

Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktionsweise des Pyridins.

Von

D. Klamann und F. Drahowzal.

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

(Eingelangt am 14. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

M. S. Newman und *B. J. Magerlein*¹ haben Carbäthoxymethyl-p-toluolsulfonat mit Pyridin in absol. Äther in 61%iger Ausbeute dargestellt, ohne auf die Wirkung des Lösungsmittelzusatzes einzugehen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Darstellung von Sulfosäureestern berichteten wir über unsere Beobachtung, daß z. B. bei der Herstellung der Ester niederer aliphatischer Alkohole aus Sulfochlorid und Alkohol mit Hilfe von Pyridin die gleichzeitig erfolgende Bildung von Alkylpyridiniumverbindungen durch Lösungsmittel unterdrückt werden kann². Obwohl die in Frage kommenden Ester vielfach mit Hilfe von Lauge wesentlich einfacher gewonnen werden können³, haben wir diese Beobachtung zum Zwecke des Studiums des Verhaltens von Pyridin weiter verfolgt, da unseres Wissens noch keine systematischen Untersuchungen über den Einfluß von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Reaktionsweise des Pyridins vorliegen.

Hierzu wurde der Einfluß einer Reihe von Lösungsmitteln auf die oben genannte Esterdarstellung untersucht und bei allen verwendeten Lösungsmitteln festgestellt, daß sie die Bildung von Alkylpyridinium-p-toluolsulfonaten zurückdrängen. Als besonders wirksam erwiesen sich polare Lösungsmittel wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Äther und Aceton (vgl. Tabelle 1). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß unpolare Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Petroläther) sowohl das Sulfochlorid wie auch den Ester nur wenig lösen. Und zwar ist offensichtlich weniger die verminderte Löslichkeit des Sulfochlorids, sondern

¹ *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 469 (1947).

² *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 462 (1951).

³ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 452 (1951).

vor allem die des Esters von Nachteil, da der ausfallende Ester pyridinhaltig ist, so daß die Wirkung des Lösungsmittels ausbleibt und Alkylpyridiniumsalzbildung erfolgt. Die besten Erfolge brachte die Verwendung des betreffenden Alkohols selbst als Lösungsmittel. Nach *R. S. Tipson*⁴ ergibt dagegen die alleinige Verwendung eines großen Überschusses von Pyridin als Homogenisierungsmittel auch unter besonderen Versuchsbedingungen schlechtere Ausbeuten.

Die Verwendung eines Lösungsmittels ermöglicht, ohne allzu großen Überschuß an Pyridin auszukommen, wodurch die verminderte Alkylpyridiniumsalzbildung ebenfalls erklärt werden könnte. Diesbezügliche Versuche zeigten jedoch, daß eine Beibehaltung der Pyridinkonzentration bei gleichzeitiger Erniedrigung der Konzentration aller anderen Reaktionspartner (durch Vermehrung der Pyridin- und Lösungsmittelmenge) die Esterausbeute noch vermehrt, die Alkylpyridiniumsalzbildung hierbei also nicht ansteigt. Erhöht man die Konzentration des Pyridins dagegen, so sinken die Esterausbeuten und die Pyridiniumsalzbildung nimmt zu (vgl. Tabelle 2). Ein gewisser Überschuß an Pyridin ist aber erforderlich, da bei äquimolaren Mengen viel Sulfochlorid unverändert blieb (vgl. Tabelle 2).

Um die Reaktionsweise bei tieferen Temperaturen zu studieren, wurden einige Versuche unter stärkerer Abkühlung durchgeführt. Erwartungsgemäß wurde die Alkylpyridiniumsalzbildung mit sinkender Temperatur geringer; die Esterausbeute war dagegen wesentlich vom Lösevermögen des verwendeten Verdünnungsmittels abhängig, so daß z. B. in ätherischer Lösung viel mehr unverändertes Sulfochlorid zurückblieb als bei Verwendung von Aceton, das bei tieferen Temperaturen erheblich besser löst als Äther. Wie sehr aber bei tieferen Temperaturen die Esterbildung selbst zurückgeht, zeigte ein bei -35°C mit Pyridin allein ausgeführter Versuch, der bedeutend schlechtere Ausbeuten als bei -10°C ergab (vgl. Tabelle 3).

Bei zu hohen Reaktionstemperaturen (z. B. 65°C) stand auch in Gegenwart von Lösungsmitteln die Alkylpyridiniumsalzbildung im Vordergrund (vgl. Tabelle 2).

Bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel bildete sich überhaupt keine Alkylpyridiniumverbindung. An Stelle des Sulfosäureesters entstand aber diesfalls das Acetat. Nähere Untersuchungen darüber sind im Gange.

Der oben beschriebene unterschiedliche Einfluß von Lösungsmitteln auf die Quaternierungsreaktion könnte dadurch erklärt werden, daß bei Lösungsmitteln mit polaren Gruppen letztere mit dem Stickstoffatom des Pyridins in Wechselwirkung treten und so schon eine gewisse Vier-

⁴ J. org. Chemistry 9, 235 (1944).

bindigkeit desselben bewirken, so daß sich das Pyridin in seinem Reaktionsverhalten bereits dem einer quaternierten Base nähert. Die Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar könnte sowohl durch Wasserstoffbrücken zwischen Pyridinstickstoff und Lösungsmittel als auch durch polarisierte Bindungen des Lösungsmittels bedingt sein.* Infolge der gegenläufigen Richtung von Polarisierbarkeit und Dipolmoment kann aber keine direkte Abhängigkeit vom Dipolmoment bestehen, wie auch aus unseren Ergebnissen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

Es wurden jeweils 0,25 Mol Sulfochlorid und 0,5 Mol absol. Methylalkohol in 100 ccm des betreffenden Lösungsmittels gelöst und bei der in Tabelle 1 angegebenen Temp. unter Rühren und Kühlung mit 0,5 Mol Pyridin versetzt. Anschließend wurde einige Zeit ausgerührt (vgl. Tabelle 1), mit Wasser und Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt, die organische Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Abdampfen der letzten Reste Lösungsmittel kristallisierte das Methyl-p-toluolsulfonat beim Erkalten.

Bei wasserlöslichen Solventien fiel der Ester sofort beim Versetzen mit Wasser fest aus und brauchte lediglich abfiltriert, gewaschen und getrocknet zu werden. Bei den Reaktionen in Cyclohexan und Petroläther war das Reaktionsgut zweiphasig (Ester- neben Lösungsmittelphase) und wurde auf Zusatz von Wasser dreiphasig.

Tabelle 1. Darstellung von Methyl-p-toluolsulfonat mit Pyridin in Lösungsmitteln bei 0° C.

Lösungsmittel	Zugabe		Ausrühren		Ausbeute bez. auf p-Toluolsulfochlorid % d. Th.
	Zeit Min.	Temperatur ° C	Zeit Min.	Temperatur ° C	
Äthylehlorid	45	—1 bis + 2	60	0 bis 2	93,5
Chloroform	15	—1 „ + 1	70	0 „ 2	77,3
1,2-Dichloräthan	50	0 „ 2	90	0 „ 2	75,0
Trichloräthylen	30	—1 „ + 2	60	0 „ 2	89,3
Äthylacetat	30	0 „ 2	90	0 „ 2	87,8
Aceton	30	0 „ 2	60	0 „ 2	77,4
1,4-Dioxan	30	0 „ 2	115	0 „ 2	88,2
Benzol	30	—1 „ + 2	45	0 „ 2	77,0
Cyclohexan	30	0 „ 2	145	0 „ 2	63,0
Petroläther	30	0 „ 2	75	0 „ 2	63,4
Methylalkohol	30	—7 „ + 4	45	—5 „ —2	93,1
Äthylalkohol ⁵	30	—8 „ —3	20	—7 „ + 15	96,0

* Vgl. hierzu z. B. auch: *B. Eistert*, *Chemismus und Konstitution-I*, F. Enke Stuttgart 1948, S. 232 und *F. Runge*, *Organo-Metallverbindungen*, Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1944, S. 6.

⁵ Darstellung von Äthyl-p-toluolsulfonat analog obiger Beschreibung.

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

p-Toluol-sulfonat	Einsatzmengen in Mol			Chloroform cem	Zugabe		Ausrühren		Sulfochlorid	
	p-Toluol-sulfochlorid	Alkohol	Pyridin		Zeit Minuten	Temp. ° C	Zeit Minuten	Temp. ° C	nicht umgesetzt	umgesetzt zu Ester
Äthyl	0,5	0,5	0,5	200	165	15	150	15	33,0	57,6
Äthyl	0,25	0,3	0,25	80	45	65	150	65	8,4	10,1
Methyl	0,25	0,5	0,75	150	30	— 5 bis 0	60	— 5 bis + 2	—	84,1
Methyl	0,25	0,5	0,5	50	40	— 6 „ + 1	90	— 3 „ + 2	—	67,8

Bei der Darstellung von p-Toluolsulfonaten bei -35° wurde das p-Toluolsulfochlorid und der Alkohol in 100 cem des Lösungsmittels gelöst, auf -35° abgekühlt und bei dieser Temp. mit dem Pyridin versetzt. Nach Ausrühren und Ansäuern mit HCl wurde wie oben aufgearbeitet. Es wurde bei allen Versuchen darauf geachtet, daß die Temp. vor dem Ansäuern nie über -35° anstieg.

*Methyl-p-toluolsulfonat*⁶.

22 g p-Toluolsulfochlorid (0,11 Mol) wurden in 86 cem Pyridin (1,1 Mol) gelöst, wobei Temperaturerhöhung um etwa 5° eintrat. Die Lösung wurde auf -35° abgekühlt und unter Rühren 4,2 cem absol. Methanol zugesetzt. Hierbei stieg die Temp. zunächst auf -22° , fiel jedoch nach 5 Min. wieder auf -35° . Nach 15 Min. Gesamtreaktionsdauer wurden 150 cem auf -10° abgekühlte 8,3 n Schwefelsäure zugesetzt. Auch hierbei erwärmte sich die Reaktionsmasse und wurde daher wieder auf -10° abgekühlt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 12,5 g Methyl-p-toluolsulfonat (58,0% d. Th.); Schmp. 28° .

Tabelle 3. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin in Lösungsmitteln bei -35° C.

p-Toluolsulfonat	Einsatzmengen in Mol			Lösungsmittel	Zugabe Minuten	Ausrühren Minuten	Sulfochlorid	
	p-Toluol-sulfochlorid	Alkohol	Pyridin				nicht umgesetzt	umgesetzt zu Ester
Methyl	0,25	0,5	0,5	Äther	80	30	29,8	35,0
Methyl	0,25	0,5	0,5	Aceton	75	30	1,8	68,0
Benzyl	0,2	0,2	0,4	Äther	55	30	69,0	9,7
Methyl ⁶	0,11	0,1	1,1	Pyridin	—	15	—	58,0

Bei einem Versuch, das Äthyl-p-toluolsulfonat in analoger Weise mit Essigsäure als Lösungsmittel darzustellen, wurden 48 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) und 25 cem absol. Äthylalkohol (zirka 0,5 Mol) in 100 cem Eis-

⁶ Nach *Tipson*, J. org. Chemistry 9, 235 (1944), modifiziert.

essig gelöst und bei -7 bis -1° in 15 Min. unter Rühren mit 40 g Pyridin (0,5 Mol) versetzt. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Ausrühren bei -5 bis 0° wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Wasser versetzt, wobei keine Erwärmung auftrat und daher offensichtlich keine nennenswerten Mengen Sulfochlorid mehr vorhanden waren⁷. Nun wurde mit HCl versetzt und in Wasser gegossen. Ein aliquoter Teil der vollkommen homogenen wäbr. Lösung wurde nach KOH-Zugabe wasserdampfdestilliert. Eine im Destillat durchgeführte quantitative Pyridinbestimmung nach *G. Spacu*⁸ ergab 39,6 g Pyridin, das sind 99% des Einsatzes. Folglich waren keine Alkylpyridiniumverbindungen entstanden. In der wäbr. Lösung wurde Äthylacetat nachgewiesen.

Zusammenfassung.

Es wurde das Verhalten des Pyridins in Gegenwart von Lösungsmitteln bei der Reaktion mit p-Toluolsulfochlorid und Alkoholen studiert. Es zeigte sich, daß neben einem bedeutenden Lösungsmiteleinfluß auch die Reaktionstemperatur eine maßgebliche Rolle beim Ablauf der beiden konkurrierenden Reaktionen, Alkylpyridiniumsalz- und Esterbildung, spielt. Für den Lösungsmiteleinfluß wird eine theoretische Erklärung als vorläufige Arbeitshypothese aufgestellt.

⁷ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. 82, 461 (1951).

⁸ *Z. analyt. Chem.* 64, 340 (1924).