

## Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

I. Über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern.

Von

F. Drahowzal und D. Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 20. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Zur Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern aus dem Sulfochlorid sind mehrere Methoden beschrieben. Die Ester können dabei sowohl durch bloßes Zusammenbringen der Komponenten als auch unter Zuhilfenahme von Alkaliverbindungen oder tertiären Basen als salzsäurebindendem Mittel gewonnen werden.

Trotz der vorhandenen zahlreichen Literatur<sup>1</sup> bereitet aber sowohl die Auswahl als auch die Durchführung der einzelnen Methoden oft Schwierigkeiten. In der Absicht, diese zu beseitigen, wurden die im folgenden auszugsweise berichteten Versuchsreihen ausgeführt, bei denen die Arbeitsbedingungen und die zu veresternden Komponenten bezüglich ihres Einflusses auf den Reaktionsverlauf untersucht wurden.

Bei der Bearbeitung der einzelnen Methoden legten wir besonderen Wert darauf, daß zur Reinigung der Ester keine Destillation erforderlich sei, da diese besonders bei Sulfochloridbeimengungen recht unangenehm ist und zur teilweisen Zersetzung führt.

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Verwendung tertiärer Basen nicht eingegangen; darüber soll aber in Kürze berichtet werden.

### 1. Esterdarstellung mit Alkalihydroxyd oder Soda.

Die lange bekannten Methoden, die in verschiedenen Arbeitsweisen verd. wäßr. Natronlauge verwenden<sup>2</sup>, gaben schon beim Butyl-p-toluol-

<sup>1</sup> Literaturzusammenstellung und Diskussion derselben siehe Diplomarbeit D. Klamann, Technische Hochschule Wien, 1949/50.

<sup>2</sup> W. Ismailski und B. Rassorenow, J. russ. physik.-chem. Ges. 52, 359 (1920). — Z. Földi, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1836 (1920).

sulfonat nur mehr Ausbeuten von 50 bis 54% d. Th.<sup>3</sup>. Nach neuesten Angaben ist hier überschüssige starke Lauge von Vorteil<sup>4</sup>. In der aromatischen Reihe wurde bisher nur bei den Kresolen die Umsetzung in Gegenwart von Alkali beschrieben. Zur Darstellung von Estern höherer Alkohole verwendeten erstmalig *F. L. Hahn* und *H. Walter*<sup>5</sup> pulverisiertes Ätzkali in ätherischer Lösung.

Wir haben in wäßr. Phase 25%ige und 40%ige Natronlauge versucht. Mit 40%iger Lauge konnte nach dem von *Jackson* für Benzolsulfosäureester angegebenen Verfahren beim n-Propyl-p-toluolsulfonat die Ausbeute noch übertroffen werden. Die höheren p-Toluolsulfosäureester waren dagegen in dieser Weise nicht sulfochloridfrei zu erhalten. Mit Äthylenglykol und Glycerin durchgeführte Versuche zeigten, daß unter Umständen Benzol- und auch o-Toluolsulfochlorid, vermutlich da sowohl die Säurechloride als auch die Ester während der Reaktion flüssig sind, wesentlich besser reagieren.

Es war uns möglich, mit 40%iger Natronlauge aus einigen Estern (Butyl-, Octyl-, 2-Äthylhexyl-p-toluolsulfonat) das in ihnen verbliebene Sulfochlorid zu entfernen, ohne daß nennenswerte Esterverluste auftraten. Eine Behandlung mit 25%iger Lauge bei 15 bis 20° hatte dagegen keinen Erfolg.

Bei den Phenolen und Alkylphenolen haben wir nur mit 25%iger wäßr. Natronlauge gearbeitet. Hier konnte die Reaktion sogar am siedenden Wasserbad vollendet werden, ohne daß eine Verseifung der Ester zu befürchten war. Nitrophenole ließen sich mit Hilfe wäßr. Lauge schlechter umsetzen, gaben dagegen bei Verwendung von Soda die besseren Ausbeuten (vgl. Tabelle 3). In Tabelle 1 sind neben den Versuchsergebnissen auch die angewandten Reaktionsbedingungen angeführt.

In der Absicht, die nach diesen Verfahren unbefriedigenden Ergebnisse bei den höheren aliphatischen und mehrwertigen Alkoholen zu verbessern, untersuchten wir den Einfluß eines homogenisierenden Lösungsmittels. Wir wählten hierfür Aceton, das selbst in stärkerer Lauge teilweise löslich ist und sowohl höhere Alkohole als auch p-Toluolsulfochlorid löst.

Bei den einwertigen aliphatischen Alkoholen blieben die Ausbeuten aber unter den mit wäßr. Lauge allein erreichten. Offenbar trat gleichzeitig mit der Veresterungsreaktion beträchtliche Verseifung des Sulfochlorids auf, da p-Toluolsulfochlorid nach unseren Beobachtungen bei 10 bis 12° bereits innerhalb 1 Std. durch 1,5 n NaOH mit 20% Acetongehalt zu 24% und mit 40% Aceton sogar zu 71% verseift wird, während

<sup>3</sup> *A. Roos, H. Gilman* und *N. J. Beaver*, *Org. Syntheses* **9**, 28.

<sup>4</sup> *D. R. Jackson*, U. S. P. 2486416; *Chem. Abstr.* **44**, 2023 i (1950).

<sup>5</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **54**, 1531 (1921).

der n-Butylester der p-Toluolsulfosäure bei 24stündiger Einwirkung kaum gespalten wird.

Dagegen fanden wir beim Äthylenglykol und Glycerin diese Methode neben der, die Pyridin als säurebindendes Mittel verwendet, als die vorteilhafteste. Obwohl doch Glycerin in Aceton kaum löslich ist, konnte so der Triester dargestellt werden.

Da Alkaliphenolate in Aceton recht gut löslich sind, haben wir auch versucht, p-Toluolsulfosäureester der Phenole in Gegenwart von Aceton mit Natronlauge darzustellen. Die Ausbeuten waren ausgezeichnet und die Ester außerordentlich rein und frei von Sulfochlorid. Wir haben diese Arbeitsweise bei verschiedenen Phenolen (s. Tabelle 2) versucht und immer allen bisher bekannten Verfahren überlegen gefunden. Hier war eine Verschlechterung der Ausbeuten bei Verwendung von Nitrophenolen nicht zu beobachten.

Nach der Methode von *Hahn* und *Walter*<sup>5</sup>, über die bisher wenig konkretes Zahlenmaterial vorlag, konnten wir mit pulverisiertem Ätzkali in ätherischer Lösung p-Toluolsulfosäureester in guten Ausbeuten darstellen. Die Produkte waren stets sulfochloridfrei (s. Tabelle 4).

## 2. Esterdarstellung nach anderen Methoden.

Bei der Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern aus den Natriumalkoholaten haben auch wir mehrere Lösungsmittel (Äther, Benzol, Dioxan) versucht, konnten aber nie gute Ausbeuten erreichen. Die Produkte enthielten stets neben Dialkyläther namhafte Mengen Sulfochlorid.

Die Versuche, die Ester durch bloßes Zusammenbringen der Komponenten zu gewinnen, zeigten, daß bei aliphatischen Alkoholen die Reaktionstemperatur 130° nicht übersteigen darf. Die Methode gab im allgemeinen keine guten Ergebnisse.

Die Arbeitsweise von *K. H. Slotta* und *W. Franke*<sup>6</sup> fanden wir besonders wegen der bereits durch geringe Feuchtigkeit erfolgenden Zersetzung sehr umständlich. Auch enthielten die Ester stets Dialkyläther und Sulfochlorid.

## Experimenteller Teil.

### 1. Esterdarstellung mit Alkalihydroxyd.

#### a) Darstellung mit wäßr. NaOH.

*Äthyl-p-toluolsulfonat.* 190 g p-Toluolsulfochlorid (1 Mol) und 100 g Äthanol (zirka 2,2 Mol) wurden unter Rühren und Kühlung innerhalb von 2 Stdn. bei 15 bis 20° mit 175 cem 25%iger NaOH (1,1 Mol NaOH) versetzt

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 678 (1930).

Tabelle 1. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit wäbr. Natronlauge.

p-Toluolsulfosäure- ester:	Einsatzmenge in Mol			Reaktions- Temperatur ° C	Aus- beute % d. Th.*	Bemerkungen**
	p- Toluol- sulfo- chlorid	Alkohol	NaOH			

*Mit 25%iger Natronlauge:*

Methyl . . . . .	1	6	1,1	15—20	97	Schmp. 28°
Äthyl . . . . .	1	2,2	1,1	15—20	85	Schmp. 33°
n-Butyl . . . . .	1	1	1,37	40	66	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5046
n-Butyl . . . . .	1	1	1,35	10—15	55	6,2%
n-Octyl . . . . .	0,3	0,3	0,5	40	58	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4946
n-Octyl . . . . .	0,3	0,3	0,5	10—15	42,7	10,3%
2-Chloräthyl . .	0,5	0,5	0,65	10—15	79	Schmp. 22,5° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5296
Allyl . . . . .	1	1	1,1	15—20	75,4	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5209
Isopropyl . . . .	0,5	0,5	0,65	15	5	24%
β,β'-Dichlor- isopropyl . . .	0,5	0,5	1	5—6	91,9	Schmp. 55—55,5°***
Glycerindi . . .	0,33	0,3	1	10—15	14	20%
Benzyl . . . . .	1	1	1,25	2—15	95,6	Schmp. 56°
Phenyl . . . . .	0,5	0,5	0,62	60—100	93	Schmp. 95—96°
Kresyl . . . . .	0,5	0,5	0,62	60—100	95	—
Äthylphenyl . .	0,5	0,5	0,62	60—100	90	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5594
o-Nitrophenyl .	0,25	0,25	0,4	20—60	50,7	Schmp. 81°
p-Nitrophenyl .	0,25	0,25	0,4	20—60	59,6	Schmp. 97°

*Mit 40%iger Natronlauge:*

n-Propyl . . . . .	0,25	0,5	1	30—35	92,5	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5080
n-Butyl . . . . .	0,25	0,5	1	30—35	87,7	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5046
n-Octyl . . . . .	0,6	0,5	2,3	35—40	82,9	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4946
Isopropyl . . . .	0,25	0,5	1	30—35	36,5	} Schmp. 20° n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5065
Isopropyl . . . .	0,25	0,5	1	20—30	38,8	
Äthylen- glykoldi . . . .	0,5	0,5	2	30—35	15,1	80%
Butandiol- (1,3)-di . . . . .	1,2	0,5	5	30—40	75	20%

\* Die Ausbeute bezieht sich gegebenenfalls auf die im Unterschub eingesetzte Komponente.

\*\* Die Prozentzahlen geben den Sulfochloridgehalt des Produktes an.

\*\*\* C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> (M = 283,17). Ber. S 11,32. Gef. S 11,41. Nach L. Blanchard, Bull. Soc. chim. France (4) 41, 824 (1927): Schmp. 52 bis 53° (ohne Ausbeuteangaben).

Tabelle 2. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit wäßr. Natronlauge und Aceton.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol			Aceton in cem	Reaktions-Temperatur in °C	Ausbeute % d. Th.	Schmelzpunkt °C
	p-Toluolsulfchlorid	Alkohol	NaOH*				
n-Butyl . . . . .	0,5	0,5	0,8	100	1—8	47,4	—
Äthylenglykoldi . .	0,5	0,25	0,75	100	2—10	76,3	128
Glycerintri . . . . .	0,5	0,25	0,75	100	1—3	63,7	103—104
Phenyl . . . . .	0,25	0,25	0,4	50	20—50	98,7	95—96
o-Kresyl . . . . .	0,25	0,25	0,4	50	20—50	99,2	51
o-Nitrophenyl . . .	0,25	0,25	0,4	50	20—40	97,2	81
p-Nitrophenyl . . .	0,25	0,25	0,4	50	20—40	97,6	97
β-Naphthyl . . . . .	0,25	0,25	0,4	50	20—40	98,0	125—126
Hydrochinondi . .	0,5	0,25	0,8	100	30—45	95,8	163—164
Hydrochinondi . .	0,25	0,25	0,4	50	30—45	88,0	163—164

\* Es wurde in allen Fällen 25%ige NaOH eingesetzt.

Tabelle 3. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Hilfe von Natriumkarbonat.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol			Ausbeute % d. Th.	Schmelzpunkt °C
	p-Toluolsulfchlorid	Phenol	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
Phenyl . . . . .	0,5	0,5	0,5	75	95—96
o-Nitrophenyl . . . . .	0,05	0,05	0,05	94,3	81
m-Nitrophenyl . . . . .	0,05	0,05	0,05	95,6	114,5
p-Nitrophenyl . . . . .	0,05	0,05	0,05	95,6	97

Tabelle 4. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Ätzkali in ätherischer Lösung.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol			Äther in cem	Reaktions-Temperatur in °C	rück-gewonn. Alkohol %	Ausbeute % d. Th.
	p-Toluolsulfchlorid	Alkohol	KOH				
n-Butyl . . . . .	0,25	0,25	0,67	200	0 bis — 10	10,3	81,6*
n-Octyl . . . . .	0,25	0,25	0,67	200	— 3 bis — 5	25,1	73,2*
Allyl . . . . .	0,25	0,25	0,67	200	— 3 bis + 5	—	80,0
Äthylenglykoldi	0,5	0,25	1,4	300	3—4	—	76,2**

\* Ohne Berücksichtigung des rückgewonnenen Alkohols.

\*\* Da der Diester in Äther verhältnismäßig schwer löslich ist, wird vorteilhaft vor der Wasserzugabe filtriert.

und dieses Gemisch bei 15° weitere 4 Stdn. gerührt. Das Reaktionsgut wurde in kaltes Wasser gegossen und das sich abscheidende, schwerere Öl mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. So behandelt, erstarrte das Produkt ziemlich spontan. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser

Tabelle 5. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern aus den Komponenten ohne salzsäurebindendes Mittel.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.	Bemerkungen*
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	Temp. ° C	Zeit Stdn.		
n-Butyl . . . .	0,5	0,5	97	3	57,7	33,6%
n-Butyl . . . .	0,5	0,5	118	6	58,5	9,6%
n-Butyl . . . .	0,5	0,5	140	5	—	95,3% p-Toluolsulfosäure
n-Octyl . . . .	0,25	0,25	130	5	61,5	20%
2-Chloräthyl	1	2,5	125	4	86,4	1,46 Mol Chlorhydrin rückgewonnen
Phenyl . . . .	0,1	0,1	96	5	—	—
Phenyl . . . .	0,3	0,3	130	30	84	Schmp. 95—96°

\* Die Prozentzahlen geben den Sulfochloridgehalt des Produktes an.

Tabelle 6. Analysendaten einiger p-Toluolsulfosäureester.

p-Toluolsulfosäureester	Formel	Molekulargewicht	Schwefel		Verseifungszahl	
			ber.	gef.	ber.	gef.
n-Octyl* . . . . .	$C_{15}H_{24}O_3S$	284,40	11,27	11,18	197,3	198,5
Glycerindi* . . . . .	$C_{17}H_{20}O_2S_2$	400,45	16,01	15,90	280,2	281,7
Butandiol-(1,3)-di* . . . . .	$C_{18}H_{22}O_6S_2$	398,48	16,09	16,25	281,6	281,0
Glycerintri . . . . .	$C_{24}H_{26}O_9S_3$	554,63	17,34	17,35	—	—
m-Nitrophenyl . . . . .	$C_{13}H_{11}O_5NS$	293,29	10,93	10,92	191,3	192,0
$\beta$ -Naphthyl . . . . .	$C_{17}H_{14}O_3S$	298,34	10,75	10,80	188,1	188,6
Hydrochinondi . . . . .	$C_{20}H_{18}O_6S_2$	418,46	15,32	15,43	268,2	266,7

\* Erstmalig dargestellt.

gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 170,1 g Äthylester (85% d. Th., bezogen auf p-Toluolsulfochlorid), Schmp. 33°. Wenn die Darstellung bei zu tiefen Temp. (um 0°) durchgeführt wird, kann der Ester bis zu 10% p-Toluolsulfochlorid enthalten.

*Benzyl-p-toluolsulfonat.* 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) und 108 g Benzylalkohol (1 Mol) wurden unter Rühren und Kühlung bei 2 bis 11° innerhalb von 2½ Stdn. mit 100 ccm 25%iger NaOH (0,62 Mol NaOH) versetzt, 1 Std. weitergerührt und darnach die restlichen 95 g p-Toluolsulfochlorid eingetragen. Nun wurden bei 6 bis 15° im Laufe von 1½ Stdn. weitere 100 ccm 25%iger NaOH zutropfen gelassen und schließlich 3 Stdn. bei 1 bis 6° gerührt. Das Gemisch wurde zur weitgehenden Verseifung des Sulfochlorids noch 3 Stdn. bei 8° gerührt, dann mit Wasser verdünnt und das weiße, feine Kristallmehl abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Benzylester wog 250 g, das sind 95,6% d. Th., schmolz bei 56° und war chlorfrei. Der so bereitete Ester konnte mehrere Wochen ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

$C_{14}H_{14}O_3S$  (M = 262,31). Ber. S 12,22. Verseifungszahl 213,9.

Gef. S 12,27. Verseifungszahl 215,7.

*n-Octyl-p-toluolsulfonat.* Bei Zusatz von 235 ccm 40%iger NaOH zu einem gut gerührten Gemisch von 64 g n-Octylalkohol (0,5 Mol) und 114 g p-Toluolsulfochlorid (0,6 Mol) bei 30 bis 40° innerhalb von 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. und 2stünd. Ausrühren resultierte zunächst ein Ester mit 11% Sulfochloridgehalt. Nach 5 $\frac{1}{2}$ stünd. Rühren mit 40%iger Lauge bei 40° betrug der Sulfochloridgehalt nur noch 0,04%. Die Esterausbeute betrug 118 g, das sind 82,9% d. Th. Nur 4% der Ausbeute an Octylester waren durch die Laugenbehandlung verseift worden.  $n_D^{20}$ : 1,4946. Sdp.<sub>0,55</sub>: 167 bis 168°.

b) Darstellung mit wäbr. NaOH und Acetonzusatz.

*Glycerin-tri-p-toluolsulfonat.* 23 g Glycerin (0,25 Mol) und 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) wurden zunächst mit 100 ccm Aceton und dann bei 1 bis 3° mit 120 ccm 25%iger NaOH versetzt. Darnach wurde noch 5 Stdn. bei 1 bis 2° gerührt. Es wurden nach Zugabe von Wasser, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen 58,8 g Triester gewonnen (63,7% d. Th.); Schmp. 103 bis 104° (aus Alkohol).

*Hydrochinon-di-p-toluolsulfonat.* 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) und 27,5 g Hydrochinon (0,25 Mol) wurden in 100 ccm Aceton gelöst und in N<sub>2</sub>-Atmosphäre innerhalb 1 Std. bei 30 bis 45° 130 ccm 25%iger NaOH hinzugegeben, 1 Std. bei 20 bis 30° gerührt und dann Wasser hinzugefügt. Der Ester wurde abgesaugt, mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 100 g, das sind 95,8% d. Th. Schmp. 163 bis 164°.

Ein Versuch, in gleicher Weise das p-Oxyphenyl-p-toluolsulfonat darzustellen, mißlang, da auch hier Bildung des Hydrochinondiesters eintrat.

## 2. Esterdarstellung nach anderen Methoden.

*n-Butyl-p-toluolsulfonat.* Zu einer Lösung von 18,5 g n-Butylalkohol (0,25 Mol) in 100 ccm absol. Äther wurden 5,8 g Na hinzugefügt und vollständig gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei 1 bis 3° 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) in zirka 100 ccm Äther hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei 0° gerührt. Nach Zusatz von Wasser wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet. Es resultierten 44,7 g eines Produktes mit einem Sulfochloridgehalt von 9,23%, sodaß erst nach Entfernen desselben<sup>7</sup> 40,5 g reines n-Butyl-p-toluolsulfonat gewonnen wurden, das sind 71% d. Th.

Ein analoger Versuch mit n-Octylalkohol führte zu etwa dem gleichen Ergebnis.

Beim Arbeiten nach von A. L. Kranzfelder und F. J. Sowa<sup>8</sup> gemachten Angaben zur Darstellung des n-Butyl-p-toluolsulfonats wurde ebenfalls ein Produkt mit 10,8% p-Toluolsulfochlorid erhalten. Die Abdestillation des als Lösungsmittel dienenden großen Alkoholüberschusses führte zur weiteren Bildung von Dibutyläther. Der Sulfochloridgehalt bewirkte, wie immer, teilweise Zersetzung und Verfärbung des Produktes.

<sup>7</sup> Das Sulfochlorid wurde mit wäbr. Pyridin entfernt, worüber in Kürze berichtet wird.

<sup>8</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 1490 (1937).

### Zusammenfassung.

Bei den Versuchen, nach den beschriebenen Methoden p-Toluolsulfosäureester aus dem Sulfochlorid herzustellen, treten oft Schwierigkeiten auf. Es wurden daher die günstigsten Darstellungsarten bei den verschiedensten Alkoholen und Phenolen ermittelt, wobei auch eine neue Arbeitsweise gefunden wurde. Innerhalb der einzelnen Methoden wurden die Einflüsse der Reaktionsbedingungen festgestellt, die zur Erzielung optimaler Ausbeuten und möglichst reiner Produkte erforderlich sind. Im Rahmen dieser Versuche wurden einige Ester erstmalig dargestellt.