

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

II. Über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin.

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.)

Von organischen Basen sind Diäthylanilin und vor allem Pyridin zur Darstellung der p-Toluolsulfosäureester angewendet worden¹. Die Verwendung von Diäthylanilin ist auf substituierte Phenole beschränkt geblieben und hier wegen der *Ullmann-Nádaischen* Reaktion besonders studiert worden. Pyridin als salzsäurebindendes Mittel ist dagegen in wesentlich stärkerem Maße und bei den verschiedensten Arten von p-Toluolsulfosäureestern verwendet worden².

Bei der Darstellung mittels Pyridin können drei verschiedene, unerwünschte Nebenreaktionen auftreten: Ätherbildung, Chlorierung und Bildung von wasserlöslichen, quaternären Pyridiniumsalzen. Im allgemeinen treten diese Produkte bei entsprechender Kühlung nur in geringem Maße auf. Der Methyl-, Äthyl-, Allyl- und Benzylester der p-Toluolsulfosäure dagegen reagieren sehr leicht mit Pyridin unter Bildung der quaternären Salze, so daß die Darstellung dieser Ester besondere Maßnahmen erfordert, über die weiter unten berichtet wird. Wir versuchten weiters, die verschiedenen Toluolsulfosäureester mit bedeutend weniger Pyridin

¹ Bezüglich ausführlicher Literaturzusammenstellung sei wie in der I. Mitteilung auf die Diplomarbeit *D. Klamann*, Technische Hochschule Wien, 1949/50, verwiesen. Außerdem vgl. auch *R. S. Tipson*, *J. org. Chemistry* **9**, 235 (1944).

² *Z. B. F. Reverdin* und *P. Crépieux*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 2996 (1901); **35**, 1439 (1902). — *V. C. Sekera* und *C. S. Marvel*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 345 (1933); *Org. Syntheses* **20**, 50. — *H. Bretschneider* und *H. Haas*, *Mh. Chem.* **81**, 945 (1950).

zu erhalten, als bisher angegeben wurde, und gingen auch zur Herstellung größerer Estermengen über.

Es zeigte sich dabei, daß Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid nur in Anwesenheit hydroxylhaltiger Substanzen reagiert. Aus wasserfreiem, reinem Pyridin ließ sich p-Toluolsulfochlorid ohne Schwierigkeit auch in der Siedehitze umkristallisieren. Mit wasserhaltigem Pyridin reagierte es äußerst rasch und mit großer Wärmeentwicklung unter Bildung von p-toluolsulfosaurem und salzsaurem Pyridin. Eine so erhaltene Lösung setzte sich mit n-Butylalkohol in der Kälte praktisch nicht um. Bei Wasserbadtemperatur resultierte ein vollständig wasserlösliches Gemisch, das Butylpyridiniumsalze enthielt.

Bei Anwendung von trockenem Pyridin in der Kälte wurde (ebenfalls mit positiver Wärmetönung) stets nur der Ester gebildet, während wir in der Wärme neben den Pyridiniumsalzen die entsprechenden Alkylchloride erhalten haben. Die Versuche, n-Hexyl-, n-Octyl- und 1,6-Hexandiol-di-p-toluolsulfonat mit Hilfe von Pyridin bei etwa 60° darzustellen, ergaben fast keine Ester, aber große Mengen der entsprechenden Chloride neben Pyridiniumsalzen. Da *K. Heß* und *H. Stenzel*³, zunächst allerdings nur bei Zuckerderivaten, annahmen, daß die Chlorierung nach der Esterbildung durch Einwirkung von Pyridinhydrochlorid verläuft, und eine Ausweitung dieser Theorie bisher nicht gelungen ist⁴, wurden Versuche unternommen, Carbonsäure- und Sulfosäureester mit wasserfreiem Pyridinhydrochlorid zu spalten in Anlehnung an die Ätherspaltung nach *V. Prey*⁵.

Sowohl Carbon- als auch besonders p-Toluolsulfosäureester wurden von geschmolzenem Pyridinhydrochlorid unter Bildung der entsprechenden Menge Alkylchlorid gespalten. Bei Durchführung der Versuche in Analogie zu *Heß* und *Stenzel*³ in Pyridinlösung bei etwa 100° wurden erwartungsgemäß nur Pyridiniumsalze erhalten, so daß es nicht möglich war, festzustellen, ob intermediär auch hier die Alkylchloride entstanden waren. Es wurde daher eine Spaltung des Octyl-p-toluolsulfonats in siedendem Chloroform bei Abwesenheit von freiem Pyridin ausgeführt, wobei wieder das Alkylchlorid isoliert werden konnte; der n-Octylalkohol selbst ergab unter diesen Bedingungen kein Chlorid.

Weiter wurde eine Esterdarstellung mit Pyridin bei 60 bis 80° ausgeführt, bei der das gebildete Pyridinhydrochlorid durch wasserfreie Soda abgefangen wurde. Tatsächlich konnte neben wasserlöslichem Pyridiniumsalz nur der p-Toluolsulfosäureester gefaßt werden; Alkylchlorid war nicht entstanden. Unsere Untersuchungen über die Reaktion von Pyridin-

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 981 (1935).

⁴ *R. S. Tipson*, J. org. Chemistry **9**, 235 (1944).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 350, 445 (1942).

hydrochlorid mit Estern sind noch nicht abgeschlossen, doch können die angeführten Ergebnisse bereits zur Festigung der genannten Theorie beitragen.

Mit zunehmendem Molekulargewicht reagieren die p-Toluolsulfosäureester einwertiger aliphatischer Alkohole immer träger mit Pyridin, so daß die Bildung von Pyridiniumverbindungen in den Hintergrund tritt. Die Esterausbeuten steigen demgemäß an. Nach unseren Versuchsergebnissen ist in Übereinstimmung mit *Tipson*⁴ nur zweierlei bei der Darstellung von Sulfosäureestern mit Hilfe von Pyridin erforderlich. Einerseits müssen alle Reaktionspartner völlig wasserfrei sein, da das Sulfochlorid sonst sofort hydrolysiert wird. Andererseits muß die Reaktion bei entsprechend tiefen Temperaturen (meist um 0°) durchgeführt werden. Nur ausnahmsweise (z. B. bei höheren aliphatischen Alkoholen) genügen Temperaturen von 15 bis 20°.

Bei den von *Tipson*⁴ beschriebenen kleinen Ansätzen in viel überschüssigem Pyridin konnten auch wir sofort alles Sulfochlorid zusetzen. Um aber große Estermengen mit relativ wenig Pyridin darzustellen, mußten wir das Gemisch Alkohol-Pyridin gut kühlen, ehe unter steter Kontrolle der Temperatur das p-Toluolsulfochlorid eingetragen wurde. Umgekehrte Arbeitsweisen ergaben schlechtere Ausbeuten. Überschüssiges Pyridin wurde nur so viel eingesetzt, als zur Erzielung einer gut rührbaren Reaktionsmasse notwendig war. Ein Zusatz von Äther od. dgl. bot bei höheren Alkoholen keinen besonderen Vorteil.

So ließen sich die verschiedensten Ester leicht darstellen. Genaue Einhaltung der Bedingungen war bei den Derivaten des Äthylenglykols erforderlich, bei denen schon zu lange Reaktionszeit wasserlösliche Pyridiniumverbindungen entstehen ließ.

Die Veresterung des Glycerins lieferte bei Anwendung von 2 Molen p-Toluolsulfochlorid einen Diester; 3 Mole ergaben dagegen den Triester.

Bei Phenolen hat diese Methode keine große Bedeutung, da deren Ester mit Lauge oder Natriumcarbonat viel billiger und einfacher dargestellt werden können⁶.

*Tipson*⁴ hat beobachtet, daß bei tiefer Temperatur unter Einhaltung einer bestimmten Reaktionszeit auch mit Hilfe von Pyridin z. B. 72% p-Toluolsulfosäureäthylester erhalten werden können. Es ist also diesfalls die Bildungsgeschwindigkeit des Esters größer als die der Pyridiniumverbindung. Die einander widersprechenden Berichte über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin gegenüber denen mit Pyridin-Chloroform-Gemischen⁷ ließen uns vermuten, daß auch durch Chloroformzusatz die Bildung der Pyridiniumverbindungen verzögert

⁶ F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. 82, 452 (1951).

⁷ K. Freudenberg und H. Heß, Liebigs Ann. Chem. 448, 121 (1926).

werden könnte. In dieser Richtung ausgeführte Versuche (vgl. Tabelle 2) zeigten, daß tatsächlich durch Lösungsmittelzusätze auch jene p-Toluolsulfosäureester mit Pyridin darstellbar sind, bei denen sonst nur die Pyridiniumverbindungen der Ester anfallen. Vorläufig wurden Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther erprobt. Die Wirksamkeit von Äther beruht wohl zum Teil darauf, daß wegen seines diesbezüglich geringfügigen Lösevermögens gebildetes Pyridinhydrochlorid während der Reaktion teilweise ausfällt. In welcher Weise Lösungsmittel die Bildung von Pyridiniumverbindungen verhindern, kann aber erst nach umfassenderen Versuchen gesagt werden.

Die anfangs berichtete heftige Reaktion von wasserhaltigem Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid ermöglichte, alle Ester säurechloridfrei zu erhalten, die nicht allzu leicht Pyridiniumverbindungen bilden. Durch Behandlung des event. in Äther gelösten Esters mit wäbrigem Pyridin läßt sich das p-Toluolsulfochlorid quantitativ entfernen. Auf Grund dieser Reaktionsweise haben wir auch eine Methode zur raschen qualitativen und quantitativen Bestimmung von Sulfochloriden entwickelt, worüber getrennt berichtet wird.

Bei den in dieser Arbeit sowie in der I. Mitt.⁶ als günstig angegebenen Methoden fielen die p-Toluolsulfosäureester, wenn nicht anders vermerkt, ohne Destillation und Umkristallisation stets sehr rein an. Da der Reinheitsgrad der Ester wesentlich ihr Verhalten bestimmt, berichten wir im experimentellen Teil auch von unseren Beobachtungen über die Eigenschaften der von uns dargestellten p-Toluolsulfonate.

Experimenteller Teil.

Es werden nur die unseres Wissens erstmalig dargestellten p-Toluolsulfosäureester näher beschrieben.

a) Darstellung mit Pyridin.

n-Hexyl-*p*-toluolsulfonat⁸. 26 g *n*-Hexylalkohol (0,2 Mol) und 80 g Pyridin (1 Mol) wurden unter Rühren auf -8° abgekühlt und bei -3 bis -8° mit 45 g p-Toluolsulfochlorid (0,24 Mol) versetzt. Darnach wurde 5 Stdn. bei 0 bis -8° gerührt, mit Wasser und schließlich mit verd. Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt. Der sich abscheidende Ester wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verd. HCl, Wasser, verd. NaOH und wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Ester im Ölpumpenvak. bei $149^{\circ}/0,5$ mm destilliert. Ausbeute: 44,3 g (86,4% d. Th.); n_D^{20} : 1,4996.

$C_{13}H_{20}O_3S$ (M = 256,35). Ber. S 12,51. Verseifungszahl 218,9.
Gef. S 12,64. Verseifungszahl 219,0.

⁸ K. H. Slotta und R. Behnisch, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 360 (1933), haben den *n*-Hexylester dargestellt, ohne nähere Angaben über ihn zu machen.

Tabelle 1. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin.

Ester	Einsatzmengen in Mol			Zugabe-		-Ausröhren		Ausbeuten bez. auf Alkohol %
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	Pyridin	Zeit Stdn.	Temperatur °C	Zeit Stdn.	Temperatur °C	
n-Propyl	0,27	0,25	1	1	—4 bis —10	5	—2 bis —10	86,1
n-Butyl	0,55	0,5	1,25	2	—8 bis —10	2	—8	86,8
n-Hexyl	0,24	0,2	1	1	—3 bis —8	5	0 bis —8	86,4
n-Octyl	0,24	0,2	1	$\frac{3}{4}$	—4 bis —8	5	0 bis —7	90,5
n-Dodecyl . . .	0,24	0,2	1	1	—4 bis —8	5	—2 bis —6	97,9
n-Octadecyl . .	1,2	1	5	5	7—22	3	22	98,0
Isopropyl . . .	1,1	1,05	2	5	—10 bis +10	3	8—9	78,0
Cyclohexyl . .	1	1	2	3	7—10	5	7—11	81,0
Cyclopentyl . .	0,55	0,5	1,25	$1\frac{1}{2}$	1—2	1	1—2	84,7
β -Chloräthyl .	0,3	0,25	0,63	$1\frac{1}{2}$	1—3	1	1—2	96,6
Carbäthoxy-methyl* . .	0,5	0,5	1	2	0—5	—	—	60,0
Äthylenglykoldi . .	0,52	0,25	1	2	—4 bis —10	2	—4 bis —8	87,3
Butandiol-(1,3)-di . . .	0,52	0,25	1,5	2	1—4	2	2—8	67,9
Hexandiol-(1,6)-di . . .	2,2	1	5	5	—5 bis 0	4	0—1	78,5
Glycerindi . . .	0,55	0,25	1,25	1	2—5	4	2—5	71,0
Glycerintri . . .	0,36	0,1	0,75	2	—2 bis +5	2	0—1	93,3
Phenyl	0,2	0,2	0,5	—	30	2	0—10	80,0
o-Nitrophenyl	0,1	0,1	0,25	—	30	2	0—10	81,0
p-Nitrophenyl	0,1	0,1	0,25	—	30	2	0—10	84,4

* $C_{11}H_{14}O_5S$ (M = 258,28). Ber. S 12,41. Verseifungszahl 434,5.
Gef. S 12,58. Verseifungszahl 433,2.

Schmp. 47 bis 48°. Von M. S. Newman und B. J. Magerlein, J. Amer. chem. Soc. 69, 469 (1947), nur flüssig erhalten.

Die Darstellung der p-Toluolsulfosäureester der anderen aliphatischen Alkohole wurde analog durchgeführt (vgl. Tabelle 1). Nach Verdünnen mit Wasser bzw. Ansäuern mit HCl fest anfallende Ester werden am vorteilhaftesten sofort abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Cyclopentyl-p-toluolsulfonat. 43 g Cyclopentanol (0,5 Mol) wurden in 100 g trockenem Pyridin (1,25 Mol) gelöst und auf 1° abgekühlt. Bei dieser Temp. wurden unter Röhren innerhalb 90 Min. 104,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,55 Mol) eingetragen und anschließend noch 1 Std. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der noch flüssige Ester mit Kaliumcarbonat getrocknet und abfiltriert. Ausbeute: 101,7 g (84,7% d. Th.); n_D^{20} : 1,5245; Schmp. 28°.

$C_{12}H_{16}O_3S$ (M = 240,31). Ber. S 13,34. Verseifungszahl 233,5.
Gef. S 13,17. Verseifungszahl 229,8.

Hexandiol-(1,6)-di-p-toluolsulfonat. 120 g 1,6-Hexandiol (1 Mol) wurden in 400 g Pyridin (5 Mol) gelöst, auf -5° abgekühlt und dann unter Rühren 420 g p-Toluolsulfochlorid (2,2 Mol) so zugegeben, daß die Temp. stets zwischen -5 und 0° blieb. Als nach 5 Stdn. alles Sulfochlorid eingetragen war, wurde noch weitere 4 Stdn. ausgerührt und wie sonst aufgearbeitet. Ausbeute: 334 g (78,5% d. Th.). Der Schmp. betrug zunächst 68° , nach Umkristallisation aus Benzol und Alkohol 71 bis 72° .

$C_{20}H_{26}O_6S_2$ (M = 426,53). Ber. S 15,03. Verseifungszahl 263,1.
Gef. S 15,19. Verseifungszahl 265,3.

b) Darstellung mit Pyridin in Lösungsmitteln.

Methyl-p-toluolsulfonat. 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) und 18 g absol. Methanol wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und auf 1 bis 3° abgekühlt. Bei dieser Temp. wurden 40 g Pyridin (0,5 Mol) unter Rühren zutropfen gelassen und anschließend noch $\frac{1}{2}$ Std. weitergerührt. Die so erhaltene Lösung roch stark nach Pyridin, reagierte aber sauer (Pyridinchlorhydrat). Durch Zugabe von verd. Salzsäure wurde das Pyridin in das Hydrochlorid übergeführt und die abgetrennte Chloroformlösung darnach mehrmals mit Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen der Lösung und Abtreiben des Chloroforms verbleibende Ester erstarrte beim Abkühlen vollständig, zeigte einen Schmp. von 28 bis 29° und war vollkommen sulfochloridfrei. Ausbeute: 33,6 g Methyl-p-toluolsulfonat (72,3% d. Th.). Bei Siedetemperatur der Chloroformlösung bildete sich bei sonst gleicher Reaktionsdurchführung die Pyridiniumverbindung.

Der Versuch konnte mit dem gleichen Ergebnis auch in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther durchgeführt werden. Ebenso wurden das Äthyl- und Allyl-p-toluolsulfonat dargestellt (vgl. Tabelle 2).

Benzyl-p-toluolsulfonat. 27 g Benzylalkohol und 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (je 0,25 Mol) wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und auf -14° abgekühlt. Unter Rühren wurden innerhalb 1 Std. bei -7 bis -12° 40 g Pyridin (0,5 Mol) zutropfen gelassen und noch 20 Min. bei dieser Temp. gerührt. Nach Zusatz von verd. Salzsäure wurde die Chloroformschicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Chloro-

Tabelle 2. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin in Lösungsmitteln.

Ester	Einsatzmengen in Mol			Zugabe-		Ausrühren		Ausbeuten bez. auf Sulfo- chlorid %
	p-Toluol- sulfo- chlorid	Alkohol	Pyridin	Zeit Stdn.	Temperatur $^{\circ}$ C	Zeit Stdn.	Temp. $^{\circ}$ C	
Methyl	0,25	0,5	0,5	$2\frac{1}{2}$	1—3	$2\frac{1}{2}$	1—2	72,3
Methyl*	0,25	0,5	0,5	2	1—3	2	1—3	70,9
Methyl**	0,25	0,5	0,5	$1\frac{1}{4}$	1—3	$1\frac{1}{2}$	1—3	87,4
Äthyl	0,25	0,32	0,5	2	3—4	$2\frac{1}{2}$	3—4	85,0
Allyl	0,25	0,25	0,5	2	1—4	2	1—3	63,2
Benzyl	0,25	0,25	0,5	1	—7 bis —12	$\frac{1}{3}$	—10	70,5

* Versuch mit Tetrachlorkohlenstoff.

** Versuch mit Äther.

form wurde dann bei Normaltemp. abgedunstet, da beim Erwärmen der Lösung Zersetzung eintreten kann. Ausbeute: 46,2 g Benzyl-p-toluolsulfonat (70,5% d. Th.).

Wurde der gleiche Ansatz bei 1 bis 3° mit Pyridin versetzt (wie beim Methyl ester beschrieben), so resultierte Benzylchlorid.

c) *Sulfochloridentfernung aus n-Butyl-p-toluolsulfonat mit Hilfe von Pyridin.*

300 g n-Butyl-p-toluolsulfonat mit einem Sulfochloridgehalt von 11,3% wurden mit etwas Eis versetzt und unter Rühren oder Schütteln etwa 50 g Pyridin, das 5 bis 10 g Wasser enthielt, hinzugegeben. Die Temp. wurde bei 30 bis 40° gehalten. Bei zu tiefen Temp. verseifte das p-Toluolsulfochlorid schlechter. Nach beendeter Hydrolyse wurde verd. HCl bis zur vollständigen Bindung des Pyridins zugesetzt und die wäbr. Schicht abgetrennt. Nach Waschen mit Wasser, verd. Natronlauge und wieder mit Wasser wurde getrocknet. Die erhaltenen 260 g Ester waren vollkommen sulfochloridfrei.

d) *Umsetzung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridinhydrochlorid.*

Umsetzung des n-Butyl-p-toluolsulfonats. 22,8 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 18,5 g Pyridinhydrochlorid (0,16 Mol) wurden zirka 1 Std. am absteigenden Kühler im Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt. Das in ziemlich heftiger Reaktion gebildete Butylchlorid wurde aufgefangen und wog 7,95 g (86,5% d. Th.). Sdp.₇₆₀: 78°; n_D²⁰: 1,4021.

Die Umsetzung des Äthyl-p-toluolsulfonats verlief analog.

Umsetzung des n-Butyl-p-toluolsulfonats mit Pyridinhydrochlorid in Pyridinlösung. 22,8 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) wurden in 20 g Pyridin (0,25 Mol) gelöst und mit 16 g Pyridinhydrochlorid (0,14 Mol) versetzt. Nach 5stünd. Erhitzen am siedenden Wasserbad wurde mit verd. HCl versetzt und die wäbr. Lösung ausgeäthert. Der Äther enthielt kein Butylchlorid.

Die wäbr. Lösung wurde nun mit KOH stark alkalisch gemacht und 7 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ein Teil dieser Lösung wurde sodann alkalisch destilliert, wobei nur etwas Pyridin erhalten wurde. Der Rest der Lösung wurde erst nach Ansäuern mit Salzsäure destilliert. Butylchlorid konnte auch hier nicht isoliert werden. Erwartungsgemäß hatten sich Pyridiniumverbindungen gebildet.

Ein analoger Versuch mit n-Octyl-p-toluolsulfonat zeigte das gleiche Ergebnis.

Umsetzung des n-Octyl-p-toluolsulfonats mit Pyridinhydrochlorid in Chloroformlösung. 28,4 g n-Octyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 18,5 g Pyridinhydrochlorid (0,16 Mol) wurden mit 38 g Chloroform versetzt und dieses Gemisch unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Chloroformschicht mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abgedampft und das Produkt im Vak. destilliert. Es wurden 13,5 g n-Octylchlorid (91% d. Th.) gewonnen. (Sdp.₁₆: 78 bis 79°; n_D²⁰: 1,4318.) Da als Rückstand 1,6 g unveränderter n-Octylester verblieben, wurden 96,5% des gespaltenen Esters als Octylchlorid erhalten.

Versuch der Umsetzung von n-Octylalkohol mit Pyridinhydrochlorid in Chloroformlösung. 13 g n-Octylalkohol (0,1 Mol) und 18 g Pyridinhydrochlorid

(0,156 Mol) wurden mit 25 ccm Chloroform versetzt und 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser gewaschen, die Chloroformschicht getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vak. destilliert und erwies sich als n-Octylalkohol, der fast quantitativ wiedergewonnen wurde (Sdp.₉: 82 bis 84°). In der wäbr. Lösung konnten 0,156 Mol Pyridinhydrochlorid durch Chlortitration ermittelt werden. Es hatte also kein Umsatz stattgefunden.

Bildung von n-Hexylchlorid aus n-Hexylalkohol, Sulfochlorid und Pyridin in der Wärme. 38 g p-Toluolsulfochlorid und 20,4 g n-Hexylalkohol (je 0,2 Mol) wurden mit 32 g Pyridin (0,4 Mol) unter Rühren versetzt, wobei die Temp. des Reaktionsgemisches auf 50 bis 60° stieg. Nach zirka 1 Std. wurde Wasser und HCl zugegeben, die wasserunlösliche Schicht in Äther aufgenommen, getrocknet und der Ätherrückstand im Vak. fraktioniert. Es wurden 8,5 g n-Hexylchlorid erhalten (35,4%) (Sdp.₇₅₉: 131 bis 132°; n_D^{20} : 1,4199). Als Rückstand hinterblieb etwas n-Hexyl-p-toluolsulfonat.

Bei ähnlichen Versuchen mit n-Octylalkohol und 1,6-Hexandiol wurden ebenfalls die entsprechenden Chloride erhalten.

Darstellung von n-Butyl-p-toluolsulfonat aus n-Butylalkohol, Sulfochlorid, Pyridin und Soda in der Wärme. 14,8 g n-Butylalkohol (0,2 Mol), 30 g wasserfreie Soda und 40 g Pyridin (0,5 Mol) wurden unter Rühren innerhalb 1 Std. bei 60 bis 80° mit 38 g p-Toluolsulfochlorid (0,2 Mol) versetzt. Bei jeder Sulfochloridzugabe trat lebhaftes CO₂-Entwicklung und Temperaturerhöhung um 15 bis 20° ein. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch allmählich mit Wasser versetzt, wobei abermals heftiges Schäumen auftrat. Nach Ansäuern mit verd. HCl wurden 7 g n-Butyl-p-toluolsulfonat als wasserunlösliche Schicht erhalten (15,3% d. Th.; n_D^{20} : 1,5045; Verseifungszahl: Ber. 245,8, gef. 244,5). Das Produkt war frei von Butylchlorid. Bei der hohen Reaktionstemp. war hauptsächlich die Pyridiniumverbindung entstanden.

Über Eigenschaften der p-Toluolsulfosäureester.

Die p-Toluolsulfosäureester mit niederem Schmp. sind oft nur schwer zur Kristallisation zu bringen. Diese oft wochenlang unter ihrem Schmp. als Flüssigkeit haltbaren Ester erstarren spontan, wenn sie geimpft oder noch stärker unterkühlt werden.

Die p-Toluolsulfosäureester der niederen primären aliphatischen Alkohole können im Vak. der Ölpumpe destilliert werden. Beim n-Octylester setzt aber bereits eine geringe Zersetzung unter Bildung freier Sulfosäure ein. Wir fanden im Destillat etwa 1 bis 2% freie Sulfosäure, die nach einiger Zeit in Form von Nadeln auskristallisierte. Sie konnte durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Der 2-Äthyl-n-hexylester zerfiel im Vak. von 1 mm in p-Toluolsulfosäure und 2-Äthylhexen-(1). Beim n-Hexylester war eine Zersetzung kaum merklich. Aus dem Dodecylester kann nur noch enthaltener Laurylalkohol bis unter 1% abdestilliert werden, ohne daß eine wesentliche Zersetzung des Esters eintritt.

Die Ester von unsubstituierten Phenolen sind im allgemeinen bis zu Temp. von 180° beständig und durch wäbr. Lauge schwer verseifbar.

Die p-Toluolsulfosäureester sek. aliphat. und cycloaliphat. Alkohole sind temperaturempfindlich und zersetzen sich bei etwa 150°. Destillierbar sind sie daher nur bei entsprechend hohem Vak. Die Ester cycloaliphat. Alkohole und auch der des Allylalkohols neigen beim längeren Aufbewahren

zur Zersetzung, vor allem wenn sie mit p-Toluolsulfochlorid oder sonst verunreinigt sind. So zersetzte sich das Cyclopentyl-p-toluolsulfonat nach monatelangem Stehen unter Bildung zweier Schichten. Die untere bestand aus p-Toluolsulfosäure, die obere aus einem nicht näher untersuchten Harz.

Beim Benzyl-p-toluolsulfonat beobachteten wir die auch von *Gilman* und *Beaber*⁹ beschriebene und verschiedentlich^{10, 4} näher untersuchte, spontane Zersetzung. Der von uns mit wäßr. NaOH dargestellte Benzylester⁶ war praktisch frei von Sulfochlorid und konnte ohne Zers. mehrere Wochen im Exsikkator über Calciumchlorid oder in einer Pulverflasche aufbewahrt werden. Um den Einfluß von Beimengungen auf die Haltbarkeit des Esters festzustellen, haben wir einen Teil des Esters aus benzolischer Lösung mit Petroläther nach *Medwedew* und *Alexejewa*¹⁰ gefällt und eine 2. Probe mit Petroläther nach *Tipson*⁴ gewaschen. Aber auch die so behandelten Produkte waren nicht beständiger als der ursprüngliche Benzylester. Im Exsikkator über Schwefelsäure zersetzte sich das nach *Medwedew* und Mitarbeiter¹⁰ gereinigte p-Toluolsulfonat auch bei uns nach 20 Min., die beiden anderen erst nach einigen Stdn. Über konz. Salzsäure zerfielen alle drei Produkte nach zirka 2 Tagen. Mit p-Toluolsulfosäure verunreinigt, waren sie nur wenige Stdn. beständig. p-Toluolsulfochlorid führte erst nach etwa 2 Tagen zum Zerfall. Bei Zugabe von Benzylalkohol nahm die Haltbarkeit nicht wesentlich ab.

Wir versuchten, die Zersetzungsprodukte weitgehendst zu identifizieren. Bei heftiger Reaktion bildete sich zunächst eine dunkle Schmelze, die sich in 2 Schichten trennte. Beide erstarrten während der Abkühlung. Die untere, wasserlösliche Schicht bestand aus p-Toluolsulfosäure, die in der entsprechenden Menge entstanden war. Die obere Schicht besaß die gleichen Eigenschaften, die *Zincke*¹¹ und *Zonew*¹² bei Verbindungen der Zusammensetzung $(C_7H_8)_x$ beschrieben haben, die sie durch Erwärmen von Benzylchlorid mit fein verteiltem Silber oder Kupfer, bzw. durch Vermischen von Benzylchlorid mit Stannichlorid erhielten. Bei milderer Zersetzung entstanden flüssige, niederepolymere Anteile, die teilweise im Vak. zwischen 100 und 200°/9 mm destilliert werden konnten¹³.

Nach unseren Untersuchungen wird eine Zersetzung des Benzyl-p-toluolsulfonats durch p-Toluolsulfosäure und Schwefelsäure katalysiert. p-Toluolsulfochlorid wirkt vermutlich erst nach Bildung freier Sulfosäure. Salzsäure hat eine geringere Wirkung, während Benzylalkohol keinen bedeutenden Einfluß hat.

Zusammenfassung.

Die Umsetzung von Alkoholen und Phenolen mit p-Toluolsulfochlorid zu den entsprechenden Estern mit Hilfe von Pyridin wurde studiert.

⁹ *H. Gilman* und *N. J. Beaber*, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 518 (1925).

¹⁰ *S. S. Medwedew* und *E. N. Alexejewa*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 131 (1932). — *J. Ogata*, *R. Kometsani* und *R. Oda*, *Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokio)* **22**, 583 (1943).

¹¹ *T. Zincke*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **2**, 739 (1869); *Liebigs Ann. Chem.* **150**, 368 (1869).

¹² *N. S. Zonew*, *J. russ. physik.-chem. Ges.* **48**, 550 (1916).

¹³ Vgl. hierzu auch *Z. Földi*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 656 (1927).

Es wurden dazu günstige Arbeitsbedingungen ermittelt und einige p-Toluolsulfosäureester neu dargestellt.

Es wurde gefunden, daß die Bildung von Pyridiniumverbindungen durch Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, unterdrückt wird, so daß auf diese Weise auch die niederen Ester leicht mit Pyridin erhalten werden.

Durchgeführte Spaltungen von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridinhydrochlorid ergaben die entsprechenden Alkylchloride, wodurch die bei zu hohen Veresterungstemperaturen auftretende Bildung derselben erklärt werden kann.