

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 64¹ ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG VON ARYLSULFONSÄUREDÉRIVATEN UND ARYLSULFONEN MIT ALKALIAMALGAMEN

Leopold Horner^a; Rolf-Erhard Schmitt^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Schmitt, Rolf-Erhard(1982) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 64¹ ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG VON ARYLSULFONSÄUREDÉRIVATEN UND ARYLSULFONEN MIT ALKALIAMALGAMEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 3, 301 — 307

To link to this Article: DOI: 10.1080/0308664820801188

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/0308664820801188>

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 64¹ ELEKTROREDUKTIVE SPALTUNG VON ARYLSULFONSÄUREDERIVATEN UND ARYLSULFONEN MIT ALKALI-AMALGAMEN

LEOPOLD HORNER* und ROLF-ERHARD SCHMITT

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

(Received March 12, 1982)

Arylsulfonylchlorides, *n*-hexylarylsulfonates and di-aryl sulfones (ArSO_2Y ; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{OC}_6\text{H}_{13}, \text{Ar}'$) were cleaved under standard conditions by alkali metal amalgams (M/Hg ; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) to the corresponding sulfinate salts (ArSO_2M) and M Y , as shown in Eq. 1. The substrates ArSO_2Y in toluene were not cleaved by Li/Hg alone; first on addition of an equimolar amount of *i*-propanol could conversions of almost 100% be achieved, (Tables I, II, III).

A series of six *n*-hexylarylsulfonates were studied under standard conditions, to establish the influence of the reaction medium and the amalgam on the course of reaction, (Table II). The sterically hindered arylsulfonates $\text{ArSO}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$, ($\text{Ar} = \text{mesityl}, 2,4,6\text{-tri-isopropylphenyl}$) were "anomalous", i.e. underwent fission at the ring/sulfur bond, as shown by Eq. 2. Table III describes the reductive fission of mesityl-phenylsulfone and dimesitylsulfone.

Unter Standardbedingungen werden Arylsulfonsäurechloride, Arylsulfonsäure-*n*-hexylester und Diarylsulfone (ArSO_2Y ; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{OC}_6\text{H}_{13}, \text{Ar}'$) mit Alkali amalgamen M/Hg ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) im Sinne der Reaktionsgleichung (1) in Sulfinat ArSO_2M und M Y gespalten. ArSO_2Y ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{OC}_6\text{H}_{13}, \text{Ar}'$) in Toluol gelöst, werden durch Li/Hg nicht gespalten. Zusatz einer zu ArSO_2Y äquimolaren Menge an *i*-Propanol führt zu einem fast 100% Umsatz (Tabellen I, II, III).

Am Beispiel von sechs Arylsulfonsäure-*n*-hexylestern wird unter Standardbedingungen der Einfluß des Reaktionsmediums und der Amalgame auf den Spaltungsverlauf studiert (Tabelle II). Die sterisch gehinderten Arylsulfonsäurehexylester $\text{ArSO}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ($\text{Ar} = \text{Mesitylen}$ und $2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) werden "anomal", d.h. nach (2) zwischen Aromat und Schwefel gespalten. Über die reduktive Spaltung von Mesityl-phenylsulfon und Dimesitylsulfon orientiert Tabelle III.

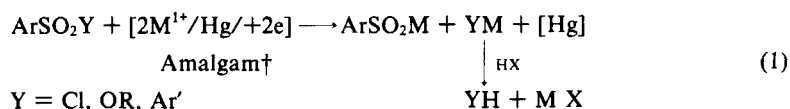
Über die präparative Anwendung von Alkali amalgamen als Reduktionsmittel orientiert ein Kapitel von H. Lund in der von M. M. Baizer herausgegebenen Monographie: "Organic Electrochemistry, an Introduction and a Guide."² Am häufigsten wird im Laboratorium Natrium amalgam eingesetzt, das meist durch direkte Vereinigung der Elemente, seltener aber auch elektrochemisch mit niedrigen Natriumgehalten hergestellt wird. Gleiches gilt für die Amalgame des Kaliums, Lithiums und Bariums.

Aluminium und Zink werden in der Praxis durch Einwirkung von HgCl_2 grenzflächenamalgamiert und dann als Reduktionsmittel meist in sauren Reaktionsmedien eingesetzt. Im Gegensatz zum Zink amalgam, das elektrochemisch leicht zugänglich und für die Reduktion nach Clemmensen verantwortlich ist,³ ist Aluminium amalgam als Verbindung definierter Zusammensetzung nicht bekannt.

* Herrn Kollegen Alfred Rieche über alle Grenzen hinweg zum 80. Geburtstag gewidmet.

In einer an anderer Stelle erscheinenden Mitteilung¹ haben wir gezeigt, daß die Amalgame des Lithiums, Natriums, Kaliums, Bariums und Zinks in organischen Reaktionsmedien, z.B. Dimethylformamid, elektrochemisch in guten Stromausbeuten und mit für präparative Zwecke ausreichender Metallkonzentration und Reinheit hergestellt werden können. Wir haben nach der EMK-Methode, d.h. stromlos, ihre Potentiale in Abhängigkeit von der Art des organischen Lösungsmittels, dem Leitsalz und der Konzentration der im Amalgam gelösten Metallkomponente bestimmt.¹ Damit war eine Reihe wichtiger Voraussetzungen vorhanden, um die obengenannten Amalgame für präparative Reduktionen im präparativen Maßstab gezielt einzusetzen. Über die präparativen Aspekte der mit Amalgamen durchgeführten Reduktionen von Arylsulfonsäurechloriden, Arylsulfonsäureestern und Diarylsulfonen unterrichtet die vorliegende Mitteilung.

Alle drei Substrate reagieren formal gleichartig nach (1) ab:



Für die praktische Anwendung ist der Zusatz eines Protonen-donators HX zweckmäßig. Geeignete Co-Solventien sind Protonendonatoren mit pKs-Werten von 15 bis 20, z.B. Ethanol oder Isopropanol.

Die mechanistischen Probleme, d.h. die zwischen Elektroreduktion unter potentiostatischen Bedingungen einerseits und Amalgamreduktionen andererseits bestehenden Unterschiede sollen an anderer Stelle erörtert werden.

STANDARDBEDINGUNGEN FÜR DIE REDUKTION VON ArSO_2Y ($\text{Y} = \text{Cl, OR, Ar}'$) MIT AMALGAMEN

Die Lösung der Verbindungen ArSO_2Y in Toluol oder DMF (Tabelle I) oder den anderen in Tabelle II angegebenen Solventien wird allein oder mit der Verbindung ArSO_2Y äquimolaren Menge an trockenem *i*-Propanol und einer solchen Menge des jeweiligen Metallamalgams versetzt (10–20% Überschuß), die den Verbrauch von zwei Elektronen deckt. Die Umsetzung läuft bei Raumtemperatur ab und ist dann beendet (ca. 2 h), wenn das Amalgam flüssig geworden ist und die Menge an ausgefallenem Sulfinat sich nicht mehr vermehrt. Die Reaktionslösungen mit den in den Tabellen angegebenen Mengen werden in 60 ml Ether gegeben, dem 2 ml eines Gemisches aus Methanol/Wasser (10:1) zugesetzt sind. Von Quecksilber und nicht umgesetztem Amalgam wird abgetrennt, die Etherlösungen in einen 100 ml Meßkolben filtriert und das im Filter verbleibende Sulfinat quantitativ bestimmt.

Das bei der reduktiven Spaltung von Arylsulfonsäurehexylester gebildete Hexanol wird gaschromatographisch auf einer XE-60-Säule (90°C) quantitativ bestimmt.

Die bei der Reduktion von Diarylsulfonen und bei der Amalgamreduktion von 2,4,6-Trimethyl- und 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäurehexylester entstandenen Aromaten (Mesitylen und 1,3,5-Tri-*i*-propylbenzol) werden auf der PEG-20 000-Säule bei 100°C (Mesitylen) und bei 130°C (1,3,5-Tri-*i*-propylbenzol) bestimmt.

Die bei der Amalgamreduktion gebildete Menge an Arylsulfinat wird iodo-

[†] Bzw. $[2/z \text{ M}^{n+}/\text{Hg}/+2\text{e}]$ für mehrwertige Metalle.

metrisch bestimmt⁴ oder mit Benzylchlorid in das entsprechende Benzylsulfon übergeführt,⁵ das isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert wird.

REDUKTION VON *p*-TOLUOLSULFONSÄURECHLORID MIT AMALGAM IN TOLUOL UND DIMETHYLFORMAMID IN GEGENWART ÄQUIMOLARER MENGEN AN *i*-PROPANOL

Über die Bedingungen und Ausbeuten der Reduktion von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid orientiert Tabelle I.

Ohne Zugabe von *i*-Propanol zu Toluol als Reaktionsmedium wird praktisch keine reduktive Spaltung beobachtet. Über die möglicherweise hierfür verantwortlichen Ursachen werden wir an anderer Stelle berichten. Grenzflächenphänomene dürften auch für das unterschiedliche Verhalten der Metallamalgame verantwortlich sein, da die Potentiale der eingesetzten Amalgame¹ sehr negativ, das Reduktionspotential $E_{1/2}$ des *p*-Toluolsulfonsäurechlorids⁶ aber sehr positiv liegt (in Methanol: -0.036 V ; in DMF $= -0.132\text{ V}$ (vs. SCE)).

Die Halbstufenpotentiale des *p*-Toluolsulfonsäure-*n*-hexylesters ($E_{1/2}$: -2.23 V (Methanol, vs. SCE) und der Diarylsulfone (z.B. $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$: -2.216 V (vs. SCE) liegen dagegen sehr viel negativer.

REDUKTIVE SPALTUNG VON ARYLSULFONSÄURE-*n*-HEXYLESTERN IN UNTERSCHIEDLICHEN LÖSUNGSMITTELN MIT AMALGAMEN

Sechs Arylsulfonsäure-*n*-hexylester werden unter Standardbedingungen mit Lithium-, Kalium- und Natriumamalgam ohne und mit Zusatz der zum Arylsulfonsäure-*n*-hexylester äquimolaren Menge an *i*-Propanol reduktiv gespalten.

TABELLE I

Reduktion von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid mit verschiedenen Amalgamen in Toluol und DMF unter Mitwirkung äquimolarer Mengen an *i*-PrOH bei Raumtemperatur ($23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$) Dauer: 2 h
Konzentrationen: *p*-Toluolsulfonsäurechlorid 2.5 mmol/5 ml Lösungsmittel; Amalgam-Menge mit ca. 8 mmol Me (einwertig) bzw. 4 mmol (zweiwertig); *i*-PrOH = 2.8 mmol/5 ml Lösungsmittel

Reaktions- medium	M /Hg	M (Mol) · 10 ³	Sulfinsäure (Mol) · 10 ³	% d.Th.	M -Gehalt des nicht umgesetzte M /Hg (Mol) · 10 ³
Toluol + <i>i</i> -PrOH	Li/Hg	8.6	2.47	98	2.8
	K/Hg	7.1	2.10	85	1.9
	Na/Hg	8.5	2.20	88	3.0
	Ba/Hg	3.9	1.10	43	3.2
	Zn/Hg	4.2	2.42	97	nicht bestimmt
DMF + <i>i</i> -PrOH	Li/Hg	8.6	1.85	75	3.5
	K/Hg	7.1	1.76	72	2.5
	Na/Hg	8.5	1.33	54	3.9
	Ba/Hg	4.0	1.86	75	2.6
	Zn/Hg	4.2	2.48	97	nicht bestimmt

M = Legierungskomponente

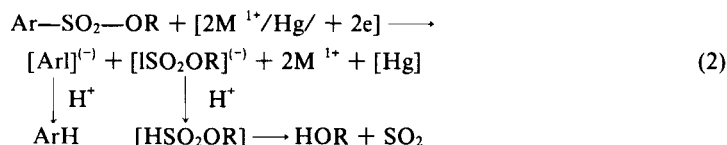
4-ClC₆H₄SO₂OR **1** ($E_{1/2}$: -1.96 V); C₆H₅SO₂OR **2** ($E_{1/2}$: -2.15 V); 4-CH₃C₆H₄SO₂OR **3** ($E_{1/2}$: -2.25 V) 4-CH₃OC₆H₄SO₂OR **4** ($E_{1/2}$: -2.38 V); 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂SO₂OR **5** ($E_{1/2}$: -2.27 V); 2,4,6-((CH₃)₂CH)₃C₆H₂SO₂OR **6** ($E_{1/2}$: -2.35 V) R = *n*-C₆H₁₃ ($E_{1/2}$ V gemessen in DMF, vs. SCE).

Über die erhaltenen Ergebnisse orientiert Tabelle II.

Tabelle II zeigt:

(a) Das Reaktionsmedium übt einen entscheidenden Einfluß auf den Ablauf der Reaktion aus. In Toluol allein ist die reduktive Spaltung der Verbindungen **1** bis **6** mit Li/Hg praktisch Null. Setzt man jedoch die der Arylsulfonsäureestermenge äquimolare Menge an *i*-Propanol zu, dann steigt die Ausbeute bei den Verbindungen **1** und **2** auf über 90% an. Das Reaktionsmedium der Wahl ist DMF, in welchem Li/Hg mit 17.6 At.-% Li ein Potential bei -2.424 V zeigt. In ACN und THF liegt das Potential bei -2.104 bzw. -2.196 V¹. In den übrigen Reaktionsmedien werden bei den Verbindungen **1**, **2** und eingeschränkt **3** mit den positivsten Halbstufenpotentialen noch relativ gute Spaltungsausbeuten beobachtet. Bei der Verbindung **4** mit einem $E_{1/2}$: -2.38 V sinkt sogar in Isopropanol die Ausbeute auf ca. 40% ab, liegt aber im DMF wieder über 90%. Wir führen dieses Verhalten auf Wechselwirkungseffekte des Reaktionsmediums mit der Amalgamgrenzfläche zurück, welche das Potential des Amalgams und damit die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen auf die Arylsulfonsäureester und den Austritt der Metallionen aus der Amalgamgrenzfläche beeinflussen. Vorstellungen zur Deutung dieser Effekte werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

(b) Bei den sterisch behinderten Mesitylsulfonsäure- und 2,4,6-Tri-*i*-propylbenzolsulfonsäurehexylestern **5** und **6** wird, z.B. in DMF, ein Spaltungsverlauf beherrschend, der bei der elektroreduktiven Arylsulfonamidspaltung von P. Zuman u. Mitarb.^{7,8} beobachtet worden war. Die Spaltung findet nicht wie üblich in der Sulfonsäureestergruppe nach (1), sondern zwischen Arylrest und der Sulfonsäureestergruppe nach (2) statt.



Dieses Verhalten lehrt, daß nicht nur stark elektronenziehende Gruppen, wie am Beispiel der Sulfonamide gezeigt,⁷ die reduktive C—S-Spaltung begünstigen, sondern auch sterische Effekte, die zu einer Verminderung der elektronischen Wechselwirkung zwischen aromatischem Rest und der SO₂OR-Gruppe führen.

(c) Bei Natrium- und Kaliumamalgam ist für die Verbindungen **1** bis **4** Isopropanol das Reaktionsmedium der Wahl. Der Spaltungsverlauf der sterisch behinderten Modelle **5** und **6** wurde mit diesen Amalgamen nicht untersucht.

(d) Die gelegentlich relativ geringen Ausbeuten an Spaltprodukten mit Na/Hg und K/Hg führen wir auf die bereits unter (a) erörterten Faktoren und die positiver liegenden Potentiale für Na/Hg und K/Hg zurück.

REDUKTIVE SPALTUNG VON DIARYLSULFONEN MIT AMALGAMEN

Bei der unter Standardbedingungen durchgeführten reduktiven Spaltung von Mesityl-phenylsulfon **7** und von Dimesitylsulfon **8** mit Li/Hg, Na/Hg und K/Hg ohne

TABELLE II

Reduktion unterschiedlich substituierter Arylsulfonsäure-*n*-hexylester mit Li-, K- und Na-Amalgamen in verschiedenen Reaktionsmedien. Angaben in Prozent. Reaktionsdauer: 2 h; $T = 23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; Esterkonzentration: 2,5 mmol/5 ml Lösungsmittel; M/Hg mit 6 mmol M; Protonendonator = *i*-PrOH = 0,25 ml = 2,8 mmol. Die Reduktionen mit Li/Hg werden (–) ohne und (+) mit *i*-PrOH durchgeführt. A: Ausbeute an *n*-Hexanol; B: Ausbeute an Arylsulfinsäure; THF: Tetrahydrofuran; ACN: Acetonitril; DMF: Dimethylformamid

Amalgam Reaktions- medium Li/Hg	1		2		3		4		5		6		TiPB ^d
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
Li/Hg													
Ether (–)	23	23	7	a	15	13	~5	a	6	a	–	–	–
THF (–)	73	69	86	80	96	89	9	8	65	11	–	–	–
Dioxan (–)	73	68	97	93	95	84	41	41	85	69	7	a	~5
ACN (–)	68	63	65	59	15	10	~5	a	7	a	–	–	–
Toluol (–)	~5	a	~5	a	~5	a	~5	a	~5	a	–	–	–
DMF (–)	73 ^b	60	95	83	93	54	90	93	99	a	97	–	98
Ether (+)	90	87	91	86	32	29	~5	a	~5	a	–	–	–
THF (+)	90	88	98	98	91	89	67	55	67	24	–	–	–
Dioxan (+)	95	91	98	98	97	95	88	75	88	21	59	a	54
ACN (+)	93	90	89	86	12	12	7	a	7	a	–	–	–
Toluol (+)	94	88	90	89	10	9	6	a	6	a	~5	–	~5
<i>i</i> -Propanol	95	91	98	93	96	95	40	36	40	16	~5	–	~5
DMF (+)	75 ^b	60	98	90	93	83	98	82	98	a	98	–	98
Na/Hg ^c													
Dioxan	78	76	65	60	10	10	~5	a	–	–	–	–	–
Toluol	25	24	15	14	11	11	~5	a	–	–	–	–	–
<i>i</i> -Propanol	83	83	95	93	98	90	11	10	–	–	–	–	–
DMF	52	37	79	65	87	80	58	58	–	–	–	–	–
K/Hg ^e													
Dioxan	16	16	66	66	26	26	9	8	–	–	–	–	–
Toluol	15	16	12	10	10	9	–	–	–	–	–	–	–
<i>i</i> -Propanol	82	76	78	78	78	75	90	86	–	–	–	–	–
DMF	51	34	80	69	69	53	65	64	–	–	–	–	–

^a Qualitativer Nachweis der Sulfinsäure mit dem "Smiles Test"

^b Reduktive Abspaltung von Cl

^c Mesitylen

^d 1,3,5-Triisopropylbenzol

^e Jeweils ohne *i*-Propanol

TABELLE III

Reduktion von Mesityl-phenylsulfon **7** und Dimesitylsulfon **8** ($E_{1/2}$: -2,224 V) mit Li-, K- und Na-Amalgam in DMF, THF und Toluol mit äquimolarem Zusatz an *i*-PrOH bei Raumtemperatur; Dauer: 2 h; Konzentrationen: 2.5 mmol Sulfon/5 ml Lösungsmittel; M /Hg: 6 mmol Metall; $E_{1/2}$ (V) vs. SCE, in DMF, A = Mesitylen; B = Sulfinssäure %.

Reaktions- medium	7		8	
	A	B	A	B
1. mit <u>Li/Hg</u>				
DMF	100 (96)	99 (91)	97	92
THF	100 (51)	96 (50)	84	81
Toluol	100 (≤ 5)	98 (≤ 5) ^a	17	13
() = Werte, die ohne <i>i</i> -PrOH erhalten wurden				
2. mit <u>K/Hg</u>				
DMF	100	96	94	89
THF	37	35	—	—
Toluol	16	13	—	—
THF ^b	100	100 ^b	40	40 ^b
3. mit <u>Na/Hg</u>				
DMF	100	100	44	41
THF	10	9	—	—
Toluol	≤ 5	≤ 5 ^a	—	—

^a qualitativer Nachweis

^b in der Siedehitze

und mit *i*-Propanol erhält man in Abhängigkeit vom jeweiligen Reaktionsmedium die in Tabelle III angegebenen Werte.

Aus **7** entsteht wie bei der kathodischen Spaltung^{9,10} ausschließlich Phenylsulfinat und Mesitylen.

Zum Mechanismus der elektroreduktiven Sulfonspaltung haben wir uns früher geäußert.¹¹ Wie bei den Arylsulfonsäureestern tritt mit Li/Hg in Toluol allein so gut wie keine Spaltung auf; Zusatz der äquimolaren Menge an *i*-Propanol verursacht eine Ausbeutesteigerung auf nahe 100%. Aber auch bei den Sulfonen ist DMF das Reaktionsmedium der Wahl. Der Spaltungsverlauf hängt ab vom Reaktionspotential der Sulfone, vom Potential des Amalgams und vom Reaktionsmedium. Mit positiver werdendem Potential der Amalgame sinkt die Ausbeute der Spaltprodukte in der Reihenfolge Li > K > Na-Amalgam ab. In THF steigen die Ausbeuten der Spaltprodukte von Mesitylphenylsulfon und von Dimesitylsulfon in der Siedehitze erheblich an.

DANK

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

LITERATUR

63. Mitteilung, L. Horner und R.-E. Schmitt, Elektrochemische Herstellung einiger Amalgame und Bestimmung ihres Potentials, z.Z. im Druck.
- Marcel Dekker, INC, New York, 1973, Amalgam-Reduction Henning Lund, S. 805.
- L. Horner und E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 1617.
- L. Horner und O. H. Basedow, *Liebigs Ann. Chem.*, **612**, 122 (1958).

5. C. M. Suter, "The Organic Chemistry of Sulfur," S. 667 John Wiley & Sons Inc., 1943.
6. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
7. O. Manousek, O. Exner und P. Zuman, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 4000 (1968).
8. P. Yousefzadeh und Ch. Mann, *J. Org. Chem.*, **33**, 2716 (1968).
9. L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.*, **98**, 1715 (1965).
10. L. Horner und E. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 2053.
11. L. Horner und E. Meyer, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **79**, 136, 143 (1975).