

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 59<sup>1</sup> SELEKTIVITÄTSSTUDIEN AM BEISPIEL DER REDUKTIVEN SPALTUNG VON METHYL-DIPHENYLSULFONIUMPERCHLORAT

Elizabeth A. H. Hall<sup>a</sup>; Leopold Horner<sup>a</sup>

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

**To cite this Article** Hall, Elizabeth A. H. and Horner, Leopold(1981) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 59<sup>1</sup> SELEKTIVITÄTSSTUDIEN AM BEISPIEL DER REDUKTIVEN SPALTUNG VON METHYL-DIPHENYLSULFONIUMPERCHLORAT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 9: 3, 273 — 278

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108078250

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078250>

## 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 59<sup>1</sup> SELEKTIVITÄTSSTUDIEN AM BEISPIEL DER REDUKTIVEN SPALTUNG VON METHYL-DIPHENYLSUL- FONIUMPERCHLORAT

ELIZABETH A. H. HALL und LEOPOLD HORNER†

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

(Received April 14, 1980)

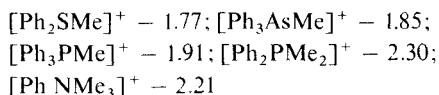
Bei der elektroreduktiven Spaltung von Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Diphenylsulfid und Methyl-phenyl-sulfid in wechselnden Mengen. Der Einfluss des Potentials (V vs. SCE), der Temperatur, des Lösungsmittels, des Protonendonators und des Elektrodenmaterials auf das Produktverhältnis der beiden Thioether wird untersucht und mit dem Ergebnis der reduktiven Spaltung mit Natriumamalgam, mit dem Benzonitrilradikal anion und mit dem Boranatanion verglichen.

Ein Reaktionsmechanismus wird unter Einbeziehung energetischer Bindungsparameter vorgestellt, der mit den präparativen Befunden in guter Übereinstimmung steht.

In the electroreductive cleavage of methyl diphenyl sulfoniumperchlorate, the proportions of diphenyl- and phenyl-methyl sulphide produced is dependent on the reaction conditions. The influence of potential (V vs SCE), temperature, solvent, proton donor and electrode material on the product ratio of both the thioethers was investigated and compared with the reductive cleavage with sodium amalgam, benzonitrile radical anion and borohydride.

A reaction mechanism, which includes consideration of bonding energy parameters, and which is consistent with the preparative results is proposed.

Seit 1961 beschäftigen wir uns mit der elektroreduktiven Spaltung von Oniumsalzen. Einen Überblick über den Stand der Forschung bis 1979 vermittelt die 2. Auflage des von M. M. Baizer und H. Lund herausgegebenen Werkes "Organic Electrochemistry."<sup>2</sup> Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit den Möglichkeiten der reduktiven Spaltung von Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat, einer Verbindung, die wir stellvertretend für die große Klasse der Alkyl-arylsulfoniumsalze genauer studiert haben. Arylsulfoniumsalze haben ähnlich wie Arylarsoniumsalze im Vergleich mit Arylphosphoniumsalzen und Arylammoniumsalzen den Vorteil, daß sie bei relativ positiven Potentialen (V vs SCE) gespalten werden:

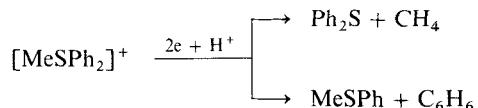


Infolgedessen können Sulfonium- und Arsoniumsalze auch an Elektroden mit geringer Überspannung z.B. Cadmium und Kohle kathodisch gespalten werden, während Phosphonium- und Ammoniumsalze im präparativen Maßstab nur

an Quecksilber- und Bleikathoden mit hohen Stromausbeuten elektroreduktiv zu dreibindigen Verbindungen abgebaut werden können: An Graphit- und Platinelektroden sind die Produktausbeuten schlecht. Die relativ positiven Spaltungs-potentiale sind auch dafür verantwortlich zu machen, daß wohl  $[\text{Ph}_2\text{SMe}]^+$  und  $[\text{Ph}_3\text{AsMe}]^+$  mit Natriumamalgam (-2.07 V gegen SCE),  $\text{NaBH}_4$  (-2.06 V gegen SCE) und dem Benzonitrilradikal anion (-2.42 gegen SCE) reduktiv gespalten werden—nicht jedoch die entsprechenden Arylphosphonium- und Ammoniumsalze. Über die gleichzeitig durchgeföhrten cyclovoltammetrischen Untersuchungen, deren Ergebnis eine wesentliche Stütze für den vorgestellten Reaktionsmechanismus ist, wird an anderer Stelle berichtet.

## Die kathodische Spaltung

Bei der kathodischen Spaltung von  $[\text{MeSPh}_2]^+$  ist mit der Bildung von Diphenylsulfid und Methyl-phenylsulfid zu rechnen:



† Werner Kern in Dankbarkeit für eine langjährig bewährte Kollegialität zum 75. Geburstag gewidmet.

### 1. Der Einfluß des Potentials

Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat als Modellverbindung wurde unter Standardbedingungen kathodisch bei unterschiedlichen Potentialen gespalten (Tabelle I).

TABELLE I

Potentialabhängigkeit der Ausbeuten an Thioethern bei der kathodischen Spaltung von 2.5 mmol  $[\text{MeSPh}_2]\text{ClO}_4$  an Quecksilber in 65 ml Acetonitril in Gegenwart von 5 mmol Essigäure und 7.5 mmol tetrabutylammoniumbromid (TBAB) bei 20°C

Potential V(gegen SCE)	Relative $\text{Ph}_2\text{S}$	Ausbeuten % MeSPh
-1.4	100	0
-1.5	100	0
-1.6	99	1
-1.7	99	1
-1.8	97	3
-2.0	90	10
-2.1	76	24
-2.15	80	20
-2.2	98	2
-2.3	90	10
-2.4	75	25
-2.5	93	7

Tabelle I zeigt, daß bei positiven Potentialen (-1.4 bis -1.8 V) die reduktive Ablösung der Methylgruppe überwiegt, daß aber bei negativeren Potentialen (-2.0 bis -2.5 V), wenn auch weniger gut reproduzierbar, im Bereich des Reduktion-

speaks im CV<sup>3</sup> auch die Phenylgruppe abgelöst wird. Der Einfluß des Potentials auf die Produktverteilung ist in Acetonitril als Lösungsmittel weniger stark ausgeprägt als in Methanol (siehe das Kapitel über die Amalgamreduktion).

### Der Einfluß der Temperatur auf das Produktverhältnis der Thioether

Unter Standardbedingungen wurde die kathodische Spaltung bei 0°C, 20°C und 60°C durchgeführt. Über das Ergebnis orientiert Tabelle II.

Tabelle II zeigt, daß bei 70°C selbst bei sehr negativen Potentialen ausschließlich die Methylgruppe abgespalten wird. Bei 60°C und den gleichen Potentialen nimmt jedoch der Anteil an Methylphenylsulfid, d.h. die reduktive Abspaltung einer Phenylgruppe, überraschend stark zu. Diese hohe Temperaturabhängigkeit muß auch bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus berücksichtigt und verständlich gemacht werden.

### Einfluß des Protonendonators auf das Produktverhältnis

Um festzustellen, ob die Art des Elektronendonators den Spaltungsverlauf beeinflußt, haben wir Methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat in Gegenwart einer Reihe von Säuren in Acetonitril kathodisch gespalten. Das Ergebnis zeigt Tabelle III.

Tabelle III lehrt, daß die Art des Protonendonators auf die Spaltungsselektivität nur einen geringen

TABELLE II

Prozentuale Ausbeuten an Thioethern bei der kathodischen Spaltung von methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat (2.5 mmol) an Quecksilber in 75 ml Methanol und 7.5 mmol TBABr in Abhängigkeit von Potential und Temperatur

Potential V(gegen SCE)	0°C		20°C		60°C	
	$\text{Ph}_2\text{S}$	MeSPh	$\text{Ph}_2\text{S}$	MeSPh	$\text{Ph}_2\text{S}$	MeSPh
1.4			98	2		
1.5	85	15			100	0
1.6	83	17	95	5	100	0
1.64			93	7		
1.7	78	22	93	7	100	0
1.8	67	33	71	29	100	0
1.85	55	45	76	24		
1.9	76	24	65	35	100	0
1.95	74	26	71	29		
2.0	61	39	88	12		
2.1	70	30	67	33		
2.2			68	32		
2.3	69	31	66	34	100	0
2.4			55	45		

TABELLE III

Kathodische Spaltung von 2,5 mmol methyldiphenyl-sulfoniumperchlorat an Quecksilber in 75 ml Acetonitril (Methanol) in Gegenwart von je 5 mmol der angegebenen Carbonsäuren und 7,5 mmol TBAB beim Potential  $-1.64$  V (vs SCE) und bei  $20^\circ\text{C}$ . (Die in Klammern stehenden Werte beziehen sich auf Methanol als Lösungsmittel.)

Protonendonator	Exp. ausbeuten %		Relative ausbeuten %	
	Ph <sub>2</sub> S	MeSPh	Ph <sub>2</sub> S	MeSPh
PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	95	0.5	99	1
PhOH	90	10	90	10
	(85)	(13)	(86)	(14)
PhCO <sub>2</sub> H	80	9	90	10
Ph—C≡C—CO <sub>2</sub> H	88	3	97	3
o-Phthalsäure	100	0	100	0
	(79)	(14)	(85)	(15)
H <sub>2</sub> O (20 %)	63	22	74	26
	(65)	(23)	(74)	(26)
H <sub>2</sub> O (50 %)	59	23	72	28
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	96	10	90	10
	(80)	(10)	(88)	(bei $-2.0\text{V}$ ) (12)

TABELLE IV

Potentialabhängigkeit der prozentualen Ausbeuten an Ph<sub>2</sub>S und MeSPh bei der kathodischen Spaltung von Methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat in 75 ml Methanol unter Mitwirkung von 7,5 mmol TBAB bei  $20^\circ\text{C}$  an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien.

Potential - V (gegen SCE)	Quecksilber		Prozentuale ausbeuten		Kohle	
	Ph <sub>2</sub> S	MeSPh	Ph <sub>2</sub> S	MeSPh	Ph <sub>2</sub> S	MeSPh
1.4	98	2				
1.5			100	0		
1.6	95	5			97	3
1.64	93	7				
1.7	93	7	86	14		
1.8	71	29	84	16	93	7
1.85	76	24				
1.9	65	35	86	14		
1.95	71	29				
2.0	88	12			92	8
2.1	67	33	70	30		
2.2	68	32			86	14
2.3	66	34	68	32		
2.4	55	45				

Einfluß ausübt. Größere Unterschiede im Spaltungsverlauf treten nur in Methanol (Werte in Klammern) und in Acetonitril/Wasser auf.

#### Die Spaltung von Methyl-diphenylsulfonium-perchlorat an einer Cadmium- bzw. Kohlekathode

In Tabelle IV sind die an einer Cadmium- bzw. Kohlekathode (und zum Vergleich auch an der

Quecksilberkathode) beobachteten Spaltungsselektivitäten in Abhängigkeit vom Potential angegeben.

Der Übersichtlichkeit halber werden die Werte der Tabelle IV über die Selektivitätsabhängigkeit der kathodischen Spaltung von Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat vom Potential und der Art des Elektrodenmaterials nochmals graphisch dargestellt, (Abbildung 1).

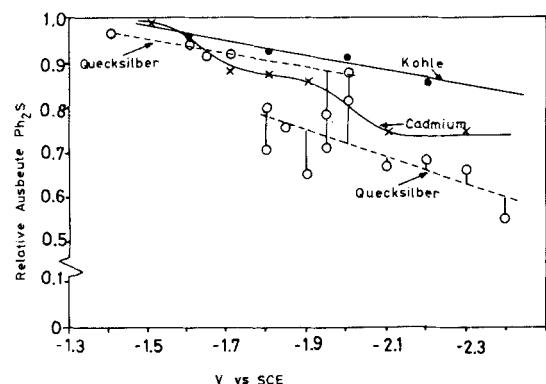


ABBILDUNG 1 Potentialabhängigkeit der ausbeute an  $\text{Ph}_2\text{S}$  bei der elektroreduktion von  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol  $[\text{MeSPh}_2]\text{ClO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  in methanol an einer quecksilber-cadmium- und kohleelektrode (relative ausbeute  $\text{Ph}_2\text{S} = \text{Ph}_2(\text{PhS}_2 + \text{MeSPh})$ ).

Aus Abbildung 1 geht hervor, daß nur an der Kohleelektrode eine annähernd lineare Abhängigkeit der Abspaltung einer Phenylgruppe aus Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat besteht (ca. 2% pro 100 mV bei  $20^\circ\text{C}$ ).

An der Cadmiumelektrode wird nur im Bereich von  $-1.4$  bis  $-1.5$  die selektive Abspaltung einer Methylgruppe beobachtet. Bei negativeren Potentialen schwankt die Selektivität um Werte von 80 bis 70 %. An Quecksilber als Kathode sind in Methanol zwei annähernd lineare Bereiche zwischen Potential und Selektivität zu erkennen: bei  $-1.4$  bis  $-1.6$  V (SCE) und zwischen  $-2.1$  bis  $-2.4$  V (SCE). In dem Zwischenbereich von  $-1.6$  bis  $-2.0$  V (SCE), d.h. im Potentialbereich der "inverted peaks"<sup>3</sup> treten große Schwankungen verbunden mit einer geringen Reproduzierbarkeit auf. In diesem Potentialintervall ist offenbar die durch Amalgambildung bedingte katalysierte Elektronenübertragung auf nicht adsorbiertes Sul-

foniumsalz gestört. (Siehe Reaktionsmechanismus). Bei negativeren Potentialen wird der schnelle Übergang von zwei Elektronen auf das Sulfoniumsalz bestimmt (e e C-Mechanismus), der die Abspaltung einer Phenylgruppe und damit auch die Bildung von Methylphenylsulfid zur Folge hat.

Auch in Acetonitril treten bei Werten negativer als das Potential der "inverted peaks" nicht reproduzierbare Schwankungen von ca. 20 % in der prozentualen Ausbeute von Diphenylsulfid auf, die bei Annahme der Richtigkeit des durch cyclische Voltammetrie abgestützten Reaktionsmechanismus<sup>3</sup> auf die Konkurrenz einerseits des durch Amalgambildung ausgelösten katalytischen Prozesses (Abspaltung der Methylgruppe) und andererseits der durch einen schrittweisen Zweielektronenübergang begünstigten Abspaltung einer Phenylgruppe zurückgeführt werden kann.

#### *Der reduktive Abbau von Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat an Natriumamalgam*

Im Gegensatz zu den quartären Phosphoniumsalzen werden Alkyl-arylsulfoniumsalze potentialbedingt zu Thiothern abgebaut. Bei präparativer Zielsetzung empfiehlt es sich, die Quecksilberoberfläche stets durch Rühren zu erneuern, um störende Folgereaktionen, die auf eine mangelnde Zufuhr an Elektronen aus dem Amalgam-Innenraum zurückzuführen, zu unterdrücken.

Die unter Rührbedingungen erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle V.

Tabelle V zeigt, daß eine ausreichende Reaktionsdauer und Rühraktivität vorausgesetzt weder der Prozentanteile des Natriums in Quecksilber noch die Größe der Oberfläche einen bemerkenswerten Einfluß auf die prozentuale Zusammensetzung der Thioether ausübt. Über die Resultate, die

TABELLE V

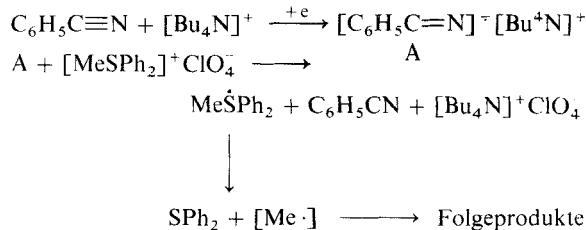
Ergebnis der reduktiven Spaltung von 1 mmol methyl-diphenylsulfoniumperchlorat in 10 ml methanol durch 80 bis 90 g Natriumamalgam unterschiedlicher Konzentration bei  $25^\circ\text{C}$  in einem gerührten System nach 24 h.

Natrium im quecksilber %	Oberfläche amalgam $\text{cm}^2$	Umsatz %	Prozentuale ausbeute $\text{Ph}_2\text{S}$	Prozentuale ausbeute $\text{MeSPh}$
0.5	6.6	85	13	87
0.5	11.3	83	17	83
0.5	14.2	89	11	89
0.75	14.2	84	11	89
1.0	14.2	87	11	89
0.2	14.2	75	16	84

mit anderen Legierungen erhalten wurden, wird später berichtet.

*Der reduktive Abbau von Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat mit dem Benzonitrilradikal anion*

Die selektive Ablösung der Methylgruppe aus Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat gelingt auch im Homogensystem mit dem elektrochemisch erzeugten Radikal anion des Benzonitrils. Versuche bei  $-25^\circ\text{C}$ ,  $-4^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  ergeben in allen Fällen eine 100%ige Abspaltung der Methylgruppe, d.h. eine 100%ige Ausbeute an Diphenylsulfid.

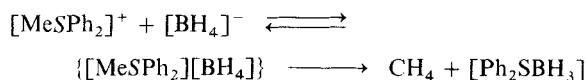


Dimethyl-diphenylphosphoniumbromid, das erst bei negativeren Potentialen gespalten wird, ist unter den gleichen Bedingungen stabil.

*Der hydrierende Abbau von Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat mit Natriumborhydrid*

Aus Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat wird mit Natriumborhydrid und Tetrabutylammoniumborhydrid im Temperaturbereich von  $-4^\circ\text{C}$  bis  $+60^\circ\text{C}$  in Methanol, Acetonitril und Methylenchlorid ausschließlich die Methylgruppe abgespalten. Über die erhaltenen Resultate orientiert Tabelle VI.

Als Reaktionsmechanismus sei mit einigem Vorbehalt folgender Redoxprozess vorgeschlagen:

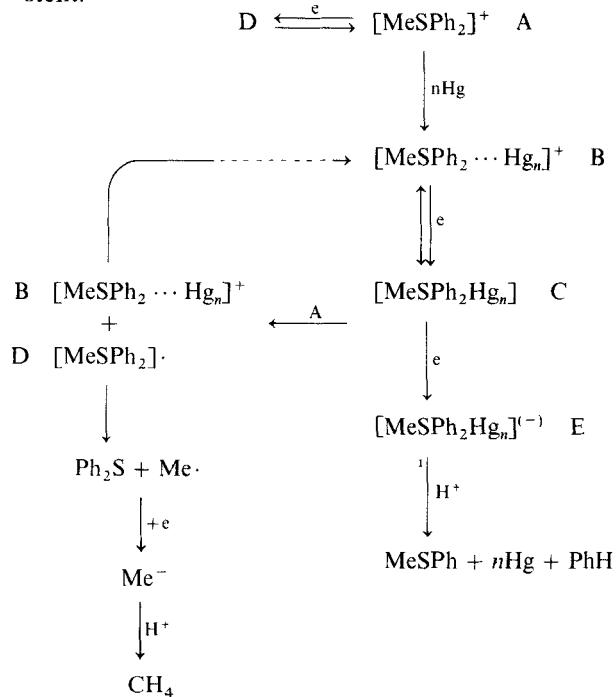


Aus Gründen der Potentiallage (V vs SCE) ist das Dimethyldiphenylphosphoniumkation ( $-2.30\text{ V}$ ) gegenüber  $[\text{BH}_4]^-$  stabil; Methyl-triphenylarsiniumbromid ( $-1.85\text{ V}$ ) wird jedoch unter diesen Bedingungen quantitative zu Triphenylarsin abgebaut.

*Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus*

Gestützt auf zahlreiche cyclovoltammetrische Messungen<sup>3</sup> unter vielfältiger Variation der Reaktions-

bedingungen stellen wir folgenden Reaktionsmechanismus zur Diskussion, der mit allen präparativen Ergebnissen in voller Übereinstimmung steht.



Grundlage des vorgestellten Reaktionsmechanismus ist die Berücksichtigung folgender literaturbekannter Energieparameter:

Die Dissoziationsenergien von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  zu  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  betragen 104, 98 und 112 kcal/mol<sup>4</sup>. Die Ablösung eines Protons aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  zeigt den umgekehrten Trend:<sup>5</sup>  $p\text{Ka}$   $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$  und  $\text{C}_6\text{H}_5^- = 40$ , 42 und 37.

Für die im Reaktionsmechanismus auftretenden Fragmente bedeutet dies: Methylradikale lösen sich energetisch bedingt leichter aus einem Fragment D ab als das Phenylradikal. (Nicht dagegen aus dem Amalgam C). Umgekehrt ist die Austrittsbeteiligung eines Phenylanions aus einem anionischen Zwischenprodukt, z.B. E, größer als die Ablösung der Methylgruppe als Anion.

Für die Katalyse des Elektronenübertragungsprozesses:  $\text{C} + \text{A} \rightarrow \text{B} + \text{D}$  und der anschließenden Homolyse von freiem D sprechen cyclovoltammetrische Argumente.<sup>3</sup> Hierbei entspricht der Übergang  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  einer Adsorption, die Umwandlung  $\text{B} \rightarrow \text{C}$  der Amalgambildung, die Überführung von C durch A in B + D einer Elektronenübertragung, deren Ergebnis die Rückbildung des

TABELLE VI

Spaltung von 1,25 mmol methyl-diphenyl-sulfoniumperchlorat in je 10 ml methanol oder acetonitril durch natrium- bzw. Tetrabutylammoniumborhydrid in abhängigkeit von der temperatur.

$[BH_4]^-$ mmol	Lösungsmittel	$-4^\circ C$ $Ph_2S$	$0^\circ C$ $MeSPh$	$20^\circ C$ $Ph_2S$	$60^\circ C$ $MeSPh$
Na <sup>+</sup> (1,5)	Methanol		97	3	97
Na <sup>+</sup> (5)	Methanol		97	3	97
$[NBu_4]^+$ (1,5)	Methanol	99	1	99	1
$[NBu_4]^+$ (1,5)	Acetonitril	92	8	91	9
$[NBu_4]^+$ (5)	Methanol	100	0	100	0
$[NBu_4]^+$ (5)	Acetonitril	90	10	91	9

Adsorpts B und die Freisetzung von nicht adsorbiertem D ist, das sich noch in der Doppelschicht homolytisch zersetzt.

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung unserer Versuche auf dem Gebiet der Elektrochemie. Der Hoechst AG, BASF AG, Bayer AG und der Degussa sei für Chemikalienspenden gedankt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Eingesetzte Lösungsmittel und Verbindungen: pa. Acetonitril -Merck, Methanol und Benzonitril wurden destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) Fluka, Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat.<sup>6</sup> Die Elektrolysezelle wurde bereits beschrieben.<sup>7</sup>

#### Kathodische Spaltung an Quecksilber

Eine Lösung von 2,5 mmol Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat und 7,5 mmol TBAB in 75 ml Methanol bzw. Acetonitril wird bei konstantem Potential (vs SCE) unter Rühren an einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Der Anolyt besteht aus einer 0,1 molaren Lösung von TBAB in Methanol bzw. Acetonitril. Kathoden- und Anodenraum werden durch eine Kationenaustauschermembran getrennt.

Aufarbeitung: Zum Katholyten werden 10 ml Toluol und soviel Wasser zugegeben, daß sich zwei Phasen ausbilden. Die wäfige Phase wird mit weiterem Toluol und die vereinigten Toluolauszüge wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Toluollösung wird mit einer Säule 25% PEG 20 000 mit Chromosorb P gaschromatographiert.

#### Reduktion mit Natriumm amalgam

1 mmol Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat, gelöst in 10 ml Methanol, wird durch Zugabe von 80 bis 90 g Natriumm amalgam (0,2-bis 1,0%) unter Stickstoff reduktiv gespalten. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt.

#### Reduktive Spaltung mit dem Radikal anion des Benzonitrils

Eine 0,1 molare Lösung von TBAB in 15 ml Benzonitril wird mit einer Stromstärke von 50 mA und einer Strommenge von  $3 \cdot 10^{-3}$  bis  $4,5 \cdot 10^{-3}$  Faraday elektrolysiert. Die Konzentration des Radikal anions wird jodometrisch ermittelt. Die Stromausbeute ist quantitativ. Zur Lösung des Radikal anions werden 1 bis 1,5 mmol Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat gegeben, und Art und Menge der Thioether nach den angegebenen Zeiten gaschromatographisch bestimmt.

Die reduktive Spaltung von 1 bis 1,5 mmol Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat kann auch direkt im Katholyten, der an TBAB 0,1 molar war, unter Stickstoff durchgeführt werden. Wie oben beschrieben, werden die Thioether gaschromatographisch bestimmt.

#### Reduktive Spaltung mit Boranat

Zu einer Lösung von 1,25 mmol Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat in 10 ml Methanol werden 1,5 bis 5 mmol Natriumborhydrid gegeben. Die Reaktionslösungen werden, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

Bei der analogen reduktiven Spaltung einer Lösung von 2,5 mmol Methyl-triphenylarsoniumbromid in 20 ml Methanol mit 5 mmol Natriumborhydrid hat sich nach 9 h Reaktionsdauer quantitativ Triphenylarsin gebildet. Die gaschromatographische Bestimmung gelingt mit einer Säule 25% PEG 20 000 mit Chromosorb P bei 265°C.

#### LITERATUR

1. 58. Mitteilung: L. Horner und J. Klaus, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1232.
2. *Organic Electrochemistry an Introduction and a Guide*, edited by M. M. Baizer, Marcel Dekker, JNC New York, 1973 (zweite überarbeitete Auflage in Vorbereitung).
3. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.
4. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 1968, p. 215.
5. D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 19.
6. J. K. Coward und W. D. Sweet, *J. Org. Chem.*, **36**, 2337 (1971).
7. E. A. H. Hall und L. Horner, *Phos. and Sulf.*, z.Z. im Druck.