

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>

ZUR OXIDATION VON THIOETHERN MIT HYPOCHLORIT

Leopold Horner^a; Joachim Gerhard^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz, Germany

To cite this Article Horner, Leopold and Gerhard, Joachim(1985) 'ZUR OXIDATION VON THIOETHERN MIT HYPOCHLORIT', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 22: 1, 5 — 11

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073348

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073348>

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.

ZUR OXIDATION VON THIOETHERN MIT HYPOCHLORIT

LEOPOLD HOPFER* und JOACHIM GERHARD¹

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

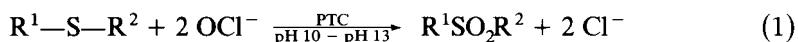
(Received September 18, 1984)

The oxidation of thioethers with hypochlorite using a two phase system is investigated. The following parameters are varied: (a) the pH-value, (b) the concentration of hypochlorite (c) the participation of phase transfer catalysts (d) the structure of the thioethers and (e) the behaviour of the organic phase. The rate of the oxidation of thioethers in acetic esters is accelerated by the pH-decrease initiated by the hypochlorite catalyzed hydrolysis of the esters.

Die Oxidation von Thioethern mit Hypochlorit im Zweiphasensystem wird in Abhängigkeit von folgenden Parametern untersucht: (a) vom pH-Wert, (b) der Konzentration an Hypochlorit (c) unter Mitwirkung von Phasentransfer-Katalysatoren (d) der Struktur der Thioether und (e) vom Verhalten der organischen Phase. Die Oxidation der Thioether verläuft in Essigsäureestern am schnellsten, verursacht durch eine von Hypochlorit katalysierte Esterspaltung, die über eine Absenkung des pH-Wertes zu einer Beschleunigung der Oxidation führt.

Thioether können in Abhängigkeit von der Art der Substituenten hoch toxisch sein. Hierzu gehört z.B. das 2,2'-Dichlordiethylsulfid (Lost). Die Oxidation führt zum physiologisch harmlosen Sulfon.

Die in der Praxis eingesetzten Oxidationsmittel müssen folgende Bedingungen erfüllen: bei einem ausreichend positiven Oxidationspotential müssen sie lagerbeständig und billig sein. Diese Voraussetzung erfüllen Hypochlorite, besonders in Gestalt von Calciumhypochlorit. Da Thioether mit Alkyl- und Arylliganden im allgemeinen nur wenig wasserlöslich sind, die Hypochlorite sich aber durch eine hervorragende Wasserlöslichkeit auszeichnen, haben wir die Oxidation in Analogie zu früheren Versuchen² unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse (PTC) durchgeführt (Gl. (1)).



Die Thioether **1-4** werden durch Hypochlorit bei pH 10 bis pH 13 mit unterschiedlicher Geschwindigkeit quantitativ in das entsprechende Sulfon übergeführt. Beim Diphenylsulfid **5** bleibt die Oxidation unter diesen Bedingungen auf der Stufe des Sulfoxides stehen.

*Professor Bernhard Timm, dem Ehrendoktor unserer alten Fakultät, in Verbundenheit zu den Idealen unserer alten Universität zum 75. Geburtstag gewidmet.

Um einen bei der PT-Katalyse störenden Inertsalzgehalt zu vermeiden, der z.B. bei der Einwirkung von Chlor auf Natronlauge entsteht, wurde festes, käufliches Calciumhypochlorit (65–70% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5% CaCl_2 , 5% CaCO_3) in Wasser gelöst, die unlöslichen Anteile aus Calciumcarbonat und Calciumhydroxid abzentrifugiert und der Überstand mit der äquivalenten Menge an Natriumcarbonat versetzt.

Die so gewonnenen Lösungen von salzfreiem Natriumhypochlorit waren bei Zimmertemperatur pH 12 und Aufbewahrung in einer dunklen Flasche über mehrere Wochen stabil. Die Hypochlorit-Lösungen zeigten auch in Berührung mit den als organischer Phase verwendeten Lösungsmitteln (Toluol, Methylenchlorid und Tetrachlorethylen) bei pH 12 und pH 10 nach 1 h Rühren keine Abnahme des Oxidationswertes. Bei pH 7 bis pH 8 und 25°C nimmt dagegen die Stabilität der Hypochlorit-Lösungen (MCIO M = Li, Na, K, 0.5 Ba) auch bei Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels rasch ab. (Halbwertszeit ca. 15 h).³

Die pH-Abhängigkeit der Oxidationswirkung von Hypochlorit-Lösungen beruht auf den unterschiedlichen Oxidationspotentialen des Hypochloritanions ClO^- (+ 0.90 V) einerseits und der Unterchlorigen Säure HOCl (+ 1.49 V) andererseits.^{4,5} Beide Komponenten sind durch das folgende pH-abhängige Gleichgewicht miteinander verknüpft.^{6,7} $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$. Der pK_a -Wert liegt bei 7.582 (20°C). Erst bei pH-Werten < 10 liegt die Unterchlorige Säure in merklicher Konzentration vor. Bei pH-Werten < 5 beginnt die Entwicklung von elementarem Chlor. Im letztgenannten pH-Bereich haben wir jedoch keine Oxidation durchgeführt.

Oxidationsversuche mit Di-n-butylsulfid (Bu_2S) als Modellverbindung im Vergleich mit anderen Thioethern

Folgende Standardbedingungen wurden gewählt: 20 ml einer 0.1 molaren Lösung des Thioethers in dem jeweils angegebenen organischen Lösungsmittel und 20 ml einer 1N Natriumhypochloritlösung werden bei 20°C unter heftigem Rühren emulgiert.

Folgende Parameter wurden variiert: der pH-Wert, die Hypochlorit-Konzentration, ohne und mit Phasentransfer Katalysatoren, in unterschiedlichen organischen Phasen und mit Thioethern unterschiedlicher Struktur.

1. Einfluß des pH-Wertes

Für die Oxidation von Bu_2S in Toluol als organische Phase werden unter Standardbedingungen in Abwesenheit von PT-Katalysatoren die in Klammern stehenden Halbwertszeiten (min) gefunden: pH 14 (180); pH 13 (12); pH 12.5 (8); pH 12 (3); pH 11 (1).

2. Abhängigkeit der Halbwertszeiten (min in Klammern) von der Konzentration an Hypochlorit bei pH 13 in folgenden Zweiphasensystemen:

(a) Toluol/wässrige Hypochlorit-Lösung und (b) Tetrachlorethylen/wässrige Hypochlorit-Lösung. (Die Hypochlorit-Lösung enthält die äquivalente Menge an NaCl).

(a) 1 mol/l (60); 0.5 mol/l (180); 0.25 mol/l (450) (b) 1 mol/l (35); 0.5 mol/l (65); 0.25 mol/l (440). Da sich die Oxidation unter diesen Bedingungen bevorzugt an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten abspielt, erscheint die beobachtete Abhängigkeit der Halbwertszeiten von der Konzentration an Hypochlorit sinnvoll.

3. Oxidation unter PT-Bedingungen

Veränderungen der Halbwertszeiten (min, in Klammern) durch Mitwirkung von Tetra-*n*-butylammonium-hydrogensulfat (**A**) und Tri-*n*-octyl-benzylammonium-chlorid (**B**) als PT-Katalysatoren bei pH 13, (konstant) 20°C und 0.5 mol/l NaOCl in Toluol/Wasser und Methylenechlorid/Wasser. in Toluol: ohne A (180); mit A (108) in Methylenchlorid: ohne B (43); mit B (20) Bei pH 13 beschleunigen PT-Katalysatoren die Oxidation von Bu₂S um den Faktor von weniger als zwei, bei pH 12 (konstant) jedoch um den Faktor 6 bis 7.

Für die Oxidation von MeSPh (**2**) und *i*-PrSPh (**3**) mit Hypochlorit im Zweiphasensystem ohne und mit PT-Katalysatoren wurden unter Standardbedingungen und pH 12 (konstant) folgende Halbwertszeiten gefunden:

- 2:** (in Toluol): ohne A (16); mit A (3)
- 2:** (in Methylenchlorid): ohne B (11); mit B (3)
- 3:** (in Toluol): ohne B (56); mit B (2).

4. Oxidationsgeschwindigkeit und Struktur der Thioether

Die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit (Halbwertszeiten in Klammern) von der Struktur der Thioether **1–4** (0.1 mol/l in Toluol) mit 1 N NaOCl-Lösung im Zweiphasensystem bei pH 12 und 20°C wird unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysatoren untersucht. *Ergebnis:* **1** (3); **2** (16); **3** (55); **4** (450).

Bei pH 12 ist Bu₂S (**1**) bereits nach 15 min (5 Halbwertszeiten) vollständig oxidiert. Der Thioether *t*-BuSPh (**4**) liegt nach der gleichen Zeit noch zu ca. 97% unverändert vor. Noch deutlicher ist der Unterschied der Oxidationsgeschwindigkeit beim Vergleich der Thioether **2** (MeSPh) und **5** (Ph₂S) bei pH 11. **2** ist bereits nach 15 min quantitativ in das Sulfon umgewandelt, beim Diphenylsulfid **5** ist auch nach 30 min bei pH 11 keine Oxidation zu erkennen. Bei pH 10 wird **5** mit einer Halbwertszeit von 15 min zum Sulfoxid oxidiert.

Diese Versuche zeigen, daß Thioether unterschiedlicher Struktur durch Variation des pH-Wertes selektiv oxidiert werden können. Das Zweiphasensystem hat dabei den präparativen Vorteil, daß sowohl Ausgangs- und Endprodukt sich in der organischen Phase befinden und auf die Aufarbeitung der wäßrigen Phase verzichtet werden kann.

5. Der Einfluß der Art der organischen Phase auf die Oxidationsgeschwindigkeit

Die Daten der Kapitel 2, 3 und 5 zeigen, daß die Art der organischen Komponente im Zweiphasensystem einen deutlichen Einfluß auf die Oxidationsgeschwindigkeit ausübt. Polare Solventien sind offenbar besser geeignet als unpolare. Die Gültigkeit dieser Regel wird erneut in Abbildung 1 für die Oxidation von MeSPh (**2**) mit NaOCl unter Standardbedingungen demonstriert.

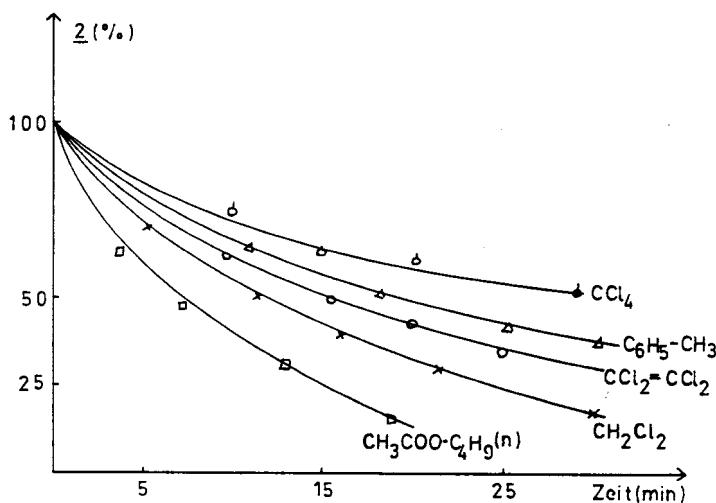


ABBILDUNG 1 Zeit-Umsatzkurve für die Reaktion zwischen Methylphenylsulfid 2 mit 1 N Natriumhypochloritlösung unter PT-Bedingungen bei pH 12 (konstant) und 20°C ohne PT-Katalysator unter Standardbedingungen.

Die Unterschiede der Halbwertszeiten in den einzelnen Lösungsmitteln sind erheblich und bewegen sich zwischen 5 min in Butylacetat und 25 min bei Tetrachlorkohlenstoff. Ein wichtiger Unterschied: im Versuch mit Butylacetat muß der pH-Wert durch Zugabe von 1 N Natronlauge konstant gehalten werden. Offenbar wird durch das supernucleophile Hypochlorit ein Teil des Esters hydrolysiert und damit Säure freigesetzt. Bereits Lee und Freedman^{8,9} hatten festgestellt, daß die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen in Essigsäureethylester schneller und in höheren Ausbeuten verläuft als in Toluol und Methylenchlorid. Da diese Autoren jedoch keine Interpretation dieses Effektes geben und auch in Abwesenheit von PT-Katalysatoren gearbeitet haben, wurde der Einfluß von Natriumhypochlorit auf Carbonsäureester näher untersucht. Behandelt man verschiedene Essigester mit einer 0.5 N NaOCl-Lösung ohne Thioether und ohne PT-Katalysatoren, so verschiebt sich der pH-Wert in Abhängigkeit von der Struktur der Ester z.T. dramatisch in den sauren Bereich wie Abbildung 2 zeigt.

Der pH-Wert sinkt mit abnehmender Raumerfüllung des Alkoholrestes im Ester unterschiedlich schnell ab, am schnellsten beim Chloressigsäureethylester, am langsamsten beim Essigsäure-tert.-butylester. Die gefundene Reihenfolge: $\text{CICH}_2\text{-COOEt} > \text{CH}_3\text{-COOEt} > \text{CH}_3\text{-COO-i-Pr} > \text{CH}_3\text{COOBu(t)}$ stimmt überein mit der Geschwindigkeitsabfolge für die alkoholische Esterhydrolyse. Da die Oxidationsgeschwindigkeit der Thioether stark pH-abhängig ist, die Ester aber mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch Hypochlorit in Säure und Alkohol aufgespalten werden, ist es verständlich, daß Bu_2S (2) in den verschiedenen Estern mit unterschiedlicher Geschwindigkeit oxidiert wird. Hierüber orientiert Abbildung 3.

Der pH-Wert ändert sich während der Oxidation und stellt sich schließlich auf 10.5 bis 10 ein. Lediglich beim Chloressigsäureethylester sinkt der pH-Wert bis auf etwa 9.2 ab. Mit abnehmendem pH-Wert nimmt aber, wie oben beschrieben, die Oxidationsgeschwindigkeit zu. Abbildung 4 zeigt, daß bereits ein Zusatz (5 bzw.

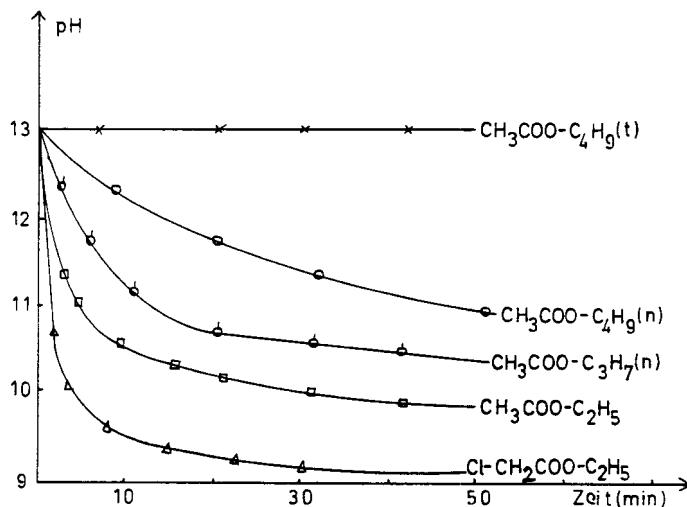


ABBILDUNG 2 Zeitliche Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Struktur verschiedener Essigester im Zweiphasensystem (20 ml Essigester, 20 ml 0.5 N Natriumhypochloritlösung) ohne PT-Katalysator bei 20°C.

10%) von Essigsäureethylester zu Toluol zu einer beachtlichen Erhöhung der Geschwindigkeit führt. Die beschleunigende Wirkung von Essigsäurebutylester ist geringer.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Carbonsäureester werden durch Hypochlorit in Säure und Alkohol gespalten. Die hierdurch erzeugte pH-Absenkung führt (a) zu einer Erhöhung der Konzentration an Unterchloriger Säure und (b) zu einer Beschleunigung der Oxidation.

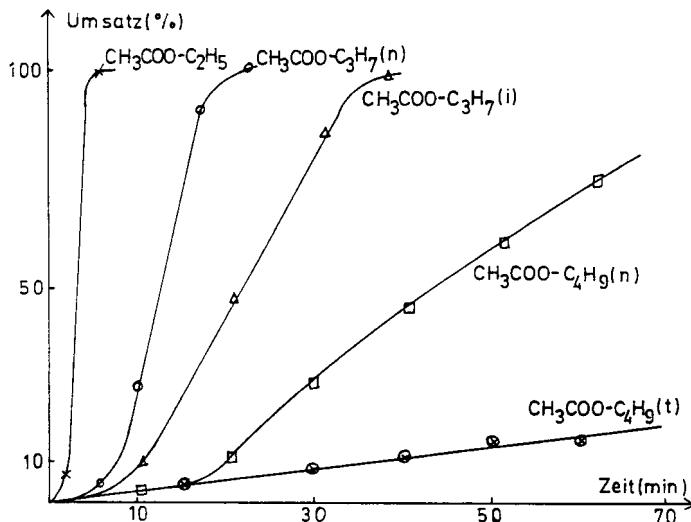


ABBILDUNG 3 Zeitumsatzkurve für die Reaktion von Di-n-butylsulfid 1 in verschiedenen Essigestern mit 0.5 N Natriumhypochloritlösung (Start-pH: 13) ohne PT-Katalysator unter Standardbedingungen bei 20°C.

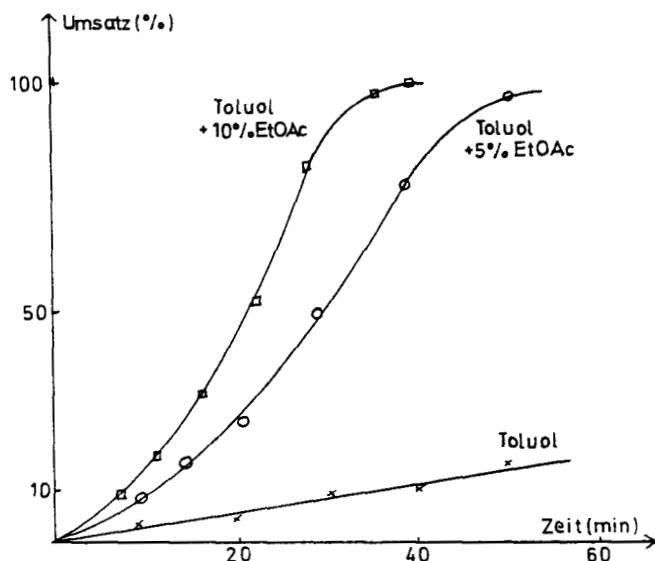


ABBILDUNG 4 Zeitumsatzkurve für die Reaktion von Di-n-butylsulfid 1 (0.1 Mol/l) mit 0.5 N Natriumhypochlorit (pH 13) im Zweiphasensystem bei 20°C unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysator. EtOAc: Essigsäureethylester.

7. Zum Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der Oxidation von Dibutylsulfid mit Hypochloriten

Die unterschiedliche Veränderung der Oxidationsgeschwindigkeit von Bu_2S durch Zusatz von NaCl bzw. KCl sowie die stimulierende Wirkung von Calciumionen zeigt Abbildung 5.

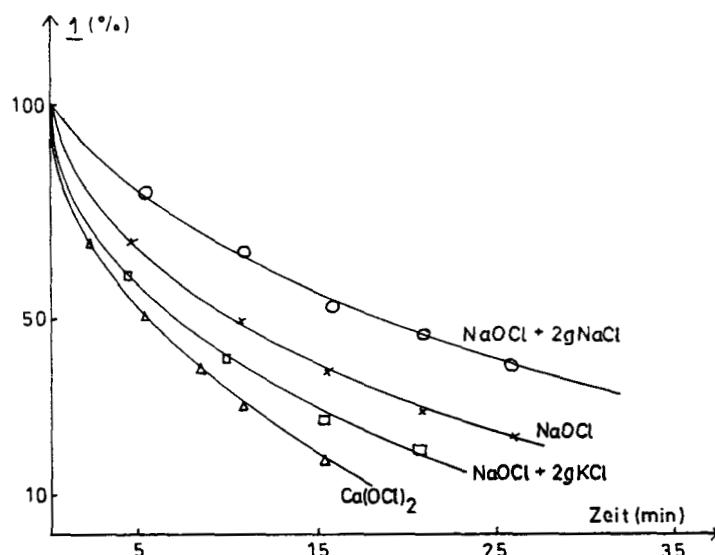


ABBILDUNG 5 Zeitumsatzkurve für die Reaktion von Di-n-butylsulfid 1 (0.1 Mol/l in Toluol) mit 1 N Hypochloritlösungen bei pH 12.5 (konstant) im Zweiphasensystem bei 20°C unter Standardbedingungen ohne PT-Katalysator.

EXPERIMENTELLER TEIL

Angaben zu den verwendeten Thioethern. Dibutylsulfid **1**, Methyl-phenylsulfid **2** und Diphenylsulfid **5** wurden von der Firma Fluka bezogen. Isopropylphenylsulfid **3** und tert.-Butyl-phenylsulfid **4** werden nach abgeänderten Literaturvorschriften hergestellt. **3**: Sdp. 88°C (22 Torr); Ausbeute 77%; $n_D^{20} = 1.5468^{10}$
4: Sdp. 91°C (15 Torr); Ausbeute 97%; $n_D^{20} = 1.5315^{11}$

Isolierung der bei der Oxidation der Thioether entstehenden Reaktionsprodukte. Lösungen aus 0.03 mol Thioether in 100 ml Methylenchlorid werden mit Lösungen von 1 g Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat in 100 ml einer 1 N Natriumhypochloritlösung vereinigt und solange gerührt, bis gaschromatographisch kein Thioether in der organischen Phase nachweisbar ist. Danach wird die organische Phase abgetrennt, mit 50 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand umkristallisiert, bzw. destilliert. Die Verbindungen werden in üblicher Weise identifiziert. Bu_3SO_2 Schmp. 45°C¹²; MePhSO_2 Schmp. 87°C¹³; $i\text{-PrPhSO}_2$ Sdp. 130–135 (0.1 Torr).¹⁴ $t\text{-BuPhSO}_2$ Schmp. 97°C¹⁰; Ph_2SO Schmp. 70°C¹⁵. Calciumhypochlorit wurde von der Firma Fluka bezogen. Der Gehalt der Hypochlorit-Lösungen wurde iodometrisch bestimmt.

Oxidation von Thioethern mit Hypochlorit unter Phasentransfer-Bedingungen. 20 ml einer 1 N Natriumhypochloritlösung werden in ein thermostatisiertes Gefäß ($T = 20^\circ\text{C}$) gegeben und mittels einer Glaselektrode auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Die Glaselektrode wird vor jeder Messung mit einer Puffereichlösung pH 10 geeicht. Nach Einstellung des pH-Wertes werden unter Rühren 20 ml einer 0.1 molaren Lösung des entsprechenden Thioethers im jeweiligen organischen Lösungsmittel gegeben. Der pH-Wert bleibt während der Reaktion konstant.

Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt. Zur Probeentnahme, die geschwindigkeitsabhängig ist, wird der Rührer abgestellt und die vollständige Entmischung der Phasen (30–60 s) abgewartet. Dann werden der organischen Phase 1–2 μl entnommen und im Gaschromatographen analysiert.

Die gaschromatographische Analyse. Für Di-*n*-butylsulfid **1**, Methyl-phenylsulfid **2**, Isopropylphenylsulfid **3** und tert-Butyl-phenylsulfid **4** gelten folgende gaschromatographische Bedingungen; Säule: SE 30 (2 m); Temperatur: 150°C; Trägergas: Wasserstoff; Innerer Standard: Tetralin; Fabrikat: Shimadzu, GC-3 BT. Gemessen wird die Abnahme des Sulfids während der Reaktion. Der Gaschromatograph wird geeicht mit Lösungen des jeweiligen Thioethers, die folgende Konzentrationen besitzen: 0.1 m, 0.08 m, 0.04 m, 0.02 m, 0.01 m. Die Abnahme von Diphenylsulfid wurde bei $T = 190^\circ\text{C}$ und mit 1-Methylnaphthalin als inneren Standard bestimmt.

DANK

Der Fraunhofer Gesellschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. Auszug aus der Dissertation von J. Gerhard, Univ. Mainz 1981.
2. L. Horner und H. W. Kappa, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 339 (1981).
3. J. D. Ansund und H. E. Freund, *Z. Elektrochem.*, **61**, 11 (1957).
4. J. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 805 (1966).
5. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Edition, Palm Beach, Florida, 1978.
6. W. Latimer, *The Oxidation States of Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2. Aufl., New York 1952, S. 3/4.
7. G. Valensi, E. Deltombe, N. de Zoubov und M. Pourbaix, Centre Belge Etude Corrosion, Rappt. Techn. Nr. 44 (1957) 4/7.
8. G. A. Lee und H. H. Freedman, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1641.
9. G. A. Lee und H. H. Freedman, U.S. Pat. 4079075 C.A., **89**, 41578 (1978).
10. V. N. Ipatieff, M. Pines und B. S. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2731 (1938).
11. W. M. Lee, U.S. Pat. 2020421, C.A., **30**, 489 (1936).
12. D. Barnard, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4547.
13. H. Böhme und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **75**, 1310 (1942).
14. H. Böhme und H. J. Graz, *Liebigs Ann. Chem.*, **577**, 68 (1952).
15. G. Leandri, A. Mangini und R. Passerini, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1386.