

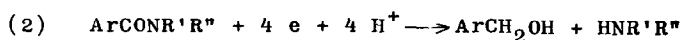
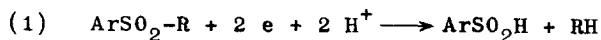
NACHWEIS VON RADIKALANIONEN BEI DER ELEKTROLYSE
EINIGER CARBON- UND SULFONSÄUREAMIDE AN DER QUECKSILBERKATHODE

L. Horner und R.-J. Singer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 1 March 1969; received in UK for publication 21 March 1969)

SULFONE¹, Sulfonsäureester², Sulfon- und Carbonsäureamide³ bestimmter Struktur können elektrochemisch an der Quecksilberkathode in hohen Ausbeuten reaktiv gespalten werden. Aus Sulfonen, Sulfonsäureestern und Sulfonamiden entstehen unter Verbrauch von zwei Elektronenäquivalenten nach (1) Sulfinsäuren; Carbonsäureamide benötigen zur Hydrogenolyse nach (2) vier Elektronenäquivalente.



Es sollte zunächst orientierend geprüft werden, ob bei den Umsetzungen (1) und (2) Radikale - etwa vom Ketyltyp - nachgewiesen werden können.

Deshalb wurde in einer Elektrolysezelle, die sich im Magnetfeld eines Elektronenspinresonanzgerätes befand, (Elektronenresonanzspektrometer Typ 12 X der AEG), eine Reihe von Depolarisatoren elektrolysiert. Die in Tab. 1 angegebenen Substanzen wurden an der Quecksilberkathode in gefärbte Verbindungen übergeführt; gleichzeitig stellten sich die ESR-Signale ein.

Versuchsbedingungen: Depolarisatorkonzentration: ca. $0,5 \cdot 10^{-3}$, Konzentration an Tetraäthylammoniumperchlorat 0,1 in Acetonitril unter N_2 . Bei allen Versuchen wurde die Spannung innerhalb der polarographischen Stufe derart gewählt, daß ein konstanter Strom von etwa 0,03 mA floß. Um eine konstante Radikal-Konzentration zu erhalten, wurde in der Regel 20 - 30 Min. vorelektrolysiert. Lediglich beim N-Phenyl-phthalimid war nach einer Elektrolysedauer von 2 - 3 Min. die Radikalkonzentration derart hoch, daß vor der ESR-Messung der Stromdurchgang unterbrochen wurde. In der Regel waren die im Kathodenraum auftretenden Färbungen nach Abschalten des Stromes für 5 - 10

Min. stabil.

Bei der Elektrolyse folgender Verbindungen wurde kein ESR-Signal beobachtet:

$C_6H_5CO_2 \cdot C_6H_5$ (-1,8), $CH_3-CO-N(C_6H_5)_2$ (> -2,5), $o-C_6H_4(CON(C_6H_5)_2)_2$ (-1,8),
 $C_6H_5CO-SC_6H_5$ (-1,4), $C_6H_5SOC_6H_5$ (-2,3), $C_6H_5SO_2C_6H_5$ (-2,2)⁵, $(p)-CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_5-CH_3-(p)$ (-1,9), $((p)CH_3C_6H_4)_3PO$ (> -2,5), $((p)-CH_3OC_6H_4)_3PO$ (> -2,5),
 $(C_6H_5)_2(C_6H_5CH_2)PO$ (> -2,5), $(C_6H_5)_2P(O)N(CH_3)C_6H_5$ (> -2,5).

(Zahlenwerte in Klammern: Reduktionspotentiale in Volt, abgelesen am Potentiostaten mit Hilfe der Strom-Spannungskurve des Depolarisators vor der potentiostatischen Elektrolyse).

Tab. 1: Durch kathodische Reduktion bei kontrolliertem Potential erzeugte Radikalanionen

	Farbe des Radikalanions	Reduktionspotential -V	Elektrolysedauer bis zur ESR-Messung in Min.
$C_6H_5\overset{O}{\parallel}C-N(C_6H_5)_2$	rotbraun	1,9	20
$C_6H_5CO-N\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	rotbraun	2,0	30
$(p)CH_3C_6H_4SO_2N(C_6H_5)_2$	rotbraun	2,0	30
	gelbgrün	1,4	3
$C_6H_5\overset{O}{\parallel}C-N\begin{matrix} \text{---} C-C_6H_5 \\ \overset{O}{\parallel} C_6H_5 \end{matrix}$	violett	1,7	20
$(C_6H_5)_2NC(=O)-C_6H_4-C(=O)N(C_6H_5)_2$	braun	1,8	20
$(C_6H_5)_3PO$.-	2,3	20

Literaturhinweise:

- 1) L.Horner und H.Neumann, Chem.Ber. 98, 1715 (1965)
- 2) L.Horner und R.-J.Singer, Chem.Ber. 101, 3329 (1968)
- 3) L.Horner und H.Neumann, Chem.Ber. 98, 3462 (1965)
- 4) Vergl. R.E.Sioda, W.S.Koski, J.Amer.chem.Soc. 89, 475 (1967) und für
N-Alkyl-Verbindungen: M.Hirayama, Bull.chem.Soc.Japan 40, 1557 (1967)
- 5) Vergl. jedoch: R.Gerdil, E.A.C.Lucken, Mol.Phys. 9, 529 (1965)