

Heinz Reinheckel und Dietrich Jahnke

Über Reaktionen mit Aluminiumalkylen, VI¹⁾

Zur Reaktion von Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid mit Sulfonsäurechloriden

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 2. Dezember 1965)

Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid reagieren mit aliphatischen und aromatischen Sulfonsäurechloriden im Molverhältnis 1:1 zu Sulfinsäuren und Äthylchlorid. Beim Molverhältnis 2:1 bilden sich aus aromatischen Sulfochloriden in einer Folgereaktion Äthylsulfoxide und geringe Mengen Äthylsulfide. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert

Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit der Darstellung von Ketonen aus Alkylaluminiumverbindungen und Carbonsäurechloriden^{1,2)}. In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten von Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid gegenüber Sulfonsäurechloriden.

Eingehende Untersuchungen in der Reihe der Grignard-Verbindungen zeigen, daß aus diesen mit Sulfonsäurechloriden nicht immer einheitliche Produkte entstehen. So erhielt *Truchet*³⁾ aus Äthylmagnesiumbromid und Benzol- bzw. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid nur die entsprechenden Sulfinsäuren (Ausb. 32 und 37 %) und Äthylchlorid (33 und 22 %). *Gilman* und *Fothergill*⁴⁾ dagegen berichten bei der gleichen Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid von den entsprechenden Phenylsulfonen (35 und 32,9 %) sowie Sulfinsäuren (0,5 und 10,7 %) und Chlorbenzol (16,3 und 11 %). *Wedekind* und *Schenk*⁵⁾ erhielten aus Äthylmagnesiumbromid und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid *p*-Toluolsulfinsäure, Äthyl-*p*-tolylsulfoxid und -sulfid und *Hepworth* und *Clapham*⁶⁾ aus Äthylmagnesiumbromid und Benzolsulfonsäurechlorid Äthylphenylsulfon, -sulfoxid und -sulfid. Diese nicht sehr übersichtlichen Angaben werden noch durch die von *Gilman* und *Nelson*⁷⁾ beschriebene Umsetzung des Diphenylcadmiums mit Benzolsulfonsäurechlorid ergänzt, bei der 15 % Diphenylsulfon, 15 % Chlorbenzol und Benzolsulfinsäure entstehen.

Nach unseren Versuchsergebnissen zeigen Umsetzungen von aluminiumorganischen Verbindungen mit aromatischen und aliphatischen Sulfonsäurechloriden unterschied-

¹⁾ V. Mittel.: *H. Reinheckel, K. Haage und R. Gensike*, *Angew. Chem.* **77**, 810 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 785 (1965). IV. Mittel.: *H. Reinheckel und D. Jahnke*, *Chem. Ber.* **99**, 23 (1966).

²⁾ *H. Bertsch und H. Reinheckel*, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **64**, 881 (1962).

³⁾ *R. Truchet*, *Ann. Chimie* (**10**), **16**, 309 (1931).

⁴⁾ *H. Gilman und R. E. Fothergill*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 3501 (1929).

⁵⁾ *E. Wedekind und D. Schenk*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **54B**, 1604 (1921).

⁶⁾ *H. Hepworth und H. W. Clapham*, *J. chem. Soc. [London]* **119**, 1188 (1921).

⁷⁾ *H. Gilman und J. F. Nelson*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 133 (1936).

liche Ergebnisse. Äthylaluminiumsesquichlorid und Benzolsulfonsäurechlorid reagieren im Molverhältnis 1:1 in Methylenchlorid als Lösungsmittel in 96-proz. Ausbeute zu Benzolsulfinsäure und Äthylchlorid. Dabei wird so verfahren, daß das Aluminiumalkyl zum Sulfonsäurechlorid gegeben wird. Die exotherme Reaktion kann durch Kühlung bei Raumtemperatur gehalten werden, gibt aber auch in siedendem Lösungsmittel dasselbe Ergebnis. Bei einer Reaktionstemperatur von -30° sinkt die Ausbeute an Sulfinsäure auf 56%. Bei Umsetzung in Gegenwart von aromatischen Lösungsmitteln entstehen Sulfone, in Benzol beispielsweise in 74-proz. Ausbeute Diphenylsulfon. Hier hat Äthylaluminiumsesquichlorid als starke Lewis-Säure eine Friedel-Crafts-Reaktion am aromatischen Lösungsmittel bewirkt.

Bei Anwendung von zwei Mol Äthylaluminiumsesquichlorid auf ein Mol Benzolsulfonsäurechlorid findet sich nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches neben Äthylchlorid statt Sulfinsäure in 75-proz. Ausbeute Äthylphenylsulfoxid. Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner beliebig, jedoch nicht die Temperatur. Bei 0° können wie beim Molverhältnis 1:1 nur Benzolsulfinsäure und Äthylchlorid isoliert werden. Bleibt jedoch das Reaktionsgemisch nach der Umsetzung bei 0° ohne weitere Kühlung sich selbst überlassen, oder wird es gelinde erwärmt, so tritt spontan eine exotherme Reaktion ein. Nach der Hydrolyse des Ansatzes läßt sich Äthylphenylsulfoxid isolieren. Zweckmäßigerweise wird der eine Reaktionspartner zum anderen in dem Maße getropft, daß das Lösungsmittel am gelinden Sieden bleibt.

Die Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid führt zu den gleichen Ergebnissen. Beim Molverhältnis 1:1 entstehen *p*-Toluolsulfinsäure und Äthylchlorid, im Molverhältnis 2:1 Äthyl-*p*-tolylsulfoxid, Äthylchlorid und als Nebenprodukt geringe Mengen Äthyl-*p*-tolylsulfid.

Triäthylaluminium und *aromatische* Sulfonsäurechloride reagieren analog dem Äthylaluminiumsesquichlorid. Die Ausbeuten bei beiden angewandten Molverhältnissen gleichen einander, jedoch tritt beim Triäthylaluminium, wie schon früher beobachtet¹⁾, nur eine Al—C-Valenz pro Mol in Reaktion. Ein Versuch zur Umsetzung von Triäthylaluminium mit Benzolsulfonsäurechlorid im Molverhältnis 1:2 ergab in 49-proz. Ausbeute Benzolsulfinsäure und 50% des eingesetzten Sulfonsäurechlorids zurück. Aus diesem Grunde ist Äthylaluminiumsesquichlorid dem Triäthylaluminium vorzuziehen, da es eine zumindest doppelt hohe Ausnutzung der Äthylgruppen gestattet. Die Ausbeuten an Äthylchlorid — nicht in allen Fällen bestimmt — liegen bei durchschnittlich 90%, bezogen auf das Sulfonsäurechlorid. In Tab. 1 sind Endprodukte und Ausbeuten bei Anwendung beider Äthylaluminium-Verbindungen gegenübergestellt.

Die Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid und Triäthylaluminium mit *aliphatischen* Sulfonsäurechloriden führt bei Anwendung des Molverhältnisses 1:1 ebenfalls zu den entsprechenden Sulfinsäuren und Äthylchlorid. Hier hat jedoch ein zweites Mol der metallorganischen Verbindung keinen Einfluß mehr auf die Reaktion, es konnten keine Sulfoxide oder andere Reaktionsprodukte isoliert werden (vgl. Tab. 1).

Zum Reaktionsmechanismus ist folgendes zu sagen:

Als Primärschritt findet sowohl im Molverhältnis 1:1 als auch im Molverhältnis 2:1 ein elektrophiler Angriff des Aluminiumalkyls am Sulfonsäurechlorid statt,

Tab. 1. Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid mit Sulfonsäurechloriden in Methylenchlorid

-sulfonsäurechlorid (mMol)	(C ₂ H ₅) ₃ Al (mMol)	Reaktionsprodukt	Ausb. ^{a)} (%)	Sdp./Torr <i>n</i> _D ²⁰	Literaturangaben: Sdp./Torr; <i>n</i> _D ; (Schmp.)
Benzol-65	66	Benzolsulfinsäure ^{b)}	98	Schmp. 70–73°	
40	83	Äthylphenylsulfoxid	81	145–150°/10 (Zers.) 1.5674	
		Äthylphenylsulfid	11	90°/10 1.5555	204°/760 ⁸⁾ ; <i>n</i> _D ²⁵ 1.5662 ⁹⁾
<i>p</i> -Toluol-100	105	<i>p</i> -Toluolsulfinsäure	95	Schmp. 73–75°	
50	105	Äthyl- <i>p</i> -tolylsulfoxid	83	115.8–116.4°/1.2 1.5618	
		Äthyl- <i>p</i> -tolylsulfid	13	96.5–97.5°/9 1.5518	
<i>n</i> -Butan-20	22	<i>n</i> -Butansulfinsäure	99	1.4615	
30	61	<i>n</i> -Butansulfinsäure	98		
<i>n</i> -Octan-22	23	<i>n</i> -Octansulfinsäure	93	Schmp. 5–8° 1.4632	
24	50	<i>n</i> -Octansulfinsäure	98	Schmp. 6–8° 1.4637	
	(C ₂ H ₅) _{1.5} AlCl _{1.5} (mMol)				
Benzol-100	105	Benzolsulfinsäure <i>c, d)</i>	96	Schmp. 70–72°	(83–84°) ¹⁰⁾
100	202	Äthylphenylsulfoxid	75	81.5–82°/0.025 1.5663	146°/136 ⁶⁾
<i>p</i> -Toluol-105	109	<i>p</i> -Toluolsulfinsäure	95	Schmp. 70–73°	(84°) ¹¹⁾
100	202	Äthyl- <i>p</i> -tolylsulfoxid	76	90.5–91.5°/0.02 1.5620	123–126°/1.5 ¹²⁾
		Äthyl- <i>p</i> -tolylsulfid	20	81.5–82°/5 1.5514	91–93°/8; <i>n</i> _D ²⁵ 1.5558 ¹³⁾

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Sulfonsäurechlorid. Äthylchlorid entstand durchschnittlich zu 90%, bez. auf das Sulfonsäurechlorid, doch wurde dessen Ausb. nicht in allen Fällen bestimmt.

b) Im Molverhältnis Triäthylaluminium: Benzolsulfonsäurechlorid = 1:2 entstehen 49% Benzolsulfinsäure.

c) In Benzol als Lösungsmittel wurde ausschließlich Diphenylsulfon isoliert (Schmp. 128.5–129.5°; aus Hexan Nadeln, aus wäbr. Äthanol rhombische Blätter; Ausb. 74%; Lit.¹⁴⁾; Schmp. 128°).

d) Ammoniumsalz Schmp. ~150°; aus Äther/Äthanol Plättchen; mit Eisen(III)-chlorid in Wasser orangefarbener Niederschlag.

8) O. Stadler, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2078 (1884).

9) F. Taboury, Ann. Chimique et Physique [8] **15**, 60 (1908).

10) R. Otto, J. prakt. Chem. [2] **30**, 177 (1884).

11) E. Knoevenagel und J. Kenner, Ber. deutsch. chem. Ges. **41**, 3318 (1908).

12) K. K. Andersen, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 93.

13) R. Adams und A. Ferretti, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4927 (1959).

14) H. Hepworth, J. chem. Soc. [London] **119**, 1255 (1921).

Tab. 1. (Fortsetzung)

-sulfonsäurechlorid (mMol)	(C ₂ H ₅) _{1.5} AlCl _{1.5} (mMol)	Reaktionsprodukt	Ausb. ^{a)} (%)	Sdp./Torr n _D ²⁰	Literaturangaben Sdp./Torr; n _D ; (Schmp.)
n-Butan-100	105	n-Butan-sulfinsäure	98	>70° (Zers.) ^{e)} 1.4620	
96	202	n-Butan-sulfinsäure	94	1.4620	
n-Octan-46	48	n-Octan-sulfinsäure	95	>80° (Zers.) Schmp. 5–8° 1.4661	
22	45	n-Octan-sulfinsäure ^{f)}	95		

e) Bei dem Versuch einer Destillation unter Zersetzung entsteht Di-n-butyldisulfid (Sdp._{0.15} 63.5–64°; n_D²⁰ 1.4920; Lit.¹⁵⁾; Sdp.₇₆₀ 226°; n_D²⁰ 1.4926).

f) Isoliert als Hydroxy-aluminium-bis-octansulfinat (C₈H₁₇O₂S)₂AlOH·H₂O; ab 160° Erweichung, bei 210° glasig.

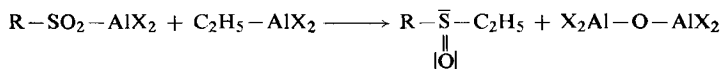
wobei das Chlor in einem synchronen Prozeß unter Zurücklassung des Elektronenpaares am Schwefel das Sulfonsäurechlorid verläßt. Das Sulfonsäurechlorid wird dabei zum Aluminiumsalz der entsprechenden Sulfinsäure reduziert, Oxydationsprodukt ist in jedem Falle Äthylchlorid.



R = Alkyl, Aryl

X = C₂H₅, Cl

In der aromatischen Reihe werden die Aluminiumsulfinate durch das zweite Aluminiumalkyl am Schwefel alkyliert. Für diesen Schritt scheint uns die Elektronendichte am Schwefelatom ausschlaggebend zu sein. Nur durch den aromatischen Rest wird der Schwefel so weit positiviert, daß eine Alkylierung eintritt. Die exotherme Reaktion muß jedoch durch Erwärmen eingeleitet werden.



R = Aryl

X = C₂H₅, Cl

Herrn Dr. F. Falk möchten wir für die unter seiner Leitung ausgeführten Mikroanalysen danken.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid mit Sulfonsäurechloriden

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter werden unter Reinstickstoff und Rühren bei Raumtemperatur unverd. Triäthylaluminium bzw. Äthylaluminiumsesquichlorid im Molverhältnis 1:1 oder 2:1 zum Sulfonsäurechlorid in etwa dem doppelten Vol. Methylenchlorid getropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch.

¹⁵⁾ R. E. Stutz und R. L. Shriner, J. Amer. chem. Soc. 55, 1243 (1933).

Es wird durch das Zutropfen des Aluminiumalkyls am Sieden gehalten und unter Rühren anschließend noch 1–2 Stdn. gekocht. Das farblose bis gelbe, klare Reaktionsgemisch wird abgekühlt, mit Äther verdünnt (Vorsicht bei Äthylaluminiumsesquichlorid 2:1, da Ätheratbildung) und mit Wasser vorsichtig zersetzt. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wird die wäßr. Phase noch 3mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet, anschließend wird der Äther abgedampft.

Die Aufarbeitung des fast reinen Rückstandes geschieht bei Festkörpern (aromatische Sulfinsäuren) durch Umkristallisation, bei Flüssigkeiten (Sulfoxide) durch Fraktionierung. Die aliphatischen Sulfinsäuren werden nach dem Verdampfen des Äthers filtriert, 5 Min. auf 60–70°/0.5 Torr erwärmt und anschließend erneut filtriert. Das Äthylchlorid kann während der Reaktion und bei der Zersetzung in einer Kühlfalle bei –70° aufgefangen werden.

Spezielle Mengenangaben der eingesetzten Verbindungen sowie Reaktionsprodukte, Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Analysendaten der dargestellten Verbindungen

	Summenformel (Mol.-Gew.)		C	H	S	N
Ammoniumbenzolsulfinat	NH ₄ C ₆ H ₅ O ₂ S (159.2)	Ber.	45.26	5.70		8.80
		Gef.	45.20	5.55		8.63
<i>p</i> -Toluolsulfinsäure	C ₇ H ₈ O ₂ S (156.2)	Ber.	53.82	5.16		
		Gef.	55.15	5.47		
<i>n</i> -Octansulfinsäure	C ₈ H ₁₈ O ₂ S (178.3)	Ber.	53.89	10.17		
		Gef.	55.21	10.68		
Hydroxy-aluminium-bis-octansulfinat	AlC ₁₆ H ₃₇ O ₆ S ₂ (416.6)	Ber.	46.12	8.95	15.40	
		Gef.	46.45	8.78	15.12	
<i>n</i> -Butansulfinsäure	C ₄ H ₁₀ O ₂ S (122.2)	Ber.	39.32	8.25	26.24	
		Gef.	39.20	8.06	24.99	
Di- <i>n</i> -butyl-disulfid	C ₈ H ₁₈ S ₂ (178.4)	Ber.	53.87	10.17	35.96	
		Gef.	53.96	10.39	33.30	
Äthylphenylsulfoxid	C ₈ H ₁₀ OS (154.2)	Ber.	62.30	6.54	20.79	
		Gef.	62.02	6.85	20.70	
Äthyl- <i>p</i> -tolylsulfoxid	C ₉ H ₁₂ OS (168.3)	Ber.	64.24	7.19	19.06	
		Gef.	64.14	7.50	19.07	
Äthylphenylsulfid	C ₈ H ₁₀ S (138.2)	Ber.	69.50	7.29		
		Gef.	69.42	6.98		
Äthyl- <i>p</i> -tolylsulfid	C ₉ H ₁₂ S (152.3)	Ber.	70.99	7.95		
		Gef.	70.72	7.91		

[540/65]