

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

V. Über die Umsetzung von p-Toluolsulfosäureestern mit anorganischen Salzen.

Von

F. Drahowzal und D. Klamann.

Aus dem Institut für organische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 20. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie bei der Alkylierung mit Hilfe von Sulfosäureestern, ist auch die Umsetzung mit anorganischen Salzen, wie Kaliumjodid, -bromid, -cyanid und Natriumnitrit, im allgemeinen nur mit dem Methyl- und Äthyl-p-toluolsulfonat versucht worden. *W. Rodionow*¹ stellte Methyl- und Äthyljodid, Äthylbromid und Nitromethan und -äthan her. Die Ausbeuten an Nitroverbindungen waren schlecht, während das Methyljodid von ihm in 80%iger und die genannten Äthylhalogenide in 70%iger Ausbeute erhalten wurden. Fettaromatische Ester gaben schlechtere Ausbeuten, aromatische Ester reagierten nicht, was von *R. S. Tipson* und *P. Block jr.*² bestätigt wurde. Die Darstellung der Cyanide wurde von *V. C. Sekera* und *C. S. Marvel*³ und *Rodionow*¹ untersucht; die Angaben über die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Alkylrest sind aber widersprechend.

Die Behauptung von *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*⁴, daß bei p-Toluolsulfosäureestern der Glucose nur die in 6-Stellung befindliche primäre veresterte Hydroxylgruppe mit Natriumjodid in Aceton reagieren würde, ist verschiedentlich zur Bestimmung von primären Hydroxylgruppen in Zuckerderivaten herangezogen worden⁵.

Versuche über die Bildung von Thiocysansäureestern aus den p-Toluolsulfosäureestern und Alkalirhodanid wurden von *A. Müller* und Mit-

¹ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 305 (1926).

² J. Amer. chem. Soc. **66**, 1880 (1944).

³ J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 (1933).

⁴ J. Amer. chem. Soc. **54**, 366 (1932).

⁵ Vgl. z. B. *E. F. Izard* und *P. W. Morgan*, Ind. Engng. Chem. **41**, 617 (1949).

arbeiter⁶ und *J. Kenyon* und Mitarbeitern⁷ beschrieben. Erstere stellten die entsprechenden Rhodanide aus tosylierten Zuckern und Cholesteryl-p-toluol- und -benzolsulfonat mit Kaliumrhodanid in Acetonlösung im Einschmelzrohr bei 100 bis 130° her. Die Ausbeuten betrugen etwa 50% d. Th. Auch sie behaupten, daß nur die primären Toluolsulfonylgruppen reagieren. Im Gegensatz hierzu stellten *Kenyon* und Mitarbeiter⁷ die sekundären (—)- β -Butyl-, (—)- β -Octyl- und 1-Phenyl-isopropyl-thiocyanate aus den p-Toluolsulfosäureestern mit Kaliumrhodanid in Alkohol her, ohne allerdings Ausbeuten anzugeben.

An Mercaptanen ist bisher nur das (—)- β -Octylthiol aus dem entsprechenden p-Toluolsulfosäureester dargestellt worden, der hierzu 2 Stdn. mit alkohol. Schwefelwasserstofflösung gekocht wurde⁷. Nur hier wird auch von einer Dialkylsulfid Darstellung [und zwar der des Di-(α -benzyläthyl)-sulfids] aus dem p-Toluolsulfosäureester und Natriumsulfid in alkohol. Lösung berichtet, doch fehlen bei allen Versuchen Ausbeuteangaben.

Im Anschluß an die Ausarbeitung der Alkylierungsreaktion⁸ haben wir auch die Reaktion der Sulfosäureester mit Alkalisalzen studiert. Als Lösungsmittel für die Salze wurde Wasser verwendet, da die Reaktionen in dieser Weise trotz der Inhomogenität am besten verlaufen. Es wurden die möglichst konzentrierten wäßrigen Lösungen der Alkalisalze mit den Sulfosäureestern bei Siedetemperaturen der Gemische eventuell unter Rühren umgesetzt.

Bei den Alkylhalogeniden müssen die gebildeten Produkte stets durch Destillation von den überschüssigen p-Toluolsulfosäureestern getrennt werden, wobei vor allem bei den Halogeniden mit höheren Siedepunkten stets lebhaftere Zersetzung der Ester eintritt, die dann zu Verlusten an Halogenalkyl führt. Aus diesem Grunde ergeben überhaupt alle Umsetzungen der p-Toluolsulfosäureester, bei denen der überschüssige Ester verseift werden kann (wie z. B. bei den Ätherdarstellungen), wesentlich bessere Ausbeuten als jene, bei denen alkaliempfindliche Reaktionsprodukte dies nicht zulassen.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß in der Reihenfolge Chlorid—Bromid—Jodid die Ausbeuten bei gleichem Alkylrest steigen, während sie beim gleichen Halogenid mit zunehmender Länge des Alkyls abnehmen. Die Darstellung von Jodiden gelang um vieles besser als die von Chloriden und Bromiden. Dies entspricht der Feststellung von *R. S. Tipson* und

⁶ *A. Müller* und *E. Batyka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 705 (1941). — *A. Müller* und *A. Wilhelms*, ibid. **74**, 698 (1941).

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

⁸ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 588, 594 (1951).

Mitarbeitern⁹, daß die Reaktionsfähigkeit der p-Toluolsulfosäureester mit Natriumjodid in Aceton mit der von entsprechenden Alkylchloriden vergleichbar sei.

Tabelle 1. Darstellung von Alkylhalogeniden mit p-Toluolsulfosäureestern.

Halogenid	Reaktionspartner	Einsatzmenge in Mol	Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
			Zeit Stdn.	Temperatur ° C	
n-Butylchlorid	NaCl	0,2	1	112	10,0
n-Butylchlorid	KCl	0,2	10	106	13,5
n-Butylchlorid	HCl	0,2	6	117—96	59,0
n-Dodecylchlorid	HCl	0,1	6	115—110	23,0
Äthylbromid	KBr	0,2	2	113—110	75,3
n-Butylbromid	KBr	0,2	6	106	15,0
Methyljodid	KJ	0,2	—	85—110	94,4
Äthyljodid	KJ	0,2	—	110	82,1
n-Butyljodid	KJ	0,2	5	106	78,5
n-Dodecyljodid	KJ	0,1	8	106	14,2
iso-Propyljodid	KJ	0,2	2	107	71,4
1,3-Dijodbutan	KJ	0,1	2	107	82,4

Alkylchloride konnten durch Reaktion mit Alkalichloriden in wäßr. Lösung nur in geringen Ausbeuten dargestellt werden, während der Umsatz der Ester mit konz. Salzsäure etwas bessere Ausbeuten lieferte. Niedere Bromide und vor allem niedere Jodide ließen sich aus den p-Toluolsulfosäureestern mit wäßr. Kaliumbromid- bzw. Kaliumjodidlösungen vorzüglich darstellen. Die Ausbeuten sind aber mit zunehmender Kettenlänge rasch abgesunken. Immerhin lagen sie im allgemeinen etwa 15% höher als die von *Rodionow*¹ erzielten.

Im Gegensatz zu den Feststellungen von *Oldham* und *Rutherford*⁴ und anderen gelang es uns beim iso-Propyl- und 1,3-Butandiol-di-p-toluolsulfonat auch die sekundären Sulfosäuregruppen durch Jod zu ersetzen, wobei sowohl konz. wäßr. Kaliumjodidlösung als auch Natriumjodid in Aceton verwendet werden konnte.

Die Darstellung von Nitroparaffinen mit wäßr. Lösungen von Natriumnitrit gelang auch uns nur mit verhältnismäßig schlechteren Ausbeuten. Bei höheren Alkylen wurden namhafte Mengen des entsprechenden Alkohols gebildet.

Die Herstellung von Nitrilen aus p-Toluolsulfosäureestern und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung verlief übereinstimmend mit *Sekera* und *Marvel*³ und im Gegensatz zu *Rodionow*¹ bei höheren Alkylresten

⁹ R. S. Tipson, M. A. Clapp und L. H. Cretcher, J. org. Chemistry **12**, 133 (1947).

etwas besser als bei niederen. *Rodionow* stellte allerdings nur Aceto-, Propio- und Butyronitril her, und möglicherweise sinken in der homologen Reihe die Ausbeuten ähnlich wie bei der Alkylierung am phenolischen Hydroxyl erst ab und steigen dann wieder an. Ähnliche Ausbeuten, wie sie *Sekera* und *Marvel* beim Cetylcyanid erhielten, konnten nicht erhalten werden. Eine Analyse der erhaltenen Produkte wird von ihnen allerdings nicht angegeben.

Die aliphatischen Rhodanide bildeten sich beim Kochen der p-Toluolsulfosäureester mit konz. wäßr. Kaliumrhodanidlösung mit sehr guten Ausbeuten. Beim n-Butylrhodanid waren die Ausbeuten in alkoholischer Lösung erheblich schlechter als in wäßriger. Im Gegensatz zu den Feststellungen von *Müller*⁶ konnte auch das iso-Propylrhodanid in dieser Weise dargestellt werden, was die von *Kenyon* und Mitarbeitern⁷ durchgeführten Versuche bestätigt. Immerhin kann die Anwendung wäßriger Lösungen andere Ergebnisse zeigen als die von acetonischen oder alkoholischen.

Tabelle 2. Darstellung von Alkylrhodaniden mit p-Toluolsulfosäureestern.

Rhodanid	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
	p-Toluolsulfosäure- ester	KSCN	Zeit Stdn.	Temperatur °C	
Äthyl	0,3	0,3	4	120—105	70,0
n-Butyl	0,2	0,2	4	120—110	86,0
n-Butyl	0,5	0,8	10	85	68,0*
n-Octyl	0,2	0,3	6	120—110	83,0
iso-Propyl	0,2	0,25	2	110	43,0

Die Darstellung von Merkaptanen mit Hilfe der p-Toluolsulfosäureester verlief im allgemeinen weniger einheitlich. Eine Monoalkylierung des Natriumsulfids gelang nicht; es entstand stets sofort das Dialkylsulfid. Natriumhydrosulfid gab in wäßr. Lösung das gewünschte Thiol in recht guter Ausbeute und bildete nur wenig Dialkylsulfid. Die Reaktion ließ sich auch in alkohol. Lösung durchführen. Bei allen Darstellungen des Äthylmerkaptans traten durch dessen niederen Siedepunkt erhebliche Verluste auf, und es lagen die praktischen Ausbeuten, insbesondere bei Reaktionen unter Gasentwicklung, beträchtlich unter dem tatsächlichen Umsatz, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen wurden.

Es ließen sich auch die Natriumalkylthiosulfate (*Bunteschen Salze*) mit den p-Toluolsulfosäureestern darstellen. Die Produkte zeigten die beschriebenen Eigenschaften der *Bunteschen Salze* und ließen sich in

* Versuch in alkoholischer Lösung.

saurer Lösung unter Bildung des Merkaptans und Disulfids spalten. Das gebildete Disulfid konnte nach der Spaltung durch Zugabe von Zinkstaub und Säure glatt zum Thiol reduziert werden. Die Gasentwicklung führte aber bei niedersiedenden Merkaptanen zu den erwähnten Verlusten.

Die Herstellung von Dialkylsulfiden und -disulfiden mit Hilfe der Sulfosäureester durch Reaktion mit Natriumsulfid bzw. -disulfid ist bisher ebenfalls kaum versucht worden. Erwartungsgemäß ließen sich sowohl Sulfide als auch Disulfide schon in wäßr. Lösungen mit ausgezeichneten Ausbeuten darstellen, wenn die entsprechenden Ester mit der konz. wäßr. Sulfidlösung (eventuell unter Rühren) zum Sieden erhitzt wurden. Es war nicht notwendig, die Alkalisulfide im Überschuß anzuwenden, da bereits äquimolare Mengen vorzügliche Ausbeuten ergaben.

Mit überschüssigem Natriumsulfid resultierte nicht das Merkaptan, sondern ebenfalls das entsprechende Sulfid, das (bezogen auf eingesetzten Ester) in gleicher Ausbeute wie bei Anwendung äquimolarer Mengen entstanden war. Eine Verschlechterung der Ausbeuten war auch bei höheren Molekulargewichten der aliphatischen Reste nicht zu beobachten; im Gegenteil nahmen die Ausbeuten mit abnehmender Flüchtigkeit der Dialkylsulfide zu. Auch das Di-iso-propylsulfid ließ sich so darstellen; offenbar können also Sulfide mit sekundären Alkylgruppen ebenfalls in dieser Weise gewonnen werden.

Beim Umsatz von Äthylenglykol-di-p-toluolsulfonat mit Natriumsulfid resultierte ein hochschmelzendes, in Alkohol und Benzol unlösliches Pulver, das Eigenschaften eines hochpolymeren Körpers besaß.

Tabelle 3. Darstellung von Dialkylsulfiden und -disulfiden mit p-Toluolsulfosäureestern.

Sulfid	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.
	p-Toluolsulfosäure- ester	Na ₂ S bzw. Na ₂ S ₂	Zeit Stdn.	Temperatur ° C	
Diäthyl	0,4	0,2	1	110	80,0
Di-n-butyl	0,3	0,15	5	113—107	86,4
Di-n-butyl	0,2	0,2	5	113—107	86,7
Di-n-octyl	0,2	0,1	6	115—109	87,0
Di-n-dodecyl	0,2	0,1	5	115—109	96,4
Di-iso-propyl	0,3	0,15	2	111—106	65,0
Polyäthylen	0,2	0,2	5	108—107	quant.
Diäthylidi	0,6	0,3	3	110—103	75,4
Di-n-butyldi	0,2	0,1	2	114—108	90,0
Di-n-octadecyldi	0,1	0,05	2	115	83,0
Di-iso-propyldi	0,2	0,1	1/2	110	62,0

Die Dialkyldisulfide wurden in analoger Weise aus p-Toluolsulfosäureestern und wäßr. Natriumdisulfid erhalten. Die Ausbeuten waren wiederum vorzüglich und stiegen mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkylrestes an (vgl. Tabelle 3). Auch hier gelang es, die Di-iso-propylverbindung herzustellen.

Experimenteller Teil.

Bei den einzelnen Stoffgruppen wird jeweils nur ein Beispiel ausführlich beschrieben.

Äthylbromid. 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat, 24 g KBr (je 0,2 Mol) und 10 ccm Wasser wurden 2 Stdn. im Ölbad von 160 bis 170° zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, das Bromid abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. 16,4 g Äthylbromid (75,3% d. Th.; Sdp.: 37,6°; n_D^{20} : 1,4238).

Methyljodid. 37,5 g p-Toluolsulfosäuremethylester, 34 g KJ (je 0,2 Mol) und 10 ccm Wasser wurden allmählich im Ölbad erhitzt, wobei das gebildete Methyljodid kontinuierlich abdestilliert wurde. Das Wasser wurde durch eine entsprechende Fraktionskolonne zurückgehalten. Die Ölbadtemperatur während der Reaktion betrug 110 bis 170°, die Temp. des Reaktionsgemisches 85 bis 110°, die Dampftemp. des überdestillierenden Jodids 40 bis 42°. Ausbeute: 26,8 g Methyljodid (94,4%).

In gleicher Weise wurden die Alkylhalogenide der Tabelle 1 dargestellt. Die höheren Halogenide wurden erst in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und nach Entfernen des Äthers destilliert.

Nitromethan. 37,5 g Methyl-p-toluolsulfonat, 14 g Natriumnitrit (je 0,2 Mol) und 10 ccm Wasser wurden am Rückflußkühler im Ölbad von 140 bis 150° 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Innentemp. trotz ansteigender Ölbadtemp. von 106° auf 96° sank. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Das abgetrennte schwerere Öl wog 1,55 g und zeigte die Refraktion n_D^{20} : 1,3822 (12,7% d. Th.).

In gleicher Weise wurden das Nitroäthan und -octan in Ausbeuten von 10 bzw. 17% d. Th. gewonnen.

n-Butylcyanid, n-Valeronitril. 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol), 26 g KCN (0,4 Mol) und 150 ccm Wasser wurden am Rückflußkühler im Ölbad von 140 bis 150° 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde bis zur beginnenden Zersetzung des Rückstandes destilliert. Ausbeute: 6,4 g n-Butylcyanid (38,6% d. Th.), n_D^{20} : 1,3948.

Die analoge Darstellung des n-Dodecyl- und n-Octadecylcyanids gelang mit 47,2%iger bzw. 54,4%iger Ausbeute. Bei den höheren Cyaniden wurden beträchtliche Mengen des betreffenden Alkohols durch Verseifung des Esters rückgebildet.

n-Octylrhodanid. 30 g Kaliumrhodanid in 10 ccm Wasser wurden mit 57 g n-Octyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 6 Stdn. im Ölbad von 150 bis 160° zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung konnten bei der durchgeführten Vakuumdestillation 27,5 g des Rhodanids bei 122 bis 124°/11 mm gewonnen werden (83% d. Th.; n_D^{20} : 1,4649). Im Vorlauf war etwas Octanol enthalten.

Die in Tabelle 2 beschriebenen Rhodanide wurden analog dargestellt.

Äthylmerkaptan. 50 g KOH wurden in 220 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung mit trockenem H_2S gesättigt. 200 ccm dieser nach *L. M. Ellis* und *E. E. Reid*¹⁰ hergestellten alkohol. Kaliumhydrosulfidlösung wurden unter Rühren und Einleiten von H_2S mit einer Lösung von 100 g Äthyl-p-toluolsulfonat in Alkohol versetzt und dann am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz ausgesalzen und getrocknet. Das isolierte Äthylmerkaptan wog nur 15,8 g (51% d. Th.). Durch den niederen Sdp. von 34,4 bis 34,6°/752 mm dürften aber größere Verluste aufgetreten sein.

Äthylmerkaptan. 80 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,4 Mol) und eine Lösung von 95 g Natriumthiosulfat in 80 ccm Wasser wurden am siedenden Wasserbad gerührt. Nach etwa 8 Stdn. war vollständige Umsetzung eingetreten. Bei 35 bis 40° war kaum Reaktion erfolgt. Diese setzte erst bei 45 bis 50° langsam ein. Die intensiv blau gefärbte Flüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten zu einem Kristallbrei.

Es wurde mit 50 g 50%iger Schwefelsäure zirka 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Abtrennen des Merkaptans betrug die Ausbeute nur 5,0 g (20,2% d. Th.), obgleich hinter den Rückflußkühler eine Ausfrierfäße geschaltet war. Außerdem wurden 15,2 g Diäthyl-disulfid gewonnen, das sind 62% des eingesetzten Esters.

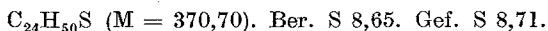
n-Butylmerkaptan. 69 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,3 Mol) wurden mit einer Lösung von 20 g NaHS in 15 ccm Wasser unter Rühren im Ölbad von 120 bis 150° 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, die obere organische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Es wurden zunächst 18,6 g n-Butylmerkaptan gewonnen (69% d. Th.); Sdp.: 96 bis 98°/749,8 mm; n_D^{20} : 1,4420. Aus dem Destillationsrückstand wurden noch 4,5 g Dibutylsulfid im Vak. abdestilliert, das sind 20,5% des eingesetzten Esters.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen statt 3 Stdn. bloß 30 Min. reagieren gelassen, so hatte sich nur wenig Ester umgesetzt.

Ein Versuch, das n-Butylmerkaptan mit Hilfe von Na_2S darzustellen, mißlang, da Bildung des Dibutylsulfids eintrat.

n-Butylmerkaptan. 114 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,5 Mol) wurden mit einer Lösung von 125 g Natriumthiosulfat in 200 ccm Wasser zur Reaktion gebracht. Wieder bildete sich eine blaue Lösung, die zunächst mit 60 ccm Schwefelsäure (1:1) versetzt und dann 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wurde. Um gebildetes Disulfid zum Merkaptan zu reduzieren, wurden anschließend 40 g Zinkstaub und 50 ccm Schwefelsäure (1:1) zugegeben und abermals 2½ Stdn. wie oben erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 25,6 g n-Butylmerkaptan erhalten (57,0% d. Th.); n_D^{20} : 1,4423. Disulfid konnte in diesem Falle nicht isoliert werden. Ein Teil des Merkaptans dürfte wieder durch das entwickelte SO_2 bzw. den Wasserstoff verlorengegangen sein.

Di-n-dodecylsulfid. 24 g krist. Natriumsulfid (0,1 Mol), 68 g n-Dodecyl-p-toluolsulfonat und 10 ccm Wasser wurden 5 Stdn. im Ölbad von 150° am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde das nach dem Erkalten feste Produkt abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 35,7 g (96,4% d. Th.), Schmp.: 39,5°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol: Schmp. 41°.



¹⁰ J. Amer. chem. Soc. 54, 1674 (1932).

Di-n-butyl-disulfid. 24 g krist. Natriumsulfid und 3,2 g Schwefel wurden in 10 ccm Wasser zur Lösung gebracht und mit 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 2 Stdn. im Ölbad von 120 bis 140° am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung konnten 15,95 g Dibutyldisulfid (90% d. Th.) erhalten werden. Sdp. 9: 102 bis 104°, n_D^{20} : 1,4982. Das Disulfid ließ sich in bekannter Weise mit Zinkstaub und Schwefelsäure zum Butylmercaptan reduzieren (Ausbeute: 74% d. Th.; Sdp.: 97°, n_D^{20} : 1,4424).

Die übrigen, in Tabelle 3 genannten Sulfide und Disulfide wurden in gleicher Weise dargestellt.

Zusammenfassung.

Zur Darstellung von Alkylhalogeniden, Nitroparaffinen, Nitrilen, Rhodaniden, Mercaptanen, Sulfiden und Disulfiden wurden die Umsetzungen der p-Toluolsulfosäureester mit den entsprechenden Alkalisalzen studiert. Im Gegensatz zu Mitteilungen anderer Autoren gelang es auch, Sulfosäureester sekundärer Hydroxylgruppen in dieser Weise zu den entsprechenden Verbindungen umzusetzen.