

## Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

IV. Über die Alkylierung von Alkoholen, Mercaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Von

**F. Drahowzal und D. Klamann.**

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

(Eingelangt am 30. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Die Alkylierung aliphatischer Hydroxylgruppen mit Hilfe von p-Toluolsulfosäureestern ist nur sehr selten, wohl wegen der geringen Aussicht auf befriedigende Ergebnisse, versucht worden. *G. R. Clemo* und *W. H. Perkin jr.*<sup>1</sup>, sowie *J. Ferns* und *A. Lapworth*<sup>2</sup> alkylierten lediglich Benzylalkohol. *L. Blanchard*<sup>3</sup> erhielt Methyläther von Chloralkoholen durch mehrstündiges Erhitzen derselben auf 150° mit Methyl-p-toluolsulfonat, und *J. Ferns* und *A. Lapworth* setzten Natriumäthylat und Phenyl-p-toluolsulfonat zu Phenetol um. *M. S. Morgan* und *L. H. Cretcher*<sup>4</sup> stellten noch fest, daß in Gegenwart von Äthylalkohol Sulfosäureäthylester mit Natriumäthylat nach einer Reaktion II. Ordnung reagieren.

Ebenso spärlich sind die Angaben über die Alkylierung von Mercaptanen und Thiophenolen. *H. Gilman* und *N. J. Beaber*<sup>5</sup> haben den p-Toluolsulfosäure-äthyl- und -2-chloräthylester in Gegenwart von 15- bis 20%iger Natronlauge auf diese einwirken gelassen. *K. H. Slotta* und *W. Franke*<sup>6</sup> dagegen haben Propyl- sowie Butyl-p-tolylsulfid durch Erhitzen mit der berechneten Menge Ester und Ätzkali erhalten, wobei sie nicht in allen Fällen Alkohol als Lösungsmittel verwenden mußten. An

<sup>1</sup> J. chem. Soc. London **121**, 642 (1922).

<sup>2</sup> J. chem. Soc. London **101**, 273 (1912).

<sup>3</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 824 (1927).

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. **70**, 375 (1948).

<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. **47**, 1449 (1925).

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

höheren Alkylierungen wurden unseres Wissens nur einmal eine solche von *J. Kenyon* und Mitarbeitern<sup>7</sup> beim Thiophenol mit dessen Natriumsalzlösung in Alkohol und dem  $\beta$ -Octyl- und Benzylmethylcarbinol-p-toluolsulfonat durchgeführt.

Trotz der geringen Aussicht auf Erfolg haben wir der Vollständigkeit halber auch die Alkylierung aliphatischer Alkohole versucht. Die noch billigen niederen Alkohole können dabei einfach im Überschuß angewandt werden und so gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Ihr Lösevermögen für Ätzalkalien genügte auch, um mit solch einem im Überschuß verwandten Alkohol entsprechend konzentrierte alkoholische Laugen herzustellen, die dann mit den verschiedensten p-Toluolsulfosäureestern in der Siedehitze umgesetzt wurden. Es konnte aber auch dem wasserfreien Alkohol die nötige Menge Natrium zur Bildung des Alkoholates zugesetzt und diese Lösung wie oben mit einem Ester zur Reaktion gebracht werden. Die Ausbeuten waren nach beiden Arbeitsweisen etwa gleich und betragen zirka 70 bis 80% d. Th. Die erstgenannte Darstellungsart hatte den Vorteil, daß der benötigte Alkohol nicht absolutiert zu werden brauchte.

Bei den wesentlich kostbareren höheren aliphatischen Alkoholen, die außerdem Ätzalkalien kaum lösen, wurden Natriumalkoholate in Gegenwart von Benzol hergestellt, die dann mit dem Sulfosäureester bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches umgesetzt wurden.

Die so dargestellten höheren Äther enthielten aber stets noch Alkohole, die sowohl von einer unvollständigen Umsetzung des Alkoholats als auch von teilweiser Verseifung der Ester herstammten. Dieser Alkoholgehalt der Dialkyläther stieg mit zunehmendem Molekulargewicht der Alkylreste und mußte durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure entfernt werden.

Sekundäre Alkohole ließen sich ebenfalls alkylieren, und es konnte auch mit deren p-Toluolsulfosäureestern alkyliert werden. Bei der Darstellung des n-Propyl-iso-propyläthers ergab n-Propylalkohol mit dem iso-Propyl-p-toluolsulfonat alkyliert etwas schlechtere Ausbeuten als der iso-Propylalkohol mit n-Propyl-p-toluolsulfonat. Dies läßt erkennen, daß der Unterschied in der Alkylierbarkeit zwischen primärem und sekundärem Hydroxyl nicht so groß ist, wie die Wirksamkeit als Alkylierungsmittel beim Übergang zum sekundären Alkohol-p-toluolsulfonat absinkt. Unsere Versuche zur Darstellung des Äthylbenzyläthers mit dem Äthyl-p-toluolsulfonat bestätigten sowohl die Angaben von *Clemo* und *Perkin*<sup>1</sup> als auch die von *Ferns* und *Lapworth*<sup>2</sup>.

Nachdem sich Phenole in wäßrig-alkalischer Lösung glatt alkylieren ließen, wurde versucht, auch die sich ähnlich verhaltenden Thiokörper

<sup>7</sup> *J. Kenyon*, *H. Phillips* und *V. P. Pittman*, *J. chem. Soc. London* 1935, 1072.

umzusetzen. Tatsächlich konnten auch hier vorzügliche Ausbeuten erzielt werden, wobei selbst die Einführung von Dodecylresten leicht gelang, ohne daß eine Änderung des für die Phenolalkylierung ausgearbeiteten Verfahrens nötig war<sup>8</sup>. Besonders sei nur auf die guten Ausbeuten an Äthylen-bis-p-tolylsulfid hingewiesen, das durch Alkylierung von p-Thio-kresol mit dem Glykoldiester erhalten wurde.

Bei der Darstellung des n-Dodecylbutylsulfids mit Hilfe des Dodecyl-p-toluolsulfonats waren 13,3% des eingesetzten Esters in Di-n-dodecylsulfid übergegangen. Ob sofort ein Austausch der Alkylgruppe des Esters mit der des Merkaptans oder erst nachträglich mit der des schon gebildeten Dodecylbutylsulfids erfolgt, muß noch untersucht werden.

Ähnlich wie beim n-Propyl-iso-propyläther konnte auch beim n-Butyl-iso-propylsulfid entweder Butylmerkaptan mit dem iso-Propylester oder iso-Propylmerkaptan mit dem Butylester alkyliert werden. Die hier noch viel augenscheinlichere Verbesserung der Ausbeute bei Alkylierung der sekundären Sulfhydrylgruppe mit primärem Ester (vgl. Tabelle 2) läßt vermuten, daß sekundäre Merkaptane leichter alkylierbar sind als primäre.

### Experimenteller Teil.

#### *Äthyl-n-butyläther.*

In 50 ccm absol. Äthanol wurden 5 g Na (0,22 Mol) gelöst und 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren allmählich erwärmt, wobei die Reaktion ziemlich spontan eintrat. Nach Abklingen derselben wurde noch 30 Min. am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, eine 10%ige NaCl-Lösung zugefügt und geschüttelt. Der sich nun abscheidende Äther wurde abgetrennt, mehrmals mit NaCl-Lösung gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. Ausbeute: 15,8 g Äthyl-n-butyläther vom Sdp. 90 bis 91°, d. s. 77,5% d. Th.

#### *Methyl-n-octadecyläther.*

Bei einer analogen Darstellung von 0,1 Mol Methyl-n-octadecyläther wurden 25 g eines Rohproduktes erhalten, das 30% Octadecylalkohol und 8,6% überschüssigen Octadecylester enthielt, so daß die Ausbeute an Äther nur 61% d. Th. betrug.

#### *n-Propyl-iso-propyläther.*

24 g Isopropylalkohol (0,4 Mol) wurden mit 4,6 g Na (0,2 Mol) umgesetzt und 43 g n-Propyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) zugegeben. Nach Zusatz von 50 ccm Aceton wurde 2 Stdn. am Wasserbad gekocht, mit NaCl-Lösung versetzt, der gebildete Äther abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 10 g n-Propyl-iso-propyläther, d. s. 49% d. Th. bez. auf den Ester.

Der vorstehende Versuch wurde analog unter Verwendung des n-Propylalkohols und Isopropylesters wiederholt. Hierbei konnten nur 8 g des Äthers gewonnen werden (39% d. Th.).

<sup>8</sup> F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. 82, 562 (1951).

*Äthyl-n-octyläther.*

13 g n-Octylalkohol (0,1 Mol) und 50 ccm trockenes Benzol wurden unter Rühren mit 2,3 g Na (0,1 Mol) versetzt und zur Beendigung der Reaktion am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde eine Lösung von 20 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) in 50 ccm Benzol hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 2 Stdn. wie oben gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wurde die Benzolschicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert. Es wurden 6,3 g Äthyl-n-octyläther vom Sdp. 74°/9 mm gewonnen, d. s. 40,3% d. Th.

In dieser Weise wurden auch die anderen Äther der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1. Darstellung von Dialkyläthern mit p-Toluolsulfosäureestern und den Natriumalkoholaten in Benzol.

Äther	Einsatzmenge in Mol				Ausbeute in % d. Th.
	Alkohol		Ester		
Äthyl-n-octyl .....	n-Octyl	0,1	Äthyl	0,1	40,3
n-Butyl-n-octyl .....	n-Butyl	0,1	n-Octyl	0,1	52
n-Butyl-n-octyl .....	n-Octyl	0,1	n-Butyl	0,1	59,5
Äthylbenzyl .....	Benzyl	0,2	Äthyl	0,2	62

*Äthyl-n-octyläther.*

In 30 ccm Äthylalkohol wurden 4 g NaOH (0,1 Mol) aufgelöst und dann 29 g n-Octyl-p-toluolsulfonat hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde 1 Std. unter Rühren und Rückfluß am Wasserbad gekocht, mit weiteren 2 g NaOH versetzt und abermals 30 Min. wie oben erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt und der abgeschiedene Äthyl-octyläther in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der durch anschließende Vakuumdestillation erhaltene Äthyl-octyläther enthielt noch 10,4% n-Octylalkohol. Nach Entfernen desselben mit Schwefelsäure resultierten 11,45 g Äthyl-n-octyläther, d. s. 72,5% d. Th.

*Methyl-n-octadecyläther.*

In gleicher Weise wurde der Methyl-octadecyläther aus Methanol, Ätznatron und n-Octadecyl-p-toluolsulfonat hergestellt. Hier resultierten zunächst 30,3 g Rohprodukt, das 29,9% n-Octadecylalkohol und auch 9,6% überschüssigen Ester enthielt. Die Ausbeute an Methyl-n-octadecyläther betrug 68% d. Th.

*Äthylbenzyläther.*

22 g Benzylalkohol (0,2 Mol), 65 ccm 3 n-Natronlauge und 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) wurden 30 Min. unter Rühren am siedenden Wasserbad erhitzt, 10 ccm 6 n-Natronlauge hinzugefügt und abermals 30 Min. in gleicher Weise erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei der Vakuumdestillation in drei Fraktionen geteilt, von denen die niedrigste 22% und die zweite 51% Benzylalkohol enthielt, während die dritte aus reinem, überschüssigem Benzylalkohol bestand. Äthylbenzyläther konnte nach Entfernung des Benzylalkohols nur in einer Menge von 7,75 g erhalten werden, d. s. 28,5% d. Th.;  $n_D^{20}$ : 1,4954.

*n*-Dodecyl-*p*-tolylsulfid.

13 g *p*-Thiokresol, 16 ccm 6 *n*-Natronlauge und 34 g *n*-Dodecyl-*p*-toluolsulfonat (je 0,1 Mol) wurden unter Rühren im Ölbad von zirka 150° 45 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und das erstarrte weiße Reaktionsprodukt abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 24,3 g (83,2% d. Th.). Feine, seidengänzende Nadeln vom Schmp. 31 bis 31,5°.

$C_{16}H_{32}S$  (M = 292,50). Ber. S 10,96. Gef. S 10,99.

*n*-Dodecyl-*n*-butylsulfid.

13,5 g *n*-Butylmercaptan (0,15 Mol) wurden in 24 ccm 6 *n*-Natronlauge gelöst, mit 51 g *n*-Dodecyl-*p*-toluolsulfonat (0,15 Mol) versetzt und unter Rühren 45 Min. im Ölbad wie oben erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm 6 *n*-Lauge wurde abermals 30 Min. erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Nach Waschen der Ätherlösung mit verd. NaOH und Wasser, Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde das Produkt im Vak. fraktioniert. Hierbei wurden bei 168 bis 171°/9 mm 31,37 g Dodecylbutylsulfid mit der Refraktion  $n_D^{20}$ : 1,4648 erhalten, d. s. 81% d. Th.

$C_{16}H_{34}S$  (M = 258,49). Ber. S 12,40. Gef. S 12,57.

Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltene reinweiße, kristalline Substanz (3,7 g) hatte einen Schmp. von 40 bis 41°. Ihr Mischschmp. mit Di-*n*-dodecylsulfid von 40 bis 41° zeigte keine Depression. Durch Schwefelbestimmung konnte sie eindeutig als Didodecylsulfid identifiziert werden. Die 3,7 g Reinsubstanz entsprachen 13,3% des eingesetzten Dodecylesters.

$C_{24}H_{50}S$  (M = 370,70). Ber. S 8,65. Gef. S 8,50.

Tabelle 2. Alkylierung von Mercaptanen und Thiophenolen mit *p*-Toluolsulfosäureestern.

Sulfid	Eingesetztes Mercaptan	Menge in Mol	Reaktions-		Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
			Zeit Stdn.	Temp. ° C		
Äthyl- <i>p</i> -tolyl . . . . .	<i>p</i> -Thiokresol	0,1	1/2	97°	76,0	91—92°/9 mm $n_D^{20}$ : 1,5568
<i>n</i> -Butyl- <i>p</i> -tolyl . . .	<i>p</i> -Thiokresol	0,1	1/2	112°	83,5	120—122°/9 mm $n_D^{20}$ : 1,5408
<i>n</i> -Dodecyl- <i>p</i> -tolyl .	<i>p</i> -Thiokresol	0,1	3/4	114°	83,2	Schmp. 31—31,5° C
Äthylen-bis- <i>p</i> -tolyl	<i>p</i> -Thiokresol	0,2	3	114°	95,0	Schmp. 80° C
<i>n</i> -Dodecyl- <i>n</i> -butyl.	<i>n</i> -Butyl	0,15	3/4	113°	81,0 <sup>9</sup>	168—171°/9 mm $n_D^{20}$ : 1,4648
<i>n</i> -Butyl-iso-propyl.	<i>n</i> -Butyl	0,2	4	60—80°	75,0	78,5—79°/61 mm $n_D^{20}$ : 1,4479
<i>n</i> -Butyl-iso-propyl.	iso-Propyl	0,2	4	60—80°	92,5	

<sup>9</sup> Nebenprodukt: 13,3% Di-*n*-dodecylsulfid.

*n-Butyl-iso-propylsulfid.*

15,2 g iso-Propylmerkaptan (0,2 Mol) wurden in 32 cem 6 n-NaOH gelöst und mit 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 4 Stdn. am Wasserbad auf 60 bis 80° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden bei der Vakuumdestillation 24,4 g n-Butyl-iso-propylsulfid bei 78,5 bis 79°/61 mm erhalten (92,5% d. Th.);  $n_D^{20}$ : 1,4479.

$C_7H_{16}S$  (M = 132,26). Ber. S 24,24. Gef. S 24,52.

Analog wurden die übrigen Sulfide dargestellt (siehe Tabelle 2).

**Zusammenfassung.**

Die Alkylierbarkeit von Alkoholen sowie von Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern wurde studiert. Hierbei zeigte sich, daß die Sulfhydrylgruppen in ihrer Reaktionsfähigkeit weitgehendst dem phenolischen Hydroxyl gleichen. Die Alkylierung aliphatischer Alkohole bedurfte besonderer Methoden.