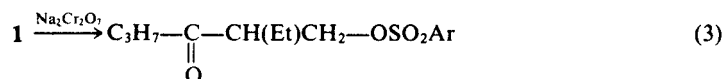
#### SUBSTITUENTENINDUZIERTER REAKTIVITÄTSUNTERSCHIEDE BEI DER FINKELSTEIN-REAKTION UND DER ALKALISCHEN HYDROLYSE VON ARYLSULFONSÄUREHEXYLESTERN

##### *Finkelstein-Reaktion*

Im Gegensatz zu den in *p*-Stellung unterschiedlich substituierten Arylsulfonsäurechloriden können die Potentialunterschiede bei den analogen Arylsulfonsäurealkylestern um den Faktor 10 größer sein. Tabelle IV zeigt, daß der Selektivitätsgrad für die konkurrierende Finkelstein-Reaktion höher ist. So reagiert im Beispiel 5 der Tabelle IV der Arylsulfonsäureester mit dem positiveren Potential bei einer Potentialdifferenz von 760 mV um den Faktor 11 schneller. Arylsulfonsäurephenylester reagieren nach Finkelstein nicht.<sup>14</sup> Der für die elektroreduktive Spaltung analoger Arylsulfonsäureester beobachtete Selektivitätsgrad wird aber bei der Finkelstein-Reaktion bei weitem nicht erreicht.

Auch die 2-Ethyl-hexan-3-ol-1-arylsulfonsäureester **1b** und **1c** reagieren nach Finkelstein sowohl mit NaJ (70,79) als auch mit LiBr (62) mit den in Klammern stehenden Ausbeuten (in %). Butan-3-ol-1-tosylester **7** liefert CH<sub>3</sub>—CH(OH)CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>Br in einer Ausbeute von 72%.

Als weitere synthetische Variante bietet sich die selektive Oxidation der sekundären Hydroxylgruppe der Verbindung **1b** bzw. **1c** unter Erhaltung der Arylestergruppe nach (3) an.



Ar = *p*-Toluol-**1b** bzw. *p*-Chlorbenzol-**1c**  
Die Ausbeuten mit **1b** sind 91%, mit **1c** 88%.



TABELLE III

Elektroreduktive, selektive Abspaltung der Arylsulfonylgruppe mit positiverem Reduktionspotential aus gemischt substituierten Arylsulfonsäure-di- bzw. -triestern aliphatischer Di- und Trialkohole bei konstantem Potential an der Hg-Kathode. Depolarisatorkonzentration: 0.1 m/l; Grundelektrolyte: 0.2 M TBABr/ACN, ACN/DMF oder MeOH;  $T = 18^{\circ}\text{--}25^{\circ}\text{C}$ ; berechnete Strommenge: 0.020 F;  $-E_{\text{Reakt}}$  (V) der Arylsulfonyl-Gruppe mit positiverem Reduktionspotential  $E(V)$  vs. SCE

	Lösungs- mittel	$-E_{\text{Reakt}}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	Strommenge (F)	Strom- stärke A	$\text{ArSO}_2\text{H}^a$ %	CHOH %	Ausgangs- verbindung %	Diol <sup>b</sup> %	S.A. <sup>c</sup> %
8	ACN <sub>(0)</sub> <sup>†</sup>	1.64	0.42	0.0210	1.5–0.05	90	d	5 <sup>f</sup>	—	86
8	ACN/DMF <sup>†</sup>	1.64	0.42	0.0235	1.4–0.20	92	d	—	—	78
4	MeOH	1.64	0.49	0.0210	0.6–0.04	91	86 <sup>e</sup>	7 <sup>f</sup>	—	88
4	MeOH	1.70	0.49	0.0210	0.9–0.05	92	80 <sup>e</sup>	5 <sup>f</sup>	—	88
4	MeOH	1.80	0.49	0.0247	1.2–0.12	94	q.N. <sup>g</sup>	—	—	76
4	MeOH	1.60	0.49	0.0249	0.8–0.05	94	87 <sup>e</sup>	6 <sup>f</sup>	—	76
6	MeOH	1.90	0.21	0.0226	0.6–0.15	91	81 <sup>e</sup>	—	—	81

<sup>†</sup> 8 ist in MeOH schwerlöslich, daher wird ACN und ACN/DMF (1:1) als Lösungsmittel verwendet. ACN<sub>(0)</sub> = technisches ACN

<sup>a</sup> Bestimmt durch jodometrische Titration und identifiziert durch die IR-Spektren der entsprechenden Benzylsulfone

<sup>b</sup> Mit GC auf Diol geprüft

<sup>c</sup> Stromausbeute, bezogen auf die Sulfinsäure-Ausbeute

<sup>d</sup> als 3,5-Di-nitrobenzoat identifiziert

<sup>e</sup> Monoester isoliert und identifiziert durch IR-Spektrum und Brechungsindex

<sup>f</sup> Polarographische Bestimmung von 4 bzw. 8.

<sup>g</sup> q.N. Qualitativer Nachweis

TABELLE IV

Ergebnisse der Konkurrenzumsetzungen von in *p*-Stellung unterschiedlich substituierten Arylsulfonsäure-alkylestern mit NaJ in Aceton:  
 Reaktionsdauer: 3 Stdn. bei Raumtemperatur (A); 5 Stdn. bei 0°C (B); eingesetzte Mengen je Ester = 5 mM; 5 mM NaJ in 50 ml Aceton  
 (Hex—J = Hexyliodid, Bu—J = Butyliodid, Et—J = Ethyliodid)

	X—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> O—R X—:	—E <sub>1/2</sub> <sup>a</sup> (V)	ΔE <sub>1/2</sub> (V)	Produktausbeute (%) Hex—J Bu—J Eth—J	Gesamt- umsatz (%)	nicht um- gesetzter Ester (%)	berech- neter Umsatz (%)	Umsatzver- hältnis der Ester
1. (A)	EtO <sub>2</sub> C— Me	1.64 2.23	0.59	85 — —	85	23 <sup>b</sup> 90	77 8	9.6
2. (A)	EtO <sub>2</sub> C— Me	1.64	0.59	76 — —	84	21 <sup>b</sup> 88 <sup>c</sup>	76 8	9.5
3. (A)	EtO <sub>2</sub> C— CH <sub>3</sub> CONH—	1.64 2.06	0.42	84 — —	84	26 <sup>b</sup> 87 <sup>d</sup>	72 12	6.0
4. (A)	Me MeO	2.26 2.40	0.14	30 — —	90	nicht bestimmt	60 30	3.0
5. (A)	EtO <sub>2</sub> C— MeO	1.64 2.40	0.76	78 — —	85	23 <sup>b</sup> 90 <sup>e</sup>	78 7	11.1
6. (A)	Hex—OSO <sub>2</sub> Me	1.54 2.25	0.71	68 20 —	88	21 <sup>b</sup> 76 <sup>c</sup>	68 <sup>e</sup> 20	3.4
7. (B)	Et—O <sub>2</sub> C— Me	1.64 2.23	0.59	6 — —	62	43 <sup>b</sup> 93 <sup>c</sup>	56 6	9.3
8. (B)	Et—O <sub>2</sub> C— Me	1.64 2.23	0.59	61 — —	61	40 <sup>b</sup> 90 <sup>c</sup>	55 6	9.2
9. (B)	Et—O <sub>2</sub> C— Me	1.64 2.23	0.59	7 60 —	67	40 <sup>b</sup> 90 <sup>c</sup>	60 7	8.6
10. (B)	Et—O <sub>2</sub> C— Me	1.63 2.23	0.60	J <sub>2</sub> -Abscheidung 9	71	38 <sup>b</sup> 98 <sup>c</sup>	62 9	6.9
11. (B)	Et—O <sub>2</sub> C— Me	1.40 2.07	0.67	Kein Iodbenzol; Ester wurden quantitativ zurückgewonnen	—	—	—	—

<sup>a</sup> —E<sub>1/2</sub> (V) vs. SCE, Gemessen in MeOH

<sup>b</sup> polarographisch nach der Aufstockmethode bestimmt (±4%)

<sup>c</sup> gaschromatographisch bestimmt (±5%)

<sup>d</sup> isoliert

<sup>e</sup> bezogen auf beide Estergruppen

<sup>f</sup> 2.5 mM Diester

## ALKALISCHE HYDROLYSE UNTERSCHIEDLICH SUBSTITUIERTER ARYLSULFONSAÜRE-*n*-HEXYLESTER

Die Hydrolyse der Arylsulfonsäureester verläuft unter den von uns angewandten Bedingungen nach zweiter Ordnung. Untersucht wurden folgende Arylsulfonsäure-*n*-hexylester (*p*)  $X-C_6H_4SO_3Hex$  (Tabelle V).

$X = MeO, Me, H, MeCONH, Cl, MesSO_3-Hex, TiPB-SO_3Hex$  (*Mes* ~ Mesitylen; *TiPB* ~ 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzol). Trägt man  $\lg k_2/k_2^0 + 2$  gegen die in Tabelle V angegebenen  $\sigma(p)$ -Werte auf, so erhält man annähernd eine Gerade.<sup>2</sup>

Bei Arylsulfonsäure-*n*-hexylestern mit Alkylgruppen in *o*-Stellung verläuft die Hydrolyse langsamer. Der Mesitylensulfonsäureester wird langsamer hydrolysiert als der 2,4,6-Tri-isopropylphenylester. In Übereinstimmung damit zeigt auch das Mesitylsulfonsäurechlorid ein etwas negativeres Potential als das 2,4,6-Tri-isopropylphenylsulfonsäurechlorid (Tabelle I). Wahrscheinlich sind in den Mesitylenderivaten die  $SO_2OH$ - bzw.  $SO_2Cl$ -Gruppe stärker aus der Ringebeine herausgedreht und damit reaktionsträger.

Aus den kinetischen Daten geht hervor, daß auch bei den Estern mit dem größten Reaktivitätsunterschied ( $X = MeO$  und  $X = Cl$ ) keine selektive Spaltung möglich ist. Es werden ca. 10 bis 20% des weniger reaktiven Esters, d.h. des Esters mit dem negativeren Reduktionspotential unter den angewandten Bedingungen hydrolysiert. Der Selektivitätsgrad für die Hydrolyse ist demnach im Vergleich zur Elektroreduktion deutlich geringer.

Bei potentiostatischer Arbeitsweise reicht bei letzterer ein Potentialunterschied von ca. 150 mV zwischen zwei Arylsulfonsäureestern bereits zu einer selektiven Spaltung aus.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zwischen der Lage der Halbstufenpotentiale und der Hydrolysegeschwindigkeit gleicher Arylsulfonsäure-*n*-hexylester nur eine qualitative Beziehung besteht. Eine gewisse Ausnahmestellung nimmt der Arylsulfonsäure-*n*-hexylester mit  $X = MeCONH$  ein.

## PRÄPARATIVE ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG VON ARYLSULFONSAÜREESTERN UND ARYLSULFONSAUREAMIDEN IN METHANOL

In der bereits beschriebenen Versuchsanordnung<sup>6</sup> wird eine Lösung von 10 mmol des zu reduzierenden Esters bzw. Amids und 15 mmol Tetra-*n*-butylammoniumbromid (TBABr) als Leitsalz in 100 ml Methanol galvanostatisch elektroreduziert. Die Stromstärke stellt sich in Abhängigkeit vom vorgegebenen Potential der Arbeitselektrode (Hg-Elektrode) ein. Sie fällt mit zunehmender Abnahme des Depolarisators schließlich auf den durch die Leitfähigkeit des Katholyten bedingten Grundstrom ab. Durch das System wird eine Gesamtstrommenge von 0.024 bis 0.026 F geschickt. Die theoretische Strommenge für einen 100%-igen Stromumsatz beträgt 0.020 F.

Die Ergebnisse (Mittelwerte aus mehreren Ansätzen) und Bedingungen der Elektroreduktionen von Arylsulfonsäureestern und Arylsulfonamiden in Methanol können den Tabellen VI, VII, VIII, und IX entnommen werden.

Die Tabellen VI bis IX zeigen eindrucksvoll, daß im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen und Hydrolysen (Tabellen IV und V) die Elektroreduktionen insbesondere bei potentiostatischer Arbeitsweise potentialgesteuert mit hoher Selektivität und guten Produkt- und Stromausbeuten verlaufen.

TABELLE V

Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  der alkalischen Hydrolyse von  $p$ -substituierten Arylsulfonsäure- $n$ -hexylestern ( $p$ -X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>-Hex) in Methanol/Wasser (6:4) bei  $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ; Ester und NaOH jeweils 0.091 M/l

X	$-E_{1/2}$ (V) (MeOH vs. SCE)	$k_2 \cdot 10^3$ (l · mol <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$\sigma_p$
MeO	2.40	0.140	1305	-0.268 <sup>a</sup>
Me	2.23	0.313	585	-0.170 <sup>a</sup>
H	2.13	0.364	505	0.00
MeCONH	2.06	0.435	420	-0.015 <sup>a</sup> 0.0 <sup>b</sup> +0.053 <sup>c</sup>
Cl	1.98	1.278	145	+0.227
MES— <sup>d</sup>	2.27	0.106	1725	—
TiPB— <sup>e</sup>	2.35	0.121	1510	—

<sup>a</sup>  $\sigma_p$ -Wert nach Jaffé

<sup>b</sup>  $\sigma_p$ -Wert abgeleitet von  $pK$ -Werten in 50% igem Alkohol

<sup>c</sup>  $p$ -Wert nach McDaniel und Brown

<sup>d</sup> Mes = Mesitylen

<sup>e</sup> TiPB = 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzol

## ZUR SELEKTIVITÄT DER ELEKTROREDUKTIVEN SPALTUNG VON ARYLSULFONSÄUREESTERN UNTERSCHIEDLICHEN POTENTIALS IM GEMISCH

Den hohen Selektivitätsgrad der potentialgesteuerten elektroreduktiven Spaltung von Arylsulfonsäureestern unterschiedlichen Potentials demonstriert Tabelle X.

Der Verlauf der Elektroreduktion der Esterkombination 3 wird gaschromatographisch (GC-Säule: PEG-20 000 bei  $100^\circ\text{C}$ ) verfolgt und in einem Produkt/Strommenge-Diagramm graphisch dargestellt (Abbildung 1). Bestimmt werden die Abnahme des reduzierten Esters und die Zunahme der Menge an Hexanol in Abhängigkeit von der durchflossenen Strommenge, die durch elektronische Integration gemessen wird.

Nur bei Durchfluß einer sehr viel größeren als der berechneten Strommenge  $Q$  wird auch eine Spur des Esters mit negativerem  $E_{1/2}$  gespalten. Bei Einstellung eines konstanten Reduktionspotentials sowie bei Abbruch bei einem Stoffumsatz von 85% bei diskontinuierlicher Arbeitsweise und bei Wahl von Arylsulfonsäureestern unterschiedlichen Potentials zum Schutz von OH— oder NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-Gruppen wird die Selektivität der elektroreduktiven Spaltung wohl von keiner Reaktion im Homogensystem übertroffen.

## DISKUSSION

Die Analyse der  $\Delta E$ -Werte einiger Arylsulfonsäurehalogenide zeigt, daß bei den Arylsulfonsäurechloriden die Elektrophilie der SO<sub>2</sub>Cl-Gruppe das Potential weitgehend bestimmt. So beträgt der Potentialunterschied zwischen Tosylchlorid und  $p$ -Carboxyethylbenzolsulfochlorid nur 72 mV, bei den entsprechenden Fluoriden aber 640 mV. Dieser signifikante Unterschied spricht für eine im Vergleich verstärkte SO<sub>2</sub>-F-Bindung, deren Reaktivität durch para-ständige Substituenten in erwartetem

TABELLE VI

Elektroreduktion unterschiedlich substituiertes Arylsulfonsäure-*n*-hexylester  $\text{ArSO}_2\text{-OH}$  bei konstantem Potential an der Hg-Kathode.  
 $-\text{E}_{\text{Reakt}}(\text{V}) = -\text{E}_{1/2}(\text{V}) - (0.05-0.1) \text{ V}; \text{ T} = 16^\circ-20^\circ\text{C}$

Ar	$-\text{E}_{1/2}$ <sup>a</sup> (V)	$-\text{E}_{\text{Reakt}}$ (V)	Strommenge in (F) verbraucht	Strom- stärke (A)	HexOH <sup>b</sup>	Ausbeute in (%) Sulfinsäure <sup>c</sup>	S.A. <sup>d</sup> (%)
$\text{MeSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1.64	1.74	0.022	0.36-0.025	91	86	83
$\text{EtOOC-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1.64	1.74	0.022	0.48-0.009	90	86	82
$\text{MeS-C}_6\text{H}_4\text{-}$	2.01	2.06	0.023	0.50-0.030	88	84	77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	2.13	2.20	0.024	0.65-0.025	91	87	76
$\text{Me-C}_6\text{H}_4\text{-}$	2.23	2.30	0.024	0.45-0.030	92	87	77
$\text{MES-}^e$	2.27	2.30	0.025	0.38-0.010	94	90	75
$\text{TiPB-}^f$	2.35	2.35	0.026	0.40-0.010	97	90	75
$\text{TiPB-}^g$	2.35	2.40	0.023	0.55-0.250	97	93	84

<sup>a</sup> gemessen in DMF<sup>b</sup> HexOH = Hexanol; gaschromatographisch bestimmt ( $\pm 5\%$ )<sup>c</sup> durch jodometrische Titration bestimmt ( $\pm 3\%$ )<sup>d</sup> S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Hexanol-Ausbeute<sup>e</sup> MES = Mesitylen-<sup>f</sup> TiPB = 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzol-<sup>g</sup> Reduktion in Acetonitril

TABELLE VII

Elektroreduktion der durch selektive Veresterung der primären Hydroxylgruppe von 2-Ethyl-hexandiol-1,3 dargestellten Arylsulfonsäure-(2-ethyl-3-hydroxy)-hexylester  $C_3H_7CH(OH)CH_2-OO_2SAr$  1 bei konstantem Potential an der Hg-Kathode in MeOH unter Standardbedingungen.  
0.15 M TBABr/MeOH.

	Ar—	C Konz. (M/l)	$-E_{1/2}$ <sup>a</sup> (V)	$-E_{\text{Reakt}}$ (V)	Strommenge in (F) berechnet/verbraucht	Stromstärke (A)	Produktaus- beute i. (%)		S.A. <sup>d</sup> (%)
							Diol <sup>b</sup>	Sulfin- säure <sup>c</sup>	
(1)	$p\text{-MeSO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	0.05	1.64	1.76	0.010	0.0108	85	76	79
(2)	$p\text{-Cl—C}_6\text{H}_4\text{—}$	0.10	1.94	2.04	0.020	0.0200	98	90	73
(3)	$p\text{-Cl—C}_6\text{H}_4\text{—}$	0.17	1.94	2.04	0.034	0.0437	90	80	70
(4)	$p\text{-Cl—C}_6\text{H}_4\text{—}$	0.20	1.94	2.04	0.040	0.0480	96	86	72
(5)	$p\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	0.10	2.22	2.30	0.020	0.0250	96	90	77
(6)	MES— <sup>e</sup>	0.10	2.29	2.35	0.020	0.0250	93	87	74

<sup>a</sup> gemessen in MeOH

<sup>b</sup> 2-Ethyl-hexandiol-1,3 wird gaschromatographisch bestimmt ( $\pm 5\%$ )

<sup>c</sup> Sulfinsäure wird durch jodometrische Titration bestimmt ( $\pm 3\%$ )

<sup>d</sup> S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Produktausbeute an Diol

<sup>e</sup> MES = Mesitylen—

TABELLE VIII

Elektroreduktionen unterschiedlich substituierter Arylsulfonsäure-phenylester  $\text{ArSO}_2\text{—OC}_6\text{H}_5$  bei konstantem Potential an der Hg-Kathode unter Standardbedingungen;  $T = 16^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$ .  
Theoretische Strommenge: 0.020 F

Ar—	$-E_{1/2}$ <sup>a</sup> (V)	$-E_{\text{Reakt}}$ (V)	Strommenge in (F) verbraucht	Stromstärke (A)	Produktausbeute i. (%) Phenol <sup>b</sup>	Sulfinsäure <sup>c</sup>	S.A. <sup>d</sup> (%)
EtOOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	1.40	1.50	0.022	0.40–0.09	98	92	89
Me—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	2.07	2.17	0.024	0.25–0.07	98	93	82
MES— <sup>e</sup>	2.15	2.20	0.025	0.22–0.08	98	90	78
TiPB— <sup>f</sup>	2.25	2.30	0.026	0.22–0.08	96	90	74

<sup>a</sup> gemessen in MeOH

<sup>b</sup> gaschromatographisch bestimmt ( $\pm 5\%$ )

<sup>c</sup> bestimmt durch jodometrische Titration ( $\pm 3\%$ )

<sup>d</sup> S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Phenol-Ausbeute

<sup>e</sup> MES— = Mesitylen—

<sup>f</sup> TiPB— = 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzol—

Sinne beeinflusst wird. Auch in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber Nukleophilen unterscheiden sich Arylsulfonsäurechloride und -fluoride charakteristisch, wie Konkurrenzversuche zeigen.

Das positivere Halbstufenpotential von Mesitylensulfonsäurechlorid gegenüber Tosylchlorid spricht dafür, daß im Mesitylensulfonsäurechlorid die  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe durch die beiden *o*-ständigen Methylgruppen unter Verlust von Mesomerieenergie aus der Ringebene herausgedreht wird, wodurch sich das Halbstufenpotential nach positiveren Werten verschiebt.

Der Austausch der H-Atome im Benzolsulfonsäurechlorid gegen Fluor ist dagegen nur mit einer Verschiebung 76 mV nach positiveren Werten verbunden.

Der Potentialunterschied von 180 mV für *p*-(Methylsulfonyl)benzolsulfonsäurechlorid und Tosylchlorid lehrt, daß die para-ständige induktiv wirkende  $\text{MeSO}_2$ -Gruppe der  $\text{EtO}_2\text{C}$ -Gruppe (mit nur 72 mV) überlegen ist.

Auffällig ist auch die bei den Arylsulfohalogeniden beobachtete, lösungsmittelbedingte unterschiedliche Potentialverschiebung: die Halbstufenpotentiale der Arylsulfonsäurechloride liegen in Methanol durchweg positiver als in Dimethylformamid.

TABELLE IX

Elektroreduktion von Arylsulfonsäure-*N*-Alkyl- und *N*-arylamiden  $\text{ArSO}_2\text{—NHR}$  bei konstantem Potential an der Hg-Kathode in MeOH. Grundelektrolyt: 0.2 M TBABr/MeOH; Depolarisatorkonzentration: 0.1 M/l;  $T = 16^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$ ;  $E(\text{V})$  vs. SCE. Theoretische Strommenge 0.020 F  
Verbrauchte Strommenge: 0.022 F.

	Ar	R	$-E_{1/2}$ (V)	$-E_{\text{Reakt}}$ (V)	Stromstärke (A)	Ausbeute i. (%) Amin <sup>c</sup>	Sulfins <sup>d</sup>	S.A. <sup>e</sup> (%)
(1)	<i>p</i> -EtOOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.83 <sup>a</sup>	1.88	0.82–0.022	91	87	83
(2)	<i>p</i> -EtOOC—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.68 <sup>a</sup>	1.78	0.95–0.024	98	93	81
(3)	<i>p</i> -MeSO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.80 <sup>b</sup>	1.85	0.53–0.023	93	88	85
(4)	<i>p</i> -MeSO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.65 <sup>b</sup>	1.75	0.60–0.025	98	95	89

<sup>a</sup> gemessen in DMF

<sup>b</sup> gemessen in MeOH

<sup>c</sup> gaschromatographisch bestimmt ( $\pm 5\%$ )

<sup>d</sup> bestimmt durch jodometrische Titration ( $\pm 3\%$ )

<sup>e</sup> S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Amin-Ausbeute

TABELLE X

Elektroreduktion äquimolarer Gemische unterschiedlich substituierter Arylsulfonsäureester in Konkurrenz bei konstantem Potential an der Hg-Kathode in 100 ml 0.3 M TBABr/MeOH-Lösung. Depolarisatorkonzentration: 0.1 m/l je Ester; T = 16-22°C;  $-E_{\text{Redukt}}$  (V) =  $-E_{1/2}$  (V) - (0.06-0.09) V; eingestellt wird  $E_{1/2}$  des bei positiverem Potential reduzierten Esters; E (V) vs. SCE

	Esterkombinationen	$-E_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$-E_{\text{Redukt}}$ (V)	Strommenge Q in (F) berechnet/verbraucht	Strom- stärke (A)	Produktausbeute (%)		S.A. <sup>e</sup> (%)
							PhOH <sup>b</sup>	HexOH <sup>c</sup>	
1	$p\text{-CH}_3\text{SO}_2\text{—}$								
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	1.35	0.29	1.44	0.020	0.13-0.03	93	83	89
	$p\text{-CH}_3\text{SO}_2\text{—}$								
2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$	1.64						—	
	$p\text{-Cl—}$								
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	1.81	0.32	1.90	0.020	0.23-0.01	98	≤5	73
3	$\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$	2.13							
	$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC—}$								
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$	1.64	0.43	1.70	0.020	1.50-0.13	—	96	83
4	$p\text{-CH}_3\text{—}$								
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	2.07							
	$p\text{-C}_2\text{H}_5\text{OOC—}$								
4	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$	1.64	0.43	1.64	0.020	1.28-0.01	—	93	72
	$p\text{-CH}_3\text{—}$								
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	2.07							

<sup>a</sup> gemessen in MeOH

<sup>b</sup> PhOH = Phenol; gaschromatographisch bestimmt ( $\pm 5\%$ )

<sup>c</sup> HexOH = Hexanol; gaschromatographisch bestimmt ( $\pm 5\%$ )

<sup>d</sup> Sulfinsäure; bestimmt durch jodometrische Titration ( $\pm 3\%$ )

<sup>e</sup> S.A. = Stromausbeute, bezogen auf die Phenol- bzw. Hexanol-Ausbeute. Die Ester mit negativerem Potential werden in Ausbeuten von 80-90% wieder isoliert.



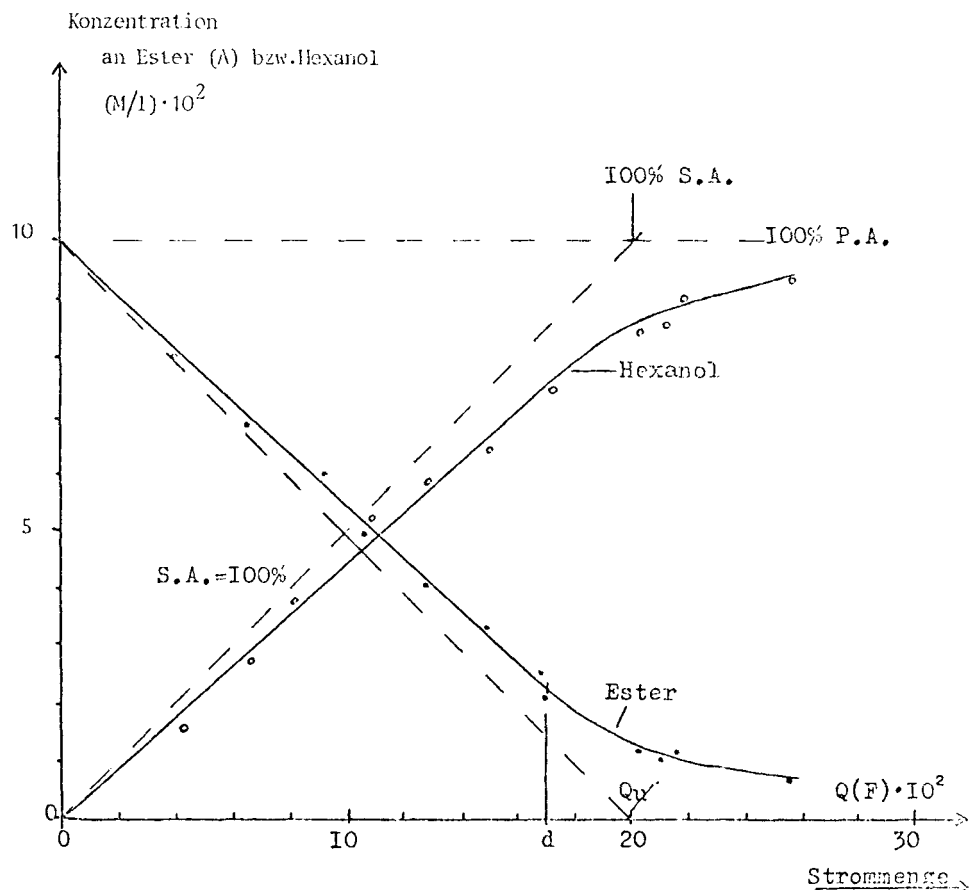


ABBILDUNG 1 Produkt/Strommenge-Diagramm der konkurrierenden Elektroreduktion von je 0.1 mol/l *p*-EtO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (A) und von *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (B) (Beispiel 3 der Tabelle 10). Q = Theoretisch benötigte Strommenge in F; d = der Dissolutionsgrenzstrom ist erreicht. ----- 100% Stromausbeute (S.A.) P.A. = Produktausbeute.

Bei den Arylsulfonsäurefluoriden ist es umgekehrt. Beispiele: ( $\Delta E_{1/2}$ -Werte) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Cl (−116 mV), *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl (−94 mV), *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl (−104 mV), *p*-EtO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl (−178 mV). Aber: *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>F (+92 mV) und *p*-EtO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>F (+50 mV). Wir führen diese lösungsmittelbedingten Unterschiede im Halbstufenpotential auf eine unterschiedliche, aber z.Z. noch unverstandene Solvation zurück.

Die Analyse des vorgelegten Datenmaterials zeigt:

1. Der Einfluß para-ständiger Substituenten auf die Halbstufenpotentiale von Arylsulfonsäurefluoriden, -estern und -amiden ist groß, für die analogen Arylsulfonsäurechloride jedoch klein. Auf diesen Unterschied gründet sich der präparativ nützliche, hohe Selektivitätsgrad der elektroreduktiven, potentialgesteuerten Spaltung von unterschiedlich substituierten Arylsulfonsäure-estern und -amiden.
2. Die Arylsulfonsäurechloride sind wegen der geringen Wechselwirkung zwischen ArSO<sub>2</sub> und Chlor ungleich reaktionsfähiger als die analogen Fluoride.

3. Die bekannt bevorzugte Veresterungsbereitschaft von primären Alkoholen gegenüber sekundären Alkoholen mit Arylsulfonsäurechloriden ist unabhängig von der Art paraständiger Substituenten. Wir führen diesen Unterschied auf einen erheblichen sterischen Faktor im (trigonalbipyramidalen?)<sup>33</sup> Übergangszustand zurück.

4. Der Einfluß unterschiedlicher para-ständiger Substituenten in Arylsulfonsäurechloriden auf die Veresterung von Phenol ist erkennbar, aber für eine selektive Veresterung nicht ausreichend groß. Gleiches gilt für die alkalische Hydrolyse paraständig substituierter Arylsulfonsäure-*n*-hexylester.

5. Relativ am stärksten wirken sich die substituentenbedingten Potentialunterschiede der Arylsulfonsäureester bei der Finkelstein-Reaktion aus.

Frage: Sind die substituentenbedingten Unterschiede im chemischen Verhalten der untersuchten Reaktionen auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückzuführen, wobei der Einfluß para-ständiger Substituenten mit unterschiedlichem Gewicht eingeht? Wenn ja—dann wäre der oben angestellte Vergleich unzulässig.

Bei der elektroreduktiven Spaltung geht der Elektronenaufnahme durch das Substrat (z.B. Arylsulfonsäureester) die Adsorption an die Quecksilberelektrode voraus. Das praktisch masselose Elektron wird sterisch ungehindert aufgenommen und ist dann über die Gesamtmolekel verteilt, wenn auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der Sulfonylgruppe am größten ist. Über den weiteren Reaktionsverlauf (Aufnahme eines zweiten Elektrons und von Protonen) haben wir uns im Zusammenhang mit der elektroreduktiven Spaltung von Sulfonen geäußert.<sup>16</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

1. *Arylsulfonsäurechloride* wurden nach Literaturvorschriften hergestellt oder gekauft.

*p*-Methoxybenzolsulfonsäurechlorid,<sup>17,18</sup> *p*-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid,<sup>18,19</sup> *p*-Acetaminobenzolsulfonsäurechlorid,<sup>18,20</sup> *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid,<sup>6</sup> 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäurechlorid,<sup>21</sup> 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäurechlorid,<sup>21</sup> *p*-Methylthiobenzolsulfonsäurechlorid.<sup>22</sup>

### *p*-(Methylsulfonyl)-benzolsulfonsäurechlorid

Zu einer Lösung von 22.5 mmol *p*-Methylthiobenzolsulfonsäurechlorid in 30 ml Eisessig/30 ml Essigsäureanhydrid gibt man unter Eiskühlung und Rühren 8 ml 30%-iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anteilweise hinzu. Die Lösung erhitzt sich dabei bis zur Siedetemperatur (Rückflußkühler). Nach Zugabe von Eiswasser wird der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausb. 92% d.Th., Schmp. 160°–162°C (Eisessig/Essigsäureanhydrid).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (254.7) Ber. C 33.00 H 2.77

Gef. C 33.59 H 2.81

IR (KBr): 1390(s), 1370(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—

1320(s), 1285(s), 1155(s) —SO<sub>2</sub>—

weitere Banden: 3100(w), 3020(w), 1090(m), 970(m)

*Pentafluorbenzolsulfonsäurechlorid*<sup>23,24</sup> wurde direkt aus Pentafluorbenzol und Chlorsulfonsäure hergestellt. Ein Gemisch aus 5 g (29.7 mmol) Pentafluorbenzol und 25 ml = 44 g (375 mmol) Chlorsulfonsäure wird 16 h unter Rückfluß auf 120°–130°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf zerstoßenes Eis gegeben und mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird der verbliebene Rückstand fraktioniert destilliert, Ausb.: 53%, Sdp. 209–212°C, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4645

2. *Arylsulfonsäurefluoride* *p*-Toluolsulfonsäurefluorid;<sup>25</sup> *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurefluorid aus *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid und KF. Ausb. 53%, (Ethanol/Wasser), Schmp. 39–41°C.

IR (KBr): 1405(s), 1210(s) —SO<sub>2</sub>—

1710(s) C=O

weitere Banden: 3095(w), 2980(w), 1570(w), 1275(s), 1105(s),

1090(s), 1015(m)

3. Die *Arylsulfonsäure-alkylester* werden nach einer Vorschrift von Klamann hergestellt.<sup>26</sup> *p*-Methoxybenzolsulfonsäure-*n*-hexylester,<sup>6</sup> *p*-Toluolsulfonsäure-*n*-hexylester,<sup>26</sup> *p*-Toluolsulfonsäure-*n*-butylester<sup>26</sup>,

*p*-Toluolsulfonsäure-ethylester,<sup>27</sup> Benzolsulfonsäure-*n*-hexylester. Ausb. 86%, Sdp.<sub>0.05</sub> 108–115°C, *p*-Acetaminobenzolsulfonsäure-*n*-hexylester,<sup>6</sup> *p*-Chlorbenzolsulfonsäure-*n*-hexylester,<sup>6</sup> *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-*n*-hexylester,<sup>6</sup> 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäure-ethylester,<sup>28</sup> 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure-*n*-hexylester. Ausb. 85%, Sdp.<sub>0.05</sub> 115–125°C,  $n_D^{20} = 1.5061$

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S (284.4) Ber. C 63.35 H 8.50

Gef. C 63.52 H 8.41

2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäure-*n*-hexylester. Ausb. 73%, Sdp.<sub>0.08</sub> 125–130°C,  $n_D^{20} = 1.5014$

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>S (368.6) Ber. C 68.43 H 9.84

Gef. C 68.35 H 9.58

*p*-Methylthiobenzolsulfonsäure-*n*-hexylester. Ausb. 83%,  $n_D^{20} = 1.5472$

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (288.4) Ber. C 54.14 H 6.99

Gef. C 54.46 H 7.04

*p*-(Methylsulfonyl)-benzolsulfonsäure-*n*-hexylester. Ausb. 75%, Schmp. 76–78°C (Aceton/H<sub>2</sub>O)

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (320.4) Ber. C 48.73 H 6.29

Gef. C 48.61 H 6.32

*p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-*n*-butylester. Ausb. 87%,  $n_D^{20} = 1.5048$

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S (286.4) Ber. C 54.53 H 6.34

Gef. C 54.42 H 6.33

4. *Herstellung von Arylsulfonsäure-estern aliphatischer zwei- und dreiwertiger Alkohole* in Anlehnung an die allgemeine Herstellungsvorschrift von Klamann.<sup>26</sup> Die Arylsulfonsäurealkylester primärer Alkohole mit freien sekundären Hydroxylgruppen werden bei etwas erhöhter Temperatur mit einem weiteren Mol eines anderen Arylsulfonsäurechlorids umgesetzt.

Verbindungen, deren primäre und sekundäre OH-Gruppen mit dem gleichen Arylsulfonsäurechlorid verestert werden sollen, können im Eintopf mit der zur Zahl der OH-Gruppen äquimolekularen Menge an Arylsulfonsäurechlorid erhalten werden. Bei gemischt substituierten Di- und Triestern werden erst die primären OH-Gruppen mit dem Arylsulfonsäurechlorid I umgesetzt. Es wird erneut abgekühlt und mit dem Arylsulfonsäurechlorid II verestert.

2-Hydroxy-1,3-bis-(*p*-toluolsulfonyloxy)-propan<sup>26</sup> **3** (aus Glycerin und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid).

Ausb. 80%,  $n_D^{20} = 1.5434$

1,2,3-Tris(*p*-toluolsulfonyloxy)-propan<sup>26</sup> **7** Ausb. 90%, Schmp. 101–103°C

1,3-Bis(*p*-toluolsulfonyloxy)-2-(4-carboxyethylbenzolsulfonyloxy)-propan **8** nach der allgemeinen Vorschrift<sup>26</sup> aus Tos—O—CH<sub>2</sub>—CH(OH)—CH<sub>2</sub>—OTos und *p*-EtO<sub>2</sub>C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>2</sub>Cl. Ausb. 78%, Schmp. 103–105°C (Ethanol)

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub> (612.7) Ber. C 50.97 H 4.58

Gef. C 51.01 H 4.62

IR (KBr): 1365(s), 1190(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
1715(s) C=O

weitere Banden: 2970(w), 2920(w), 1590(m), 1400(m), 1275(s),  
1105(s), 1095(s), 1000(s), 935(s)

#### 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure-(2-ethyl-3-hydroxy)-hexylester **1a**

Aus 2-Ethyl-hexandiol-1,3 und Mesitylsulfonsäurechlorid. Ausb. 90%,  $n_D^{22} = 1.5135$

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S (328.5) Ber. C 62.16 H 8.59

Gef. C 61.68 H 8.60

IR (flüssig) 1345(s), 1185(s), 1165(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
3520(s) —OH

weitere Banden: 2950(s), 2920(s), 2880(s), 1595(m), 1550(s),  
1455(s), 1060(m)

#### *p*-Toluolsulfonsäure-1-(2-ethyl-3-hydroxy)-hexylester **1b**

Aus 2-Ethyl-hexandiol-1,3 und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid. Ausb. 96%,  $n_D^{26} = 1.5088$

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S (300.4) Ber. C 59.97 H 8.05

Gef. C 60.12 H 7.95

IR (flüssig): 1350(s), 1190(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
3530(s) —OH

weitere Banden: 2960(s), 2920(s), 2870(s), 1590(m), 1095(s),  
950(s)

*p*-Chlorbenzolsulfonsäure-1-(2-ethyl-3-hydroxy)-hexylester **1c**Aus 2-Ethyl-hexandiol-1,3 und *p*-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid. Ausb. 86%,  $n_D^{23} = 1.5131$  $C_{14}H_{21}ClO_4S$  (320.8) Ber. C 52.41 H 6.60

Gef. C 52.43 H 6.67

IR (flüssig): 1355(s), 1185(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
3410(s) —OHweitere Banden: 2950(s), 2920(s), 2871(m), 1580(m), 1470(m),  
1460(m), 1085(s)*p*-Methylsulfonyl-benzolsulfonsäure-1-(2-ethyl-3-hydroxy)-hexylester **1d**Aus 2-Ethyl-hexandiol-1,3 und *p*-Methylsulfonyl-benzolsulfonsäurechlorid. Ausb. 82%, Schmp. 80–82°C $C_{15}H_{24}O_6S_2$  (364.5) Ber. C 49.43 H 6.64

Gef. C 49.91 H 6.82

IR (KBr): 1385(w), 1350(s), 1310(s) —SO<sub>2</sub>—OR und  
1285(s), 1185(s), 1150(s) —SO<sub>2</sub>—  
3360(s)weitere Banden: 3090(w), 2950(m), 2920(m), 2860(m), 1460(w),  
1095(s), 965(s)4-[1-Propyl-2-(*p*-toluolsulfonyloxymethyl)-but-4-oxysulfonyl]-benzoesäure-ethylester **4**Aus **1b** und *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid. Ausb. 70%,  $n_D^{28} = 1.5255$  $C_{24}H_{32}O_6S_2$  (512.7) Ber. C 56.22 H 6.29

Gef. C 56.88 H 6.39

IR (flüssig): 1360(s), 1190(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
1715(s) C=Oweitere Banden: 3050(w), 2960(s), 1590(m), 1460(m),  
1400(w), 1265(s), 1100(s)4-[1-Propyl-2-(*p*-chlorbenzolsulfonyloxymethyl)-but-4-oxysulfonyl]-benzoesäure-ethylester **5**Aus **1c** und *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid. Ausb. 79%,  $n_D^{20} = 1.5325$  $C_{22}H_{29}ClO_6S_2$  (521.1) Ber. C 50.71 H 5.61

Gef. C 51.13 H 5.71

IR (flüssig): 1355(s), 1185(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
1710(s) C=Oweitere Banden: 3090(w), 2960(s), 2875(m), 1575(m), 1465(s),  
1275(s), 1095(s)*p*-Toluolsulfonsäure-1-(3-hydroxy)-butylester **2**Aus Butandiol-1,3 und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid. Ausb. 88%,  $n_D^{27} = 1.5194$  $C_{11}H_{16}O_4S$  (244.3) Ber. C 54.08 H 6.60

Gef. C 53.68 H 6.39

IR (Flüssig): 1350(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
3520(s) —OHweitere Banden: 3050(w), 2970(s), 2920(m), 1590(s), 1455(m),  
1100(m)2-[*p*-Chlorbenzolsulfonyloxy]-4-[*p*-toluolsulfonyloxy]butan **6**Aus **2** und *p*-Chlorbenzolsulfonsäurechlorid. Ausb. 80%, Schmp. 48–50°C $C_{17}H_{19}ClO_6S_2$  (418.9) Ber. C 48.74 H 4.57

Gef. C 48.80 H 4.67

IR (KBr): 1355(s), 1185(s), 1170(s) —SO<sub>2</sub>—ORweitere Banden: 3080(w), 2970(m), 2870(w), 1585(s), 1470(s),  
1450(w), 1085(s), 990(s)

5. *Arylsulfonsäurephenylester* Die Arylsulfonsäure-phenylester wurden nach einer Vorschrift von Slagh und Britton<sup>29</sup> durch Verschmelzen von Phenol und Arylsulfonsäurechlorid bei 60–70°C und Zutropfen von äquimolaren Mengen 0.7 m NaOH hergestellt.

*p*-Methoxybenzolsulfonsäure-phenylester,<sup>6</sup> *p*-Toluolsulfonsäure-phenylester,<sup>27</sup> *p*-Chlorbenzolsulfonsäure-phenylester,<sup>6,30</sup> *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-phenylester.<sup>6</sup>

#### 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure-phenylester

Aus 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäurechlorid und Phenol. Ausb. 90%, Schmp. 99–101°C

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (276.4) Ber. C 65.18 H 5.84

Gef. C 64.87 H 5.76

IR (KBr): 1360(s), 1195(s), —SO<sub>2</sub>—OAr

weitere Banden: 3060(w), 2980(w), 2930(w), 1590(m), 1480(s),  
1450(m), 1175(s), 1150(s), 1055(m), 920(s)

#### 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäure-phenylester

Aus 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäurechlorid und Phenol. Ausb. 91%, Schmp. 77–78°C (MeOH/H<sub>2</sub>O)

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>S (360.5) Ber. C 69.74 H 7.83

Gef. C 69.77 H 7.88

IR (KBr): 1375(s), 1350(s), 1180(s) —SO<sub>2</sub>—OAr

weitere Banden: 1490(w), 1460(m), 1150(s), 1010(w)

#### *p*-Methylthiobenzolsulfonsäure-phenylester

Aus *p*-Methylthiobenzolsulfonsäurechlorid und Phenol. Ausb. 86%, Schmp. 59–61°C (EtOH)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (280.4) Ber. C 55.59 H 4.31

Gef. C 56.14 H 4.39

IR (KBr): 1375(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—OAr

weitere Banden: 3060(w), 2920(w), 1575(m), 1480(m), 1395(w),  
1200(s), 1155(s), 1110(m), 1080(s)

#### Pentafluorbenzolsulfonsäure-phenylester

Aus Pentafluorbenzolsulfonsäurechlorid und Phenol. Ausb. 93%, Schmp. 70–72°C (EtOH/H<sub>2</sub>O)

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S (324.2) Ber. C 44.45 H 1.55

Gef. C 44.98 H 1.62

IR (KBr): 1400(s), 1200(s) —SO<sub>2</sub>OAr

1500(s)

weitere Banden: 1635(m), 1520(s), 1300(s), 1140(m), 1110(m),  
995(s)

#### *p*-Methylsulfonyl-benzolsulfonsäure-phenylester

Aus *p*-Methylsulfonyl-benzolsulfonsäurechlorid und Phenol. Ausb. 82%, Schmp. 129–131°C (Aceton/EtOH)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (312.4) Ber. C 49.99 H 3.87

Gef. C 49.26 H 3.86

IR (KBr): 1390(s), 1375(s), 1315(s), —SO<sub>2</sub>— und

1195(s), 1175(s), 1150(s) —SO<sub>2</sub>—OAr

weitere Banden: 3010(w), 1585(w), 1485(w), 1290(m), 1090(m),  
975(m)

6. *Arylsulfonsäure-amide und -anilide* werden nach einer Vorschrift von Raghaven<sup>31</sup> hergestellt. Zu einer Lösung von 0.06 Mol Amin in 60 ml Benzol gibt man 0.03 Mol Arylsulfonsäurechlorid und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen werden je 10 ml H<sub>2</sub>O und MeOH zugesetzt und die Lösungskomponenten abdestilliert. Der Rückstand wird mit H<sub>2</sub>O behandelt, filtriert, der Rückstand in 2*n* HCl ausgefällt und abgesaugt. Der Rückstand wird im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

*p*-(Methylsulfonyl)-benzolsulfonsäureanilidAus *p*-Methylsulfonyl-benzolsulfonsäurechlorid und Anilin. Ausb. 83%, Schmp. 164–167°CC<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (311.4) Ber. C 50.14 H 4.21 N 4.98

Gef. C 50.28 H 4.26 N 4.69

IR (KBr): 1400(s), 1345(s), —SO<sub>2</sub>—N und1315(s), 1170(s), —SO<sub>2</sub>—

weitere Banden: 1470(s), 1090(s), 965(s)

*p*-(Methylsulfonyl)-benzolsulfonsäure-*n*-butylamidAus *p*-Methylsulfonyl-benzolsulfonsäurechlorid und *n*-Butylamin. Ausb. 83%, Schmp. 155–158°CC<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (291.4) Ber. C 45.34 H 5.88 N 4.81

Gef. C 45.30 H 5.91 N 4.69

IR (KBr): 1395(s), 1330(s), 1170(s) —SO<sub>2</sub>—N

weitere Banden: 3260(m), 3095(w), 2970(w), 2940(w), 2880(w),

1465(m), 1290(s), 1100(s)

*p*-CarboxyethylbenzolsulfonsäureanilidAus *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid und Anilin. Ausb. 80%, Schmp. 128–129°CC<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>S (305.4) Ber. C 45.34 H 5.88 N 4.81

Gef. C 45.30 H 5.91 N 4.69

IR (KBr): 1395(m), 1330(s), 1170(s) —SO<sub>2</sub>—

1705(s) C=O

weitere Banden: 3260(m), 3095(w), 2970(w), 1465(m),

1440(m), 1290(s), 1100(s)

*p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäure-*n*-butylamidAus *p*-Carboxyethylbenzolsulfonsäurechlorid und *n*-Butylamin. Ausb. 89%, Schmp. 70–71°C (EtOH/H<sub>2</sub>O)C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S (285.4) Ber. C 50.50 H 6.71 N 4.91

Gef. C 50.62 H 6.69 N 4.73

IR (KBr): 1330(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—

1705(s) C=O

weitere Banden: 3280(s), 2960(m), 2930(w), 2880(w),

1400(m), 1275(s), 1110(s)

7. Umsetzung von Arylsulfonsäureestern nach Finkelstein Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 0.2 mol Arylsulfonsäure-1-(2-ethyl-3-hydroxy)hexylester in 100 ml Aceton wird mit 0.22 mol NaJ bzw. LiBr versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Aceton wird abdestilliert und die Halogenverbindung in Ether aufgenommen. Die Etherphase wird mit 1*n* Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert.

*1*-Iod-2-ethyl-3-hydroxy-hexanAus **1b** bzw. **1c** mit NaI. Ausb. 65%,  $n_D^{20} = 1.5158$ , Sdp.<sub>0.05–0.1</sub> 51–55°CC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>IO (256.1) Ber. C 37.52 H 6.69

Gef. C 36.88 H 6.50

IR (flüssig): 3340(s) —OH

2950(s), 2910(s), 2880(s) —Alkyl

weitere Banden: 1450(m), 1000(m)

*1*-Brom-2-ethyl-3-hydroxy-hexanAus **1b** und LiBr. Ausb. 63%,  $n_D^{20} = 1.4789$ , Sdp.<sub>10</sub> 95–100°CC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>BrO (209.1) Ber. C 45.94 H 8.19

Gef. C 45.22 H 8.02

IR (flüssig) 3350(s) —OH

2950(s), 2850(s) —Alkyl

weitere Banden: 1455(s), 1375(w), 1265(m), 1010(s)

*1-Brom-3-hydroxy-butan*

Aus **2** und LiBr. Ausb. 72%,  $n_D^{20} = 1.4795$ , Sdp. 60–70°C

$C_4H_9BrO$  (153.0) Ber. C 31.39 H 5.93

Gef. C 30.84 H 5.62

IR (flüssig): 3350(s) —OH

2950(s), 2870(s) —Alkyl

weitere Banden: 1455(s), 1375(m), 1265(m), 1220(m), 1010(s)

**8. Gezielte Oxidation sekundärer Alkohole mit als Arylsulfonsäureester geschützter primärer OH-Gruppe.**  
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Arylsulfonsäure-(2-ethyl-3-oxo)-hexylester

0.1 mol Arylsulfonsäure-(2-ethyl-3-hydroxy)-hexylester werden bei Raumtemperatur in 200 ml Chloroform gelöst und mit 0.035 mol  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  versetzt. Dazu werden 150 ml 9 M  $H_2SO_4$  mit 5 ml Eisessig schnell zugetropft. Unter starkem Rühren steigt die Temperatur auf ca. 60°C an. Nach 3–4 h wird die organische Phase abgetrennt und nacheinander mit  $H_2O$ ,  $Na_2CO_3$ -Lösung und wieder mit  $H_2O$  bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Die organische Phase wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, zuletzt im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und mit Aktivkohle entfärbt. Nach erneutem Trocknen mit  $Na_2SO_4$  und Abdestillieren des  $CH_2Cl_2$  bleiben die Ketone als zähe Öle zurück.

*p-Toluolsulfonsäure-(2-ethyl-3-oxo)-hexylester*

Aus **1b**. Ausb. 91%,  $n_D^{20} = 1.5053$

$C_{15}H_{24}O_4S$  (300.4) Ber. C 59.97 H 8.05

Gef. C 60.12 H 7.95

IR (flüssig) 1345(s), 1175(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
1710(s) C=O

weitere Banden: 3020(w), 2960(s), 2870(m), 1595(m),  
1455(m), 1290(w), 1095(s), 960(s)

*p-Chlorbenzolsulfonsäure-(2-ethyl-3-oxo)-hexylester*

Aus **1c**. Ausb. 88%,  $n_D^{20} = 1.5102$

$C_{14}H_{19}ClO_4S$  (318.8) Ber. C 52.74 H 5.06

Gef. C 52.15 H 4.86

IR (flüssig): 1365(s), 1190(s) —SO<sub>2</sub>—OR  
1710(s)

weitere Banden: 3080(w), 2960(s), 2870(m), 1580(m),  
1475(s), 1455(m), 1090(s), 960

*Elektrochemische Untersuchungen*

Angaben zur Durchführung der elektroreduktiven Spaltungen und der elektrochemischen Messungen können einer vorausgehenden Veröffentlichung<sup>6</sup> entnommen werden.

*Konkurrenzversuche*

Zur Feststellung der relativen Reaktivitäten haben wir die bereits früher beschriebene Arbeitsweise verwendet.<sup>8</sup>

## DANK:

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer elektrochemischen Untersuchungen.

## LITERATUR

1. 60. Mitteilung, L. Horner, Kh. Dickerhof und J. Mathias, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 349 (1981).
2. R.-E. Schmitt, Auszug aus der Dissertation, Univ. Mainz 1981.
3. L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.*, **98**, 3462 (1965).
4. L. Horner und R.-J. Singer, *Liebigs Ann. Chem.*, **723**, 1 (1969).
5. V. G. Mairanovsky, *Angew. Chem.*, **88**, 283 (1976).
6. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 223 (1978).

7. L. Horner und R.-J. Singer, *Chem. Ber.*, **101**, 3329 (1968).
8. L. Horner und R. Gehring, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 157 (1981).
9. G. M. Suter, "The Organic Chemistry of Sulfur," John Wiley a. Sons, Inc. 1943.
10. W. Davies und J. H. Dick, *J. Chem. Soc. (London)*, **1931**, 2104.
11. N. K. Matheson und J. Angyal, *J. Chem. Soc. (London)*, **1952**, 1133.
12. W. W. Pigmann, "Chemistry of Carbohydrates," S. 170 Acad. Press Inc., New York 1948.
13. F. Drahowzal und D. Klamann, *Monats. Chem.*, **82B**, 452, 460 (1951); **83**, 154 (1952).
14. R. S. Tipson und P. Bloch, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1880 (1944).
15. L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.*, **98**, 1715 (1965).
16. L. Horner und E. Meyer, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **79**, 136, 144 (1975).
17. M. S. Morgan und L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 375 (1948).
18. "Organikum," 12. Aufl. S. 339/349, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
19. F. Ullmann und J. Korselt, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **40**, 642 (1907).
20. S. Smiles, I. Stewart, H. Gilman und F. Schulze, *Org. Synth. Coll. Vol.*, **1**, 8 (1932).
21. A. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2439 (1943).
22. H. Burton und P. F. Hu, *J. Chem. Soc. (London)*, **1948**, 604.
23. P. Sartori und A. Golloch, *Chem. Ber.*, **103**, 3936 (1970).
24. P. Robson, T. A. Smith, R. Stephens und J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. (London)*, **1963**, 3692.
25. W. Davies und J. H. Dick, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2104.
26. F. Drahowzal und D. Klamann, *Monats. Chem.*, **82B**, 460 (1951).
27. F. Drahowzal und D. Klamann, *Monats. Chem.*, **82B**, 452 (1951).
28. D. E. Pearson, D. Caine und L. Field, *J. Org. Chem.*, **25**, 867 (1960).
29. H. R. Slagh und E. C. Britton, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2808 (1950).
30. A. H. M. Kirby und R. P. Tew, *Nature*, **171**, 480 (1953).
31. M. Raghaven, B. H. Lyer und P. C. Guha, *J. Indian Inst. Sci.*, **34**, 87 (1952); *C. A.* **47**, 6889f (1953).
32. H. C. Brown und C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1880 (1944).
33. T. P. Ballistreri, A. Cantone, E. Maccarone, G. A. Tomaselli und M. Tripolone, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1981**, 438.