

beendet ist (Dauer etwa 4 Stdn.). Nach Entfernung des Benzols und des überschüss. Pyrrolidins bei 13 Torr im Stickstoffstrom verbleiben 16.4 g Öl (94% Rohausbeute). Die Destillation bei 0.01 Torr liefert zunächst eine geringe Menge Tropanon, dann geht bei 96–97° VIII als farbloses dickliches Öl über. Es riecht ähnlich wie VII und ist ebenfalls an der Luft außerordentlich oxydierbar unter Gelb- bis Braunrotfärbung. n_D^{25} 1.5338. Das Öl erstarrt bis –75° nicht.

$C_{12}H_{20}N_2$ (192.3) Ber. C 74.95 H 10.48 N 14.57 Gef. C 73.55 H 10.28 N 13.34

3-Pyrrolidyl-(1)-tropan: Analoge Hydrierung und Aufarbeitung wie bei VII oben liefert ein aminartig riechendes viscoses Öl, Sdp.₁₄ 141°. Das Hydrochlorid erscheint aus Isopropylalkohol in Strahlenbüscheln, die bei 215° (Kofler-Heiztisch) zu sintern beginnen, sich bei 245–250° in dicke Blöcke umwandeln und ab 285° langsam unter teilweiser Sublimation zersetzen. Im geschlossenen Rohr ist keine Umwandlung zu beobachten, Schmp. 313–316° unter starker Zersetzung.

$C_{12}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$ (267.3) Ber. C 53.93 H 9.05 N 10.48 Gef. C 53.74 H 8.99 N 10.71

Alkalische Hydrolyse von 3-Pyrrolidyl-(1)-tropan-(2): 1.5 g VIII werden mit 10 ccm Methanol und 10 ccm 2 *n* NaOH mehrere Tage lang stehengelassen. Die sich sehr bald dunkelbraunrot färbende Flüssigkeit wird mit K_2CO_3 gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird bei gewöhnlichem Druck am Wasserbad abdestilliert und die Vorlage dann mit äther. HCl versetzt. Die weiße Kristallmasse (170 mg) erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol/Äther als *Pyrrolidin-hydrochlorid*. Der Destillationsrückstand, bei 0.1 Torr destilliert, ergab 230 mg *Tropanon*.

COSTIN D. NENITZESCU, VIORICA IOAN und LUCIAN TEODORESCU

ÜBER DIE ALKYLIERUNG DES AROMATISCHEN KERNS MIT SULFONSÄUREESTERN

Aus dem Organisch-Chemischen Forschungslaboratorium der Akademie
der R. V. R., Bukarest

(Eingegangen am 25. Januar 1957)

Die Benzolsulfonsäureester sekundärer Alkohole setzen sich in autokatalytischer Reaktion mit Benzol bei 80° unter Bildung von Alkylbenzolen und freier Benzolsulfonsäure um. Als Nebenprodukte entstehen Olefine durch einen ebenfalls durch Säure katalysierten Zerfall der Sulfonsäureester. In einem indifferenten Lösungsmittel (Äthylenchlorid) stellt sich zwischen Olefin, Säure und Ester ein Gleichgewicht ein, welches von beiden Seiten erreicht werden kann. Die Benzolsulfonsäureester primärer Alkohole reagieren mit Benzol analog, jedoch nur, wenn freie Benzolsulfonsäure in höherer Konzentration zugegen ist.

Nach Z. FÖLDI¹⁾ reagiert der Benzolsulfonsäure-benzylester mit überschüssigem Benzol in der Siedehitze unter Bildung von Diphenylmethan:



¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1609 [1928].

Da diese Umsetzung in homogener, verdünnter Lösung praktisch ohne Nebenreaktionen verläuft, eignet sie sich besonders gut zur Untersuchung der Alkylierung des aromatischen Kerns, zumal andere aromatische Verbindungen ähnlich wie Benzol reagieren.

Wie früher gezeigt²⁾, bedarf die Földische Reaktion einer Spur Säure, um anzukommen. Die Umsetzung unterbleibt in Gegenwart protonenbindender Stoffe wie Calciumcarbonat oder Dioxan, selbst bei längerem Erwärmen; sie wird dagegen durch die als Reaktionsprodukt entstehende Benzolsulfonsäure autokatalytisch beschleunigt. Die kinetischen Messungen (in überschüssigem Benzol als Lösungsmittel) haben ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz der Esterkonzentration und der zweiten Potenz der Säurekonzentration ist. Der aromatische Kohlenwasserstoff nimmt wahrscheinlich auch an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe teil, da die Reaktionsgeschwindigkeit beim Ersatz des Benzols durch Toluol bzw. durch *m*-Xylol erheblich ansteigt. Die kinetischen Messungen haben wir auch mit im Benzylrest substituierten Benzolsulfonsäureestern (*m*-NO₂, *p*-Cl und *p*-CH₃) bei drei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und dabei die Aktivierungsenergien und -entropien sowie die Hammett- ρ -Konstante bestimmt.

In vorliegender Arbeit werden einige Beobachtungen über die Ausdehnung der Földischen Reaktion auf Benzolsulfonsäureester aliphatischer und alicyclischer primärer und sekundärer Alkohole mitgeteilt. Diese sollen als Unterlage für eine spätere Diskussion des Mechanismus der aromatischen Kernalkylierung dienen. Kondensationen von *p*-Toluolsulfonsäureestern sekundärer Alkohole mit Benzol und mit anderen aromatischen Verbindungen sind inzwischen auch von W. J. HICKINBOTTOM, N. W. ROGERS und N. G. RULE³⁾ beschrieben worden.

Es wurden die Kondensationen der Benzolsulfonsäureester von Isopropyl-, sek.-Butyl-, Octyl-(2)-, Cyclohexyl- und Cyclopentylalkohol mit Benzol untersucht. In allen Fällen kommt der autokatalytische Charakter der Reaktion klar zum Vorschein. So reagiert der säurefreie Benzolsulfonsäureisopropylester in Benzol-Lösung (2 Mol/l) bei Siedetemperatur auch nach 30 Stdn. nicht merklich, während in Gegenwart von 2 Mol-% Benzolsulfonsäure die Reaktion in 8 Stdn. vollkommen beendet ist, und in Gegenwart von 10 Mol-% Benzolsulfonsäure sogar nach 4 Stdn. die ganze in dem Ester enthaltene Säure als freie Säure titrierbar ist.

Als Parallelreaktion beobachtet man bei der Kondensation der Sulfonsäureester der sekundären Alkohole mit Benzol die Entstehung von Olefinen. So werden bei der Reaktion des Isopropylesters nur 43–45% des im Ester vorhandenen Isopropylrestes als Isopropylbenzol isoliert, während die restlichen ungefähr 55% als Propylen entweichen.

Ganz ähnlich verläuft die Kondensation des sek.-Butylbenzolsulfonsäureesters mit Benzol. Interessanterweise lieferte die Umsetzung mit dem Benzolsulfonsäureester des aktiven (+)-Butanols-(2) optisch inaktives sek.-Butylbenzol.

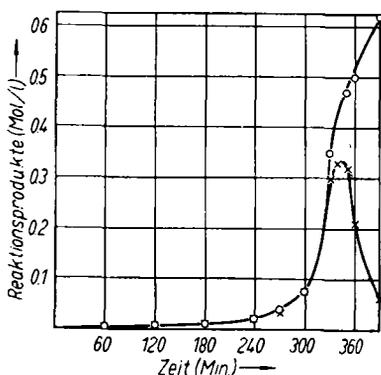
Bei der Kondensation der Benzolsulfonate der höheren sekundären Alkyle mit Benzol verbleibt das als Nebenprodukt sich bildende Olefin in der Lösung. Bei einem

²⁾ C. D. NENITZESCU, S. TZITZEICA und V. IOAN, Bull. Soc. chim. France 1955, 1272.

³⁾ Chem. and Ind. 19, 539 [1955].

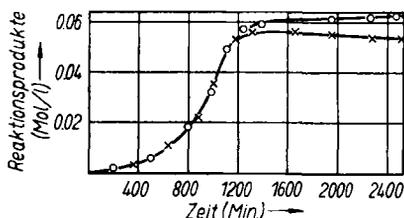
Ansatz von Octyl-(2)-benzolsulfonat mit Benzol (bei ca. 80°), welcher nach 50-proz. Umsetzung unterbrochen wurde, wurden neben nur ungefähr 9 Mol-% Octylbenzol 41 Mol-% Octen nachgewiesen. Ging man bis zu 90-proz. Umsetzung, so stieg die Octylbenzol-Ausbeute auf 62 Mol-%. Der Zerfall des Esters in Olefin und freie Säure findet also mit größerer Geschwindigkeit als die Bildung des Alkylbenzols statt; das sich bildende freie Olefin reagiert aber langsam unter Bildung von Alkylbenzol weiter.

Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Umsetzung des Cyclopentyl- und des Cyclohexyl-benzolsulfonats mit Benzol gemacht. Wie aus den Abbild. 1 und 2 ersichtlich ist, wachsen die Konzentrationen der Säure und des Olefins am Anfang gleichmäßig an. Die Konzentration des Olefins erreicht bei ca. 30-proz. Umsetzung ein Maximum und nimmt dann ab, während die Konzentration der Säure stetig zunimmt.



Abbild. 1. Umsetzung des Cyclopentylbenzolsulfonats mit Benzol, bei 72°.

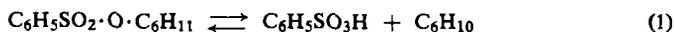
- ° Konz. der Benzolsulfonsäure (Mol/l),
- × Konz. des Cyclopentens (Mol/l)



Abbild. 2. Umsetzung des Cyclohexylbenzolsulfonats mit Benzol, bei 60°.

- ° Konz. der Benzolsulfonsäure (Mol/l),
- × Konz. des Cyclohexens (Mol/l)

Sehr wahrscheinlich verläuft die Bildung der Alkylbenzole nur über die Sulfonsäureester und nicht durch direkte Umsetzung der Olefine mit Benzol, denn auch nicht in Olefin- und Säure spaltbare Ester wie die Benzylsulfonsäureester kondensieren leicht mit Benzol. Während der Alkylierung des aromatischen Kerns mit Hilfe von Olefinen entstehen also primär die Ester durch Addition der Sulfonsäure an die Doppelbindung. Das bedeutet, daß der Zerfall des Sulfonsäureesters in Olefin und Säure reversibel ist. Die Kondensation des Cyclohexylbenzolsulfonsäureesters mit Benzol läßt sich somit durch folgende Gleichungen wiedergeben (wobei von einer Deutung der katalytischen Wirkung der freien Benzolsulfonsäure vorläufig abgesehen wird):



Den Beweis für die Umkehrbarkeit der Reaktion (1) erbrachte der Ersatz des Benzols durch das indifferente Äthylenchlorid, in welchem die wasserfreie Benzolsulfonsäure löslich ist. Wie Tab. 1 zeigt, kommt man sowohl von Cyclohexylbenzolsulfonat und freier Benzolsulfonsäure als auch von äquivalenten Mengen Cyclo-

hexen und Benzolsulfonsäure aus zu einem Gleichgewichtsgemisch ungefähr gleicher Zusammensetzung. Der Dissoziationsgrad des Cyclohexylbenzolsulfonats beträgt unter den Reaktionsbedingungen (50°; Äthylchlorid-Lösung) etwa 8%.

Tab. 1. Das Gleichgewicht des Zerfalls des Cyclohexylbenzolsulfonats (Gl. 1) in Äthylchlorid-Lösung, bei 50°

	Anfangskonzentrationen Mol/l	Gleichgewichtskonzentrationen Mol/l	Umsatz (aus dem freien Olefin berechnet)
I. Ester + Säure			
Ester	0.1934	0.1787	92.4 %
Benzolsulfonsäure	0.1994	0.2141	($K = 56.4$)
Cyclohexen	—	0.0147	
II. Olefin + Säure			
Ester	—	0.1786	92.3 %
Benzolsulfonsäure	0.3977	0.2190	($K = 55.1$)
Cyclohexen	0.1934	0.0148	

Die Umsetzung eines Olefins mit einer Sulfonsäure in einem indifferenten Lösungsmittel kann leicht zu einer präparativen Methode für die Darstellung von Sulfonsäureestern ausgestaltet werden, wie am Beispiel des Cyclohexylbenzolsulfonats gezeigt werden konnte.

Der Zerfall der Sulfonsäureester sekundärer Alkohole in Olefin und freie Säure ist keine einfache thermische Zersetzung, sondern eine durch Säure bewirkte Katalyse. Die öfters beobachtete leichte Zersetzlichkeit der Sulfonsäureester der sekundären Alkohole (und auch der substituierten Benzylalkohole) beim Erwärmen oder Aufbewahren in unreinem Zustande ist auf einen Gehalt an freier Säure zurückzuführen, welche die autokatalytische Reaktion auslöst. In konzentrierter Benzol-Lösung, in Gegenwart einer kleinen Menge Kaliumcarbonat sind diese Ester unbeschränkt haltbar. Daß sich eine solche Säurekatalyse auch in alkoholischer Lösung bemerkbar macht, wenn auch etwas schwächer wegen der Basizität des Lösungsmittels, wurde von W. HÜCKEL und H. D. SAUERLAND⁴⁾ gezeigt. Ob für diesen katalytischen Zerfall die Mitwirkung von zwei Molekülen Säure notwendig ist, wie bei der Kondensation mit Benzol beobachtet wurde²⁾, sollen z. Zt. durchgeführte kinetische Messungen zeigen.

Dehnt man die Kondensation mit Benzol auf die Benzolsulfonate der einfachen primären Alkohole aus, so fällt vor allem die viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit dieser Ester auf. Um eine Reaktion zu erzwingen, mußte daher die als Katalysator wirkende Benzolsulfonsäure in größerem Überschuß angewandt werden (2 Mol/l Säure und 0.2 Mol/l Ester, bei Siedetemperatur der Benzol-Lösung). Unter diesen Bedingungen wurde beim Äthylbenzolsulfonat nach 64 Stdn. ein Umsatz von 17% (analytisch ermittelt) beobachtet. Beim n-Propylbenzolsulfonat waren nach 80 Stdn. 95% umgesetzt. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das n-Butylbenzolsulfonat. Der Methylester der Benzolsulfonsäure reagierte unter diesen Bedingungen während 100 Stdn. überhaupt nicht, auch nicht bei 100° in Einschmelzröhren.

Das aus n-Propylbenzolsulfonat und Benzol gewonnene Propylbenzol enthielt etwa 95% Isopropylbenzol (bestimmt nach V. N. IPATIEFF und L. SCHMERLING⁵⁾). Bei der

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **592**, 196 [1955]. ⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1056 [1937].

geringen Genauigkeit der angewandten analytischen Methode (etwa $\pm 5\%$) kann wohl angenommen werden, daß bei dieser Reaktion eine praktisch vollkommene Isomerisierung des *n*-Propylrestes stattfindet. Diese Ergebnisse sowie die Racemisierung des optisch aktiven sek.-Butylrestes und die viel geringere Reaktionsfähigkeit der primären im Vergleich zu den sekundären Benzolsulfonsäureestern betrachten wir als eine weitere Bestätigung unserer früheren Annahme²⁾, daß bei der Kondensation der Sulfonsäureester mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kationische Zwischenprodukte auftreten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) Die Ester der Benzolsulfonsäure (s. Tab. 2) wurden aus Benzolsulfochlorid und den entsprechenden Alkoholen nach der Pyridinmethode⁶⁾ dargestellt. Ein Gemisch von 0.12 Mol Alkohol und 0.1 Mol Benzolsulfochlorid wurde bei -5° mit 0.12 Mol Pyridin portionsweise unter starkem Schütteln behandelt. Man ließ über Nacht im Kühlschrank stehen, verdünnte mit Wasser, extrahierte mit Äther und wusch die äther. Lösung mit verd. Salzsäure, mit Natriumcarbonatlösung und schließlich mehrmals mit Wasser. Der über Calciumchlorid getrocknete Ätherauszug wurde unter vermindertem Druck bei möglichst tiefer Temperatur vom Lösungsmittel und vom überschüss. Alkohol befreit. Die Ester der primären Alkohole wurden durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Der Reinheitsgrad der nichtdestillierbaren Ester der sekundären Alkohole wurde durch Bestimmung der Verseifungszahl mittels $n/2$ KOH und in einigen Fällen des Gesamtschwefelgehaltes ermittelt.

Tab. 2. Darstellung der Benzolsulfonsäureester, $C_6H_5SO_3R$

R	Ausbeute %	Reinheits- grad %	Zustand	Literatur
Isopropyl	80	99.9	flüssig	7), 8)
(±)-Butyl-(2)	78	99.8	flüssig	—
(±)-Octyl-(2)	70	98.0	flüssig	—
Cyclopentyl	85	98.0	flüssig	—
Cyclohexyl	98	(100)	Schmp. $43-44^\circ$	—
Methyl	85	99.8	Sdp. ₄ 115°	9)
Äthyl	75	99.8	Sdp. ₁₈ 160°	8), 10)
<i>n</i> -Propyl	75	99.8	Sdp. ₉ $153-154^\circ$	7), 8)
<i>n</i> -Butyl	65	—	Sdp. ₄ $147-148^\circ$	11)

Das feste Cyclohexylbenzolsulfonat wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Die flüssigen Ester sind in Gegenwart einer geringen Menge geglühten Kaliumcarbonats im Kühlschrank unbegrenzt haltbar.

b) Das (+)-Butanol-(2) wurde durch Spaltung des sauren Phthalats mittels Brucins nach S. W. KANTOR und C. R. HAUSER¹²⁾ dargestellt; Sdp.₇₆₀ $98-99^\circ$; $[\alpha]_D^{27}$: $+12.23^\circ$. Da der höchste in der Literatur¹³⁾ gefundene Wert $[\alpha]_D^{27}$: $+13.52^\circ$ beträgt, war unser Präparat ungefähr zu 90.5% optisch rein.

6) T. S. PATTERSON und J. FREW, J. chem. Soc. [London] **89**, 332 [1906]; V. C. SEKERA und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 [1933].

7) F. L. HAHN und H. WALTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1531 [1921].

8) E. TOMMILA und J. JUTILA, Acta chem. scand. **6**, 844 [1952].

9) W. RODIONOW, Bull. Soc. chim. France **39**, 305 [1926].

10) M. S. MORGAN und L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 375 [1948].

11) B. L. EMLING, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4702 [1952].

12) J. Amer. chem. Soc. **75**, 1744 [1953].

13) J. TIMMERMANS und F. MARTIN, J. Chim. physique **25**, 431 [1928].

Das nach der oben angegebenen Methode dargestellte *Benzolsulfonat des (+)-Butanols-(2)* zeigte $[\alpha]_D^{21}$: + 15.18°; d_4^{21} : 1.1290.

Die wasserfreie Benzolsulfonsäure wurde, wie demnächst beschrieben ¹⁴⁾, gereinigt.

Umsetzungen der Benzolsulfonate sekundärer Alkohole mit Benzol

In den meisten Versuchen wurden Benzol-Lösungen von der ungefähren Zusammensetzung 1 Mol/l Ester und 0.05 Mol/l freie Säure verwendet.

Umsetzung des Isopropylesters: Eine Lösung von 50 g *Isopropylbenzolsulfonat* (0.250 Mol) und 1.975 g wasserfreie Benzolsulfonsäure (0.0125 Mol) in 250 ccm *Benzol* wurde unter Rückfluß zum Sieden erwärmt und das entweichende Gas über Wasser aufgefangen. Nach 7 Stdn. waren 3690 ccm Gas (auf 0° reduziert) entstanden, welche 83.4% Olefin enthalten, entspr. 55% d. Th. an *Propylen*. Das Gas wurde in eine Brom-Lösung in Tetrachlorkohlensstoff eingeleitet und das entstandene Propylenbromid durch den Siedepunkt identifiziert. Aus der Benzol-Lösung wurden durch Destillation 13 g *Isopropylbenzol* isoliert, Sdp. 151 bis 152°; Ausb. 43% d. Th.

Auf ähnliche Weise wurde das *Isopropylbenzolsulfonat* mit *Toluol* (Sdp. des Methylisopropyl-benzols: 175–180°; Ausb. 50% d. Th.) und mit *Anisol* (Sdp.₂₀ 95–100°; Ausb. 40% d. Th.) kondensiert.

Umsetzung des Butyl-(2)-esters: Die entsprechende Behandlung des *racem. Butyl-(2)-benzolsulfonats* ergab *sek.-Butylbenzol* (Ausb. 48% d. Th.; Sdp. 173–174°; d_4^{25} : 0.8594; n_D^{25} : 1.4868).

Die Umsetzung des (+)-*Butyl-(2)-benzolsulfonats* führte zu *optisch inaktivem sek.-Butylbenzol* (Ausb. 42% d. Th.; Sdp. 173–174°; d_4^{25} : 0.8598; n_D^{25} : 1.4874).

Umsetzung des Octyl-(2)-esters: a) Eine 0.47 m *Benzol*-Lösung von *Octyl-(2)-benzolsulfonat*, 0.026 Mol/l Benzolsulfonsäure enthaltend (ungefähr 5 Mol-% freie Säure), wurde gekocht, bis der Gesamtumsatz (durch Titration der freien Säure bestimmt) 50% betrug (19 Stdn.). Zu diesem Zeitpunkt enthielt die Lösung 41% freies *Octen*, bezogen auf den ursprünglichen Ester. Der Olefingehalt wurde durch Titration mit Bromid-Bromat¹⁵⁾, die freie Säure durch Titration mit *n/10 KOH* und einem Neutralrot-Methylenblau-Mischindikator bestimmt.

b) Eine auf ähnliche Weise behandelte 1 m *Octyl-(2)-benzolsulfonat*- und 0.1 m Benzolsulfonsäure-Lösung zeigte nach 19 Stdn. einen Gehalt an freier Säure, welcher einem 90-proz. Umsatz des Esters entsprach. Die Aufarbeitung ergab 62% *Octylbenzol*, Sdp.₁₅ 119–120°.

Umsetzung des Cyclopentylesters: a) Eine 0.97 m *Cyclopentylbenzolsulfonat*-Lösung in *Benzol*, ohne zugesetzte freie Säure 9 Stdn. auf 60° erwärmt, schied keine freie Säure aus. Eine andere Lösung von ungefähr gleicher Konzentration zeigte nach 6 stdg. Erwärmen auf 72° eine 48-proz. Umwandlung des Esters unter Abscheidung von freier Säure.

b) Aus einer 1 m *Cyclopentylbenzolsulfonat*-Lösung in *Benzol* ohne zugesetzte freie Säure wurden je 5 ccm enthaltende Ampullen hergestellt und diese in einem Thermostaten auf 72° erwärmt. Die einzelnen Ampullen wurden in mit Wasser und Eisstückchen beschickten Stöpselflaschen zerschlagen und auf freie Säure und Olefin titriert. Die Ergebnisse zeigt Abbild. 1.

Umsetzung des Cyclohexylesters: Eine 0.188 m *Cyclohexylbenzolsulfonat*- und 0.011 m Benzolsulfonsäure-Lösung wurde, wie oben unter b) für den Cyclopentylester angegeben, bei 60° behandelt. Die Ergebnisse der Bestimmungen zeigt Abbild. 2.

¹⁴⁾ H. V. KEHIAIAN und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. 90 [1957], im Druck.

¹⁵⁾ A. W. FRANCIS, Ind. Engng. Chem. 18, 821 [1926]; S. P. MULLIKEN und R. L. WAKEMAN, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7, 59 [1935].

Umsetzung des Cyclohexens mit Benzolsulfonsäure in Äthylenchlorid-Lösung

a) *Präparativ*: Gleiche Volumina einer 1.190*m* Cyclohexen-Lösung und einer 1.032*m* Benzolsulfonsäure-Lösung wurden bei 20° vermischt. Die Konzentrationen beider Komponenten nahmen am Anfang sehr rasch ab, um nach ungefähr 14 Stdn. konstant zu bleiben. Die Abnahme der Olefinkonzentration (durch Bromid-Bromat Titration bestimmt) entsprach einer Esterbildung von ca. 85%.

Zur Isolierung des Cyclohexylesters wurde diese Lösung mit trockenem Kaliumcarbonat bis zur Neutralisation geschüttelt, vom Kaliumbenzolsulfonat und vom überschüss. Kaliumcarbonat filtriert, mit dem zum Waschen des Niederschlags verwendeten Äthylenchlorid vereinigt und unter vermindertem Druck eingedampft. Das erhaltene Cyclohexylbenzolsulfonat schmolz bei 42° (Misch-Schmp. mit einer reinen Probe 43°; Ausbeute, bezogen auf den im Gleichgewichtsgemisch durch Titration ermittelten Estergehalt, 95% d. Th.).

b) *Ermittlung des Gleichgewichtes*: Durch Vermischen zweier Lösungen wurde eine Lösung bei 50° dargestellt, welche 0.1934 Mol/l Cyclohexylbenzolsulfonat und 0.1994 Mol/l Benzolsulfonsäure enthielt. Die Lösung wurde im Thermostaten bei 50° belassen und die Konzentrationen der freien Säure und des Olefins in entnommenen Proben durch Titration mit *n*/10 KOH bzw. mit Bromid-Bromat bestimmt. Beide Bestimmungsreihen ergaben übereinstimmende Werte. Das Gleichgewicht stellte sich nach etwa 8 Stdn. bei einem Umsatz von ungefähr 8% des Esters ein.

Unter gleichen Bedingungen wurde eine andere Lösung mit den Anfangskonzentrationen 0.1934 Mol/l Cyclohexen und 0.3977 Mol/l Benzolsulfonsäure dargestellt. Nach etwa 8 Stdn. war die Cyclohexen-Konzentration auf etwa 8% des ursprünglichen Wertes gesunken und blieb dann konstant (s. Tab. 1).

Kondensationen der Benzolsulfonate primärer Alkohole mit Benzol

Es wurden Lösungen in Benzol hergestellt mit einem ungefähren Gehalt von 0.2 Mol/l Ester und 2 Mol/l wasserfreie Benzolsulfonsäure. Der Gehalt an Ester wurde nach Entfernung der freien Säure durch Waschen mit Wasser durch Ermittlung der Verseifungszahl bestimmt.

Die Umsetzungen wurden in allen Fällen bei der Siedetemperatur des Benzols unter Rückfluß ausgeführt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Bestimmung der Verseifungszahl beobachtet. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Umsetzungen der Ester C₆H₅SO₃R mit Benzol

R	Methyl	Äthyl	n-Propyl	n-Butyl
Estergehalt am Anfang, Mol/l	0.185	0.200	0.200	0.190
Säuregehalt am Anfang, Mol/l	1.85	1.96	1.86	1.70
Reaktionsdauer in Stdn.	50	64	80	50
Estergehalt am Ende, Mol/l	0.185	0.167	0.010	0.004
% Umsetzung	0*)	16.5	95.0	97.9

*) Keine Umsetzung, auch nach 180 Stdn. in Einschmelzröhren bei 100°.

In den beiden letzten Versuchen wurden als Reaktionsprodukte isoliert ein *Propylbenzol* vom Sdp. 152° (Ausb. 64%) und ein *Butylbenzol* vom Sdp. 178—181° (Ausb. 89% d. Th.).

Zur Bestimmung der eventuell sich bildenden Olefine wurde in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd gearbeitet, die Gase wurden durch eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff geleitet. In keinem der vier Versuche konnte die Entstehung eines Bromderivats nachgewiesen werden.

Zur Identifizierung wurde das Propylbenzol durch Nitrierung, Reduktion und Acetylierung in das Diacetyldiamino-Derivat übergeführt⁵⁾. Ferner wurden die beiden Diacetyldiamino-Derivate aus reinem n-Propyl- und Isopropylbenzol dargestellt (Schmp. 215° bzw. 210°) und die Schmelzpunktskurve für das gesamte Konzentrationsgebiet von 0 bis 100% ermittelt (Eutektikum bei 33% n-Propyl-Derivat; Schmp. 200°). Das erhaltene Produkt schmolz bei 213° (Misch-Schmp. mit dem reinen n-Propyl-Derivat 199°), was einem Gehalt an Isopropylbenzol von mindestens 95% entspricht.

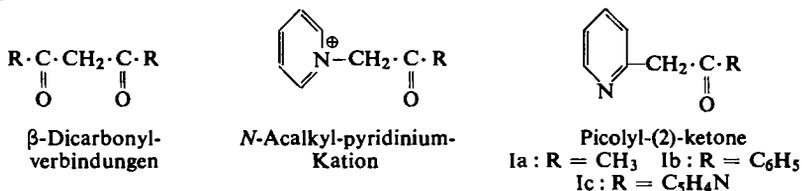
HANS BEYER, WOLFGANG LÄSSIG und GERHARD SCHUDY¹⁾

ÜBER DIE MICHAEL-ADDITION VON PICOLYL-(2)-KETONEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Es werden die Umsetzungen von Pyridyl-(2)-aceton, 2-Phenacyl-pyridin und Desoxypyridoin mit Acrylnitril, Methylvinylketon bzw. Benzalacetophenon sowie deren Reaktionsprodukte beschrieben. Je nach den Versuchsbedingungen kann einfache oder doppelte Michael-Addition eintreten. In zwei Fällen erfolgt zugleich Ringschluß zu Cyclohexadien-(2.6)-ol-(1)-Derivaten, die sich durch Dehydrierung mit Schwefel oder Selen in die entsprechenden Phenolabkömmlinge überführen lassen.

Wie Vorversuche zeigten, reicht die Beweglichkeit der H-Atome in der Methylgruppe des 2-Picolins nicht aus, um Michael-Additionen an α,β -ungesättigten Verbindungen einzugehen. Anders verhalten sich dagegen die den β -Dicarbonylverbindungen und *N*-Acalkyl-pyridiniumsalzen²⁾ strukturell ähnlichen Picolyl-(2)-ketone, in denen die Reaktionsfähigkeit der CH₂-Gruppe in alkalischer Lösung erheblich gesteigert ist.



Als Addenden benutzten wir Pyridyl-(2)-aceton (Ia), 2-Phenacyl-pyridin (Ib) und Desoxypyridoin (Ic). Ia wurde von uns nach dem Verfahren von A. BURGER und G. F. ULLYOT³⁾ aus Picolyl-(2)-lithium und Acetonitril und nachfolgender Verseifung erhalten. Ib und Ic stellt man am besten durch Claisen-Kondensation aus 2-Picolin

¹⁾ Vgl. G. SCHUDY, Diplomarb. Greifswald, 1956.

²⁾ Vgl. F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **68**, 606 [1953].

³⁾ J. org. Chemistry **12**, 342 [1947]; C. A. **41**, 4489 [1947].