

DIETER KLAMANN und PETER WEYERSTAHL

Sulfonsäureester durch Ätherspaltung mit Sulfonsäuren

Aus den Esso-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

(Eingegangen am 14. Dezember 1964)

Dialkyl- und Alkylaryläther werden beim Erhitzen mit wasserfreien Sulfonsäuren gespalten. Aus symmetrischen aliphatischen Äthern entstehen die jeweiligen Sulfonsäureester; Alkylaryläther liefern Sulfonsäure-alkylester und das betreffende Phenol.

Zur Darstellung von Sulfonsäureestern ist eine große Anzahl von Verfahren bekannt¹⁾. So lassen sich z. B. Sulfonsäureester leicht gewinnen durch Umsetzung von Sulfonylchloriden mit Alkoholen oder Phenolen in Gegenwart von säurebindenden Mitteln²⁾, ferner aus Silbersulfonaten und Alkylhalogeniden³⁾, durch Umlagerung von Alkylsulfiten⁴⁾, durch Oxydation von Sulfinsäureestern⁵⁾ und nach verschiedenen speziellen Darstellungsverfahren¹⁾, die von Sulfonsäurederivaten ausgehen. Eine Veresterung freier Sulfonsäuren mit Alkoholen gelingt nicht; nur mit Diazomethan⁶⁾ oder Diazoketonen⁷⁾ lassen sich die Ester in mäßigen Ausbeuten erhalten. Schließlich lassen sich Arylsulfonsäuren in speziellen Fällen an Olefine⁸⁾ und Epoxyde⁹⁾ addieren; letztere liefern dabei β -Hydroxyalkylester.

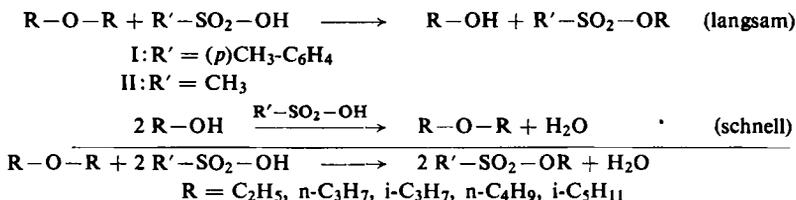
Die Spaltung von Äthern mit starken wäbrigen oder mit Lewis-Säuren ist ebenfalls schon lange bekannt und von vielen Autoren untersucht worden. Aus der Fülle der Literatur seien einige typische neuere Arbeiten zitiert. So wurden zur Ätherspaltung Jodwasserstoffsäure¹⁰⁾, Bromwasserstoffsäure¹¹⁾, Chlorwasserstoffsäure¹²⁾, Schwefelsäure¹³⁾, Aluminiumchlorid¹⁴⁾, Siliciumtetrachlorid¹⁵⁾ und Pyridinhydrochlorid¹⁶⁾ eingesetzt. Sulfonsäuren sind zur eigent-

- 1) Zusammenfassung in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 388, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, ebenda S. 663.
- 2) F. DRAHOWZAL und D. KLAMANN, Mh. Chem. **82**, 452 [1951]; **83**, 154 [1952]; R. S. TIPSON, J. org. Chemistry **9**, 238 [1944]; M. S. MORGAN und L. H. CRETCHER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 376 [1948]; R. M. HERBST und P. JOHNSON, J. org. Chemistry **17**, 695 [1952].
- 3) W. D. EMMONS und A. F. FERRIS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2257 [1953]; W. STOLL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **246**, 9 [1937].
- 4) W. E. BISSINGER, F. E. KUNG und CH. W. HAMILTON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3940 [1948].
- 5) J. KENYON, H. PHILLIPS und V. P. PITTMAN, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1077.
- 6) A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 966 [1929].
- 7) T. REICHSTEIN und W. SCHINDLER, Helv. chim. Acta **23**, 669 [1940].
- 8) W. B. PINE, Amer. Pat. 1929870 [1932], C. **1934** I, 287; STANDARD OIL Co. (Erf. C. E. JOHNSON und A. P. LIEN), Amer. Pat. 2665293 [1951], C. A. **48**, 12789 [1954].
- 9) SHELL DEVELOP. (Erf. J. M. HOFFELMAN), Amer. Pat. 2208581 [1938], C. **1940** II, 3293; R. CRIEGEE und H. STANGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2753 [1936]; B. C. EMLING, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4702 [1952].
- 10) S. V. SUNTHANKAR und H. GILMAN, J. org. Chemistry **16**, 8 [1951].
- 11) F. G. BORDWELL und P. J. BOUTAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 717 [1957].
- 12) R. C. SCHREYER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4404 [1951].
- 13) I. A. PEARL und D. L. BEYER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4262 [1952]; K. AGHORAMURTHY und T. R. SESHADRI, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3065.
- 14) R. G. LANGE, J. org. Chemistry **27**, 2037 [1962].
- 15) R. SCHWARZ und W. KUCHEN, Chem. Ber. **89**, 169 [1956].
- 16) V. PREY, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1219 [1941]; **75**, 350, 445, 537 [1942]; R. FILLER, B. T. KHAN und C. W. McMULLEN, J. org. Chemistry **27**, 4660 [1962].

lichen Ätherspaltung unseres Wissens niemals verwendet worden. Es sind bisher lediglich cyclische Ketal¹⁷⁾ und die als cyclische Acetale aufzufassenden Tetrahydropyranyl-(2)-äther¹⁸⁾ mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure umgeäthert worden, wobei naturgemäß keine Sulfonsäureester erhalten wurden. A. SKRABAL und Mitarbb.¹⁹⁾ untersuchten die Kinetik der Hydrolyse von Äthern mit großem Wasserüberschuß und katalytischen Mengen Benzolsulfonsäure.

Wir haben wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure (I) und Methansulfonsäure (II) mit Dialkyl- und Alkylaryläthern sowie Diphenyläther bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt und dabei im Falle der alkylgruppenenthaltenden Verbindungen eine auch präparativ brauchbare Ätherspaltung erzielen können.

Dabei entsteht aus Dialkyläthern und Sulfonsäure als einziges faßbares Reaktionsprodukt der entsprechende Sulfonsäure-alkylester. Den betreffenden Alkohol haben wir in keinem Falle auch nur in Spuren nachweisen können. Da aber anzunehmen ist, daß das primär entstehende Oxonium-Ion in Alkohol und ein Carbonium-Ion zerfällt, muß der gebildete Alkohol durch die überschüssige Sulfonsäure rasch wieder veräthert werden. Nachweisbare Mengen Alkohol treten in keiner Phase der Reaktion auf, was wir dadurch bewiesen, daß wir aus einem Reaktionsgemisch von Di-*n*-butyläther und I in kleinen zeitlichen Abständen Proben entnehmen und gaschromatographisch untersuchten, wobei kein Butanol gefunden werden konnte. Andererseits liefert *n*-Butanol bereits mit 0,3 Äquivalenten I unter vergleichbaren Bedingungen 64% Di-*n*-butyläther (bezogen auf *n*-Butanol). Daneben konnten noch etwa 10% *p*-Toluolsulfonsäure-butylester isoliert werden, womit erstmalig ein Sulfonsäureester formal aus den Komponenten Alkohol und Sulfonsäure erhalten wurde, wenn auch über die Stufen der Ätherbildung und -spaltung. Es gelten also folgende Gleichungen:



Sofern die Äther im Überschuß eingesetzt werden, stoppt das entstehende Wasser die Reaktion bei mittleren Ausbeuten ab, da nur die wasserfreien Sulfonsäuren ätherspaltend wirken. Der nicht verbrauchte Äther kann praktisch quantitativ zurückgewonnen werden. Bei der Umsetzung hochsiedender Äther ist es möglich, unter kontinuierlicher Wasserabscheidung mit einem Schlepptmittel zu arbeiten; dadurch steigen die Esterausbeuten auf etwa 70%.

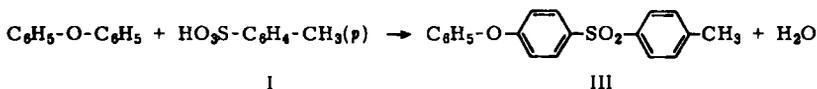
Alkylphenyläther werden durch I und II in den Sulfonsäure-alkylester und Phenol gespalten. Eine Spaltung von Aryl-Sauerstoff-Bindungen findet auch unter drastischen Bedingungen nicht statt. So haben wir aus Diphenyläther und I auch bei 230° weder

¹⁷⁾ P. N. RAO, J. org. Chemistry **25**, 1058 [1960].

¹⁸⁾ W. S. JOHNSON, D. S. ALLEN, R. R. HINDERSINN, G. N. SANSÉN und R. PAPPÓ, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2181 [1962]; R. AHMAD und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3286.

¹⁹⁾ A. SKRABAL und H. AIROLDI, Mh. Chem. **45**, 13 [1924]; A. SKRABAL und A. ZAHARKA, ebenda **63**, 8 [1933].

Phenol noch *p*-Toluolsulfonsäure-phenylester erhalten. Statt dessen tritt bei diesen Temperaturen merkliche Reaktion zum Sulfon ein. Aus dem Kristallgemisch konnten wir ein Produkt rein isolieren, dem wir nach dem IR-Spektrum die Struktur III des [*p*-Phenoxy-phenyl]-[*p*-tolyl]-sulfons zuschreiben.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Mikroanalysen wurden von A. BERNHARDT, Mülheim/Ruhr, ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektrometer mit NaCl-Prisma als Film aufgenommen, die Gaschromatogramme mit einem Perkin-Elmer 116 E an einer 2-m-Siliconölsäule.

Ausgangsmaterial: Wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure (I) wurde durch azeotrope Destillation mit Tetrachloräthan aus *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat erhalten²⁰. Käufliche *Methansulfonsäure* (II)²¹ wurde i. Vak. destilliert; Sdp.₁ 122–124°. Die *Äther* waren Handelsprodukte²¹ reiner Qualität. Sie wurden sämtlich gaschromatographisch auf Gehalt an dem entsprechenden Alkohol geprüft. Zum Vergleich wurden die Sulfonsäureester, soweit nicht käuflich erhältlich, nach bekannten Verfahren dargestellt. *Methyl-* und *Äthyltosylat* waren Handelsprodukte²¹, *n-Propyl-*, *Isopropyl-* und *n-Butyltosylat* wurden nach F. DRAHOWZAL und D. KLAMANN²², *Methansulfonsäure-methylester* nach W. E. BISSINGER und Mitarbb.⁴), *Methansulfonsäure-äthylester* nach O. C. BILLETTER²³) und *Methansulfonsäure-butylester* nach V. C. SEKERA und C. S. MARVEL²⁴) dargestellt.

Ätherspaltung mit wasserfreien Sulfonsäuren

R-O-R'	Menge Sulfon-säure (Mol)	Menge (Mol)	Temp.	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Ausb. Sulfon-säure-ester (% d. Th.)	Sdp. (°C/Torr)	n _D ²⁰	Ausb. Phenol (% d. Th.)		
R	R'									
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.5	I	0.2	150°	6	26	79–80/0.05	1.5131	–
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	0.4	I	0.1	150°	7	38	88–92/0.05	1.5069 (Lit. ²² : 1.5080)	–
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	0.4	I	0.1	120°	7	27 ^{a)}	74–76/0.05	1.5042 (Lit. ²² : 1.5065)	–
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	0.8	I	0.25	150°	15	55	105–106/0.1	1.5039 (Lit. ²² : 1.5046)	–
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	0.8	I	0.25	160°	10	74 ^{b)}	102–104/0.05	1.5034	–
i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	0.8	I	0.3	160°	5	71 ^{b)}	98–101/0.04 (Lit. ²³ : 163–164/3)	1.4990	–
C ₆ H ₅	CH ₃	0.8	I	0.25	170°	11	31	82–84/0.07	1.5184	40
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	0.75	I	0.25	180°	15	26	92–94/0.25	1.5133	38
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.4	II	0.15	150°	7	37	48–49/1.5 (Lit. ²³ : 85/10)	1.4170	–
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	0.4	II	0.15	150°	7	32	67–68/1.5 (Lit. ²³ : 77/2)	1.4272 (Lit. ²⁶ : 1.4268)	–
C ₆ H ₅	CH ₃	0.4	II	0.15	160°	6	38	41–42/1.0 (Lit. ⁴ : 100 bis 101/25)	1.4152 (Lit. ⁴ : 1.4140)	48

a) Der Ester war teilweise thermisch gespalten worden. Größere Mengen Propylen wurden nachgewiesen.

b) Mit 200 ccm Tetrachloräthan als Schlepptmittel für das Reaktionswasser.

²⁰) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 436, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

²¹) Fa. Fluka, Buchs/Schweiz.

²²) Mh. Chem. **82**, 455 [1951].

²³) Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2018 [1905].

²⁴) J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 [1933].

²⁵) VEB FAHLBERG-LIST (Erf. G. HAHN), Dtsch. Pat. (DDR) 9191, C. A. **52**, 8194 [1958].

²⁶) D. KLAMANN und P. WEYERSTAHL, Chem. Ber. **97**, 2534 [1964].

Ätherspaltung (allgemeine Vorschrift): Die *Dialkyl-* und *Alkylaryläther* wurden mit *I* bzw. *II* in den in der Tab. angegebenen Mengen je nach Siedetemperatur des Äthers unter Rückfluß oder im Bombenrohr erwärmt. Die Temperaturen und die Reaktionszeiten sind ebenfalls in der Tab. angegeben. Nach beendeter Reaktion wurde der überschüss. Äther, z. T. i. Vak. abdestilliert und gaschromatographisch auf Alkoholgehalt geprüft. Der Rückstand wurde im Falle der Methansulfonsäureester direkt i. Vak. destilliert, bei den Tosylaten wurde die noch vorhandene Sulfonsäure vor der Destillation mit Wasser entfernt. Die IR-Spektren der erhaltenen Ester waren in allen Fällen mit den Spektren von authent. Material identisch.

Umsetzung von n-Butanol mit I: 8.6 g (0.05 Mol) *I* wurden mit 11.1 g (0.15 Mol) *n-Butanol* 7 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen war *I*-Monohydrat auskristallisiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther versetzt und zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Phasen ätherte man nochmals aus. In dem wäßr. Anteil wurden titrimetrisch mit *n*/10 NaOH 84% der eingesetzten Menge *I* gefunden. Die vereinigten Ätherphasen wurden getrocknet, die Hauptmenge des Äthers abgezogen und i. Vak. destilliert. Beim Sdp.₁₄ 28–75° gingen *n*-Butanol und Di-*n*-butyläther über, deren Anteile gaschromatographisch an Hand von Eichmischungen bestimmt wurden. Es wurden 1.45 g (13% der eingesetzten Menge) *n-Butanol* und 6.2 g (64%, bez. auf eingesetztes *n*-Butanol) *Di-n-butyläther* erhalten. Beim Sdp._{0.1} 104–108° gingen 1.2 g *n-Butyltosylat* (11%, bez. auf *I*) über.

Umsetzung von Diphenyläther mit I: 35.7 g (0.21 Mol) *Diphenyläther* wurden mit 12.0 g (0.07 Mol) *I* 8 Stdn. auf 230° erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Phase wurde getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Beim Sdp._{0.08} 55–56° gingen 26.8 g (75% der eingesetzten Menge) *Diphenyläther* über, der gaschromatographisch zu > 99% rein war. Der Rückstand erstarrte und gab aus Äthanol 6.9 g (33%) [*p*-Phenoxy-phenyl]-[*p*-tolyl]-sulfon (III) in farblosen Blättchen. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 131–133°.

C₁₉H₁₆O₃S (324.4) Ber. C 70.35 H 4.97 S 9.89 Gef. C 69.63 H 4.86 S 10.08

IR-Spektrum: Hauptmaxima bei 1585, 1490, 1410, 1320, 1265, 1240, 1150, 1110, 1075, 870, 840, 805, 720, 695/cm; keine Banden von 1000–910/cm.

[565/64]