

Leopold Horner und Rolf-Jürgen Singer

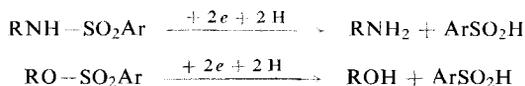
Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 16<sup>1)</sup>

## Notiz über den sterischen Verlauf der reduktiven Spaltung von aromatischen Sulfonsäureestern an der Quecksilberkathode

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. April 1968)

Wie wir bereits früher gezeigt haben, werden aromatische Sulfonamide und aromatische Sulfonsäureester an der Quecksilberkathode in hohen Ausbeuten in Amine bzw. Alkohole und die korrespondierenden Sulfinsäuren gespalten<sup>2)</sup>.



Bei den Sulfonamiden optisch aktiver Aminosäuren wird der Sulfonsäurerest unter Erhaltung der Konfiguration von der Aminogruppe abgelöst<sup>2)</sup>. Die Konfiguration bleibt auch bei der kathodischen Spaltung optisch aktiver Aminosäuren mit aromatischen Carbonsäuren als Schutzgruppen erhalten<sup>2)</sup>.

Im Gegensatz zu den konventionellen Methoden der Spaltung aromatischer Sulfonsäureester (z. B. Solvolysen<sup>3)</sup>, Hydrogenolysen mit Raney-Nickel<sup>4)</sup>, Lithiumaluminiumhydrid<sup>5)</sup> oder Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>6)</sup>), die immer von Nebenreaktionen begleitet sind, verläuft die kathodische Spaltung streng unter Konfigurationserhaltung. Das elektrochemische Verfahren ergänzt also die solvolytischen Verfahren, bei denen Racemisierung oder Umkehr eintritt. Über einige repräsentative Beispiele orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Reduktive Spaltung von *p*-Toluolsulfonsäureestern an der Quecksilberkathode

Tosylester von	% Ausb. an Alkohol	A		B	
		$[\alpha]_{546}^{21}$	$[\alpha]_{578}^{21}$	$[\alpha]_{546}^{21}$	$[\alpha]_{578}^{21}$
<i>l</i> -Menthol	73	-57.9	-51.2	-57.2	-50.7
<i>l</i> -Borneol (opt. angereichert)	95	-33.3	-29.2	-33.9	-29.5
Cholesterin	95	-45.7	-40.0	-45.3	-39.6

<sup>1)</sup> Als 15. Mitteil. soll gelten: L. Horner und J. Haupe, Phosphororganische Verbindungen, **57**, Chem. Ber. **101**, 2903 (1968).

<sup>2)</sup> L. Horner und H. Neumann, Chem. Ber. **98**, 3462 (1965).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. die Alkoholyse von *p*-Toluolsulfonsäure-cyclohexylester, W. Hüchel und H. D. Sauerland, Liebigs Ann. Chem. **592**, 190 (1955).

<sup>4)</sup> G. W. Kenner und M. A. Murray, J. chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. Issue No 1, S. 178.

<sup>5)</sup> H. Schmid und P. Karrer, Helv. chim. Acta **32**, 1371 (1949).

<sup>6)</sup> D. B. Denney und B. Goldstein, J. org. Chemistry **21**, 479 (1956).

In Spalte A sind die Drehwerte des Alkohols vor der Veresterung und in Spalte B die Drehwerte nach der kathodischen Spaltung angegeben. Man erkennt, daß die Drehwerte der eingesetzten und zurückgewonnenen Alkohole praktisch gleich sind.

Auch aus diesem Spaltungsverlauf darf der Schluß gezogen werden, daß die Elektronen im Bereich der  $\text{ArSO}_2$ -Gruppe eintreten (über die O-Atome der  $\text{SO}_2$ -Gruppe?). Die C—O-Bindung wird hierbei nicht angetastet.

Das Tetramethylammonium-Ion spielt beim Elektronenübergang die Rolle des Leitsalzes. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß in der Grenzschicht Quecksilber/Substratlösung die Elektronen im Wirkungsbereich des quartären Ammonium-Ions „solvatisiert“ sind<sup>7)</sup>.

Die Halbstufenpotentiale sind erwartungsgemäß nur geringfügig von der Natur des aliphatischen Restes abhängig, wie Tab. 2 zeigt.

Tab. 2. Halbstufenpotentiale einiger Tosylester

Tosylester von	$-E_{1/2}$ (V) (gSE)
Isopropylalkohol	1.96
Butanol-(2)	1.98
Methylbenzylcarbinol	1.96
<i>l</i> -Menthol	1.95
<i>l</i> -Borneol	1.99
Cholesterin	1.95

In der XIII. Mitteilung<sup>2)</sup> dieser Reihe haben wir auch über die reduktive Spaltung der Benzoesäureester von Methanol, Äthanol und Benzylalkohol berichtet. Hierbei wird der Benzoylrest zu Benzylalkohol reduziert, allerdings nicht in den dort angegebenen hohen Ausbeuten, sondern nur zu 8—10%.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung unserer Untersuchung und für die Gewährung eines Stipendiums (R.-J. Singer).

## Beschreibung der Versuche

Die *p*-Toluolsulfonsäureester werden nach literaturbekannten Verfahren dargestellt: Methylbenzylcarbinol-*p*-tosylat<sup>8)</sup>, *p*-Toluolsulfonsäure-*l*-menthylester<sup>9)</sup>, *p*-Toluolsulfonsäure-*l*-bornylester<sup>10)</sup>, Cholesteryl-(3)-*p*-tosylat<sup>11)</sup>.

### Kathodische Spaltung

**Allgemeine Vorschrift:** Lösungen von je 20 mMol Tosylester und 40 mMol Tetramethylammoniumchlorid in 40 ccm Äthanol werden unter Eiskühlung und gutem Rühren (Innentemperatur 8—10°) bis zur völligen Beendigung der Wasserstoffaufnahme elektrolysiert. Es werden bei 15—18 V und 0.5—0.75 A jeweils 20 mMol Wasserstoff aufgenommen. Die abgespaltene *p*-Toluolsulfonsäure hält den Katholyt während der gesamten Reaktion neutral bis schwach sauer.

Nach beendeter Reaktion wird die Hälfte des Lösungsmittels über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt. Der gebildete Alkohol scheidet sich dann ab und wird durch Umkristallisieren oder Destillation gereinigt.

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu: U. Schindewolf, Bildungsreaktion und Eigenschaften solvatisierter Elektronen, *Angew. Chem.* **80**, 165 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 190 (1968).

<sup>8)</sup> H. Phillips, *J. chem. Soc. [London]* **123**, 44 (1923).

<sup>9)</sup> W. Hückel, *Liebigs Ann. Chem.* **533**, 30 (1937).

<sup>10)</sup> W. Hückel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **77B**, 805 (1944).

<sup>11)</sup> E. S. Wallis und E. Fernholz, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 139 (1937).

*Aufarbeitung der Reaktionslösungen:* Methylbenzylcarbinol wird in Äther aufgenommen und fraktioniert destilliert. Sdp.<sub>30</sub> 118–120°;  $n_D^{20}$  1.5188 (Lit.<sup>12</sup>): 1.5190; Ausb. 85%.

*l-Menthol* wird analog isoliert, Sdp.<sub>14</sub> 120–122°; Schmp. 42–43°; Ausb. 73%.

*l-Borneol* kristallisiert bei Zugabe von Wasser direkt aus. Schmp. und Misch-Schmp. 203°; Ausb. 95%.

*Cholesterin* verhält sich wie *l-Menthol*. Schmp. und Misch-Schmp. 147°; Ausb. 95%.

*Bestimmung der Halbstufenpotentiale*

Die Messungen werden an einem Polarograph „Methrom-Polarecord E 261“ ausgeführt, der mit einem iR-Kompensator E 446 ausgerüstet ist. Es werden Äthanol als Lösungsmittel, Tetramethylammoniumchlorid als Leitsalz (0.1 Mol/l) bei einer Substratkonzentration von  $10^{-3}$  Mol/l angewandt.

<sup>12</sup> R. J. Pickhard und J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] **105**, 1115 (1915).