

Über die Reaktionsweise von Estern mit Pyridinhydrohalogeniden.

Von
D. Klamann.

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

(Eingelangt am 22. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die Verseifungsreaktion der Carbonsäureester ist durch entsprechende Untersuchungen sichergestellt und verläuft derart, daß das zum alkoholischen Rest gehörige Sauerstoffatom nicht von seinem Alkylrest abgetrennt wird. Auf Grund dieser Reaktionsweise sind Carbonsäureester als Acylierungsmittel anzusehen¹.

Bei Sulfosäureestern liegen jedoch andere Verhältnisse vor. Nach den elektronentheoretischen Vorstellungen ist in der Sulfonylgruppe keine Doppelbindung vorhanden², so daß alle typischen Additionsreaktionen unmöglich sind. Die Trennung findet daher bei Sulfosäureestern nicht zwischen dem Schwefelatom und dem alkoholischen Sauerstoffatom statt, sondern unter Abspaltung des Alkylrestes³. Sulfosäureester sind daher häufig ausgezeichnete Alkylierungsmittel⁴.

¹ Literatur hierzu vgl. z. B.: *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 386. 1940. — *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 71, 148 u. 154. Berlin: Springer-Verlag. 1940. — *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. VII, 1. Hälfte, *H. Schmid*, Säure-Basen-Katalyse. — Nach dem gleichen Schema verläuft auch die alkalische Verseifung des Trimethylphosphats: *J. M. B. Herbert* und *E. Blumenthal*, *Nature* (London) **144**, 248 (1939).

² Literatur vgl. z. B.: *E. Müller*, l. c., S. 72 u. 153. — *W. Hückel*, l. c., S. 543. — *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, S. 123.

³ Vgl. z. B.: *E. Müller*, l. c., S. 72. — *W. Hückel*, l. c., S. 388, — *B. Eistert*, *Chemismus und Konstitution*, Bd. I, S. 292 u. 294. Stuttgart: F. Enke-Verlag. 1948.

⁴ Literatur und neuere Untersuchungen vgl. *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, *Mh. Chem.* **82**, 594, 970 (1951). — *D. Klamann* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 463 (1952). — *D. Klamann*, *G. Hofbauer* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 870 (1952).

Gegenüber diesen Verseifungsreaktionen können Carbonsäureester mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren das entsprechende Alkylchlorid neben der freien Carbonsäure liefern⁵ und γ -Lactone mit Kaliumcyanid bei hoher Temperatur γ -Cyancarbonsäuren bilden⁶. Die erste Reaktion ist jedoch oft nicht ganz eindeutig, da das Alkylhalogenid diesfalls auch in sekundärer Reaktion aus primär durch Verseifung gebildetem Alkohol entstanden sein könnte.

Andererseits sind Sulfosäureester von Phenolen und Mononitrophenolen im Gegensatz zu denen aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole im allgemeinen *keine* Alkylierungsmittel⁷. Erst die Sulfosäureester von Polynitrophenolen besitzen wieder einige Ähnlichkeit mit den letzteren und wirken in zahlreichen Fällen alkylierend⁸.

Im Hinblick auf die genannten Unterschiede war Zweck der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe einer Spaltreaktion einen näheren Einblick in das diesbezügliche Reaktionsverhalten von Carbon- und Sulfosäureestern aliphatischer Alkohole und der Phenole zu erhalten, da systematische Untersuchungen dieser Art bisher nicht bekannt sind.

Um auch im Falle der oftmals sehr reaktionsträgen Phenolester eine Umsetzung zu erzielen, wurden Pyridinhydrohalogenide zur Spaltung der genannten Ester herangezogen, da sich Pyridinhydrochlorid bei früheren Spaltungen, die den Anlaß zu den vorliegenden Untersuchungen gaben, außerordentlich reaktionsfähig erwiesen hatte, Alkohole unter den damals gegebenen Umständen aber nicht veränderte⁹. Erst bei höheren Temperaturen wurden aus Octyl- und Decylalkohol und Pyridinhydrochlorid neben Olefin und Dialkyläther unbedeutende Mengen Alkyl-

⁵ Vgl. hierzu z. B.: *J. Houben*, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 532. Leipzig: G. Thieme. 1922. — *B. W. Tronow* und *N. Ch. Ssibgatullin*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2850 (1929).

⁶ Vgl. *J. Houben*, l. c., Bd. III, S. 505. 1923. — Über die abnormale Verseifung der labilen β -Lactone siehe *W. A. Cowdrey*, *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold*, *S. Masterman* und *A. D. Scott*, J. chem. Soc. London **1937**, 1263. — *A. R. Olson* und *R. J. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2687 (1938).

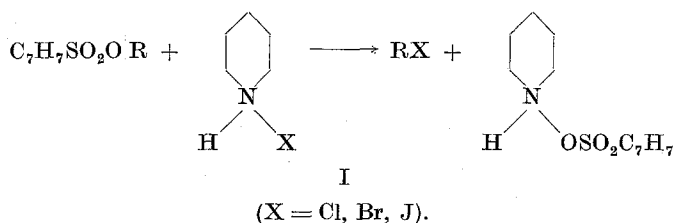
⁷ *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 588 (1951). — *D. Klamann* und *F. Drahowzal*, ebenda **83**, 464 (1952). — Nur in wenigen Fällen und unter energischen Bedingungen können o-Nitrophenylester (vor allem auf aromatische Amine) alkylierend wirken.

⁸ *F. Ullmann* und Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1870, 3932, 3939 (1908); **44**, 3732 (1911). — *S. M. Sané* und *S. S. Joshi*, J. chem. Soc. London **1924**, 2481; J. Ind. chem. Soc. **5**, 299 (1928); **9**, 59 (1932). — *S. S. Joshi*, ebenda **10**, 677 (1933). — *K. Freudenberg* und *H. Hess*, Liebigs Ann. Chem. **448**, 121 (1926). — *W. Borsche* und *E. Feske*, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 157 (1927). — *F. Bell*, J. chem. Soc. London **1931**, 609.

⁹ *V. Prey*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 350, 445 (1942). — *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 461, 472 (1951).

chlorid gebildet¹⁰. Da jedoch bei den hier berichteten Reaktionen in keinem Falle eine Bildung des betreffenden Dialkyläthers nachgewiesen werden konnte, ist ein Reaktionsmechanismus mit intermediär durch Verseifung auftretender Alkoholstufe nicht anzunehmen.

Sulfosäureester aliphatischer Alkohole reagierten in der Wärme sowohl mit geschmolzenen, wasserfreien Pyridinhydrohalogeniden als auch mit deren wäßrigen Lösungen innerhalb relativ kurzer Zeit praktisch quantitativ unter Bildung des entsprechenden Alkylhalogenids und der Sulfosäure bzw. deren Pyridinsalz (I).



Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung wäßriger Lösungen der Pyridinhydrohalogenide steigt in der Reihenfolge Hydrochlorid—Hydrobromid—Hydrojodid und dürfte (im Vergleich mit eigenen Versuchen mit konz. Salzsäure⁴) erheblich größer sein als die der Reaktion mit den Halogenwasserstoffsäuren allein.

Tabelle 1. Umsetzung von Sulfosäureestern aliphatischer Alkohole mit Pyridinhydrohalogeniden.

Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Laut Analyse gebildet % d. Th. ¹¹		
p-Toluolsulfonat	Pyridin · HX	Zeit Stdn.	Temperatur °C	Alkylhalogenid	Sulfosäure	n-Alkylhalogenid isoliert % d. Th. ¹¹
Äthyl 0,1	Pyridin·HCl 0,15 ..	6	200 ¹²	97,0	94,0	78,9
n-Butyl 0,1	Pyridin·HCl 0,16 ..	2½	200 ¹²	92,0	91,7	85,7
n-Butyl 0,1	Pyridin·HCl 0,16 ..	2½	200 ¹²	97,5	95,9	89,0
n-Butyl 0,1	Pyridin·HCl 0,15 ¹³	5	Siedetemp.	102,5	—	65,2
n-Butyl 0,1	Pyridin·HBr 0,15 ¹³	2	Siedetemp.	97,0	—	66,5
n-Butyl 0,1	Pyridin·HJ 0,15 ¹³	40 Min.	Siedetemp.	95,0	—	79,4
n-Octyl 0,1	Pyridin·HCl 0,18 ¹⁴	4	80	96,7	94,6	95,8

¹⁰ V. N. Setkina, Izvest. Akad. Nauk. USSR, Otdel. Chim. Nauk. 1950, 216; Chem. Abstr. 44, 9337e (1950).

¹¹ Alle Prozentangaben beziehen sich auf eingesetzte Estermengen.

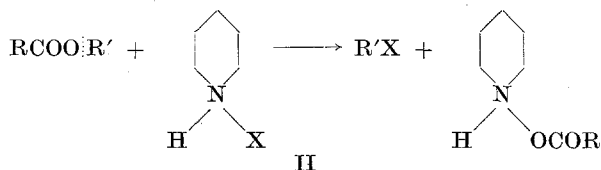
¹² Ölbadtemp.

¹³ In wäßr. Lösung.

¹⁴ In Chloroformlösung.

Da aus N-Methylpyridiniumchlorid durch Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur Methylchlorid abgespalten werden kann¹⁵ und auch N-[3,5-Dinitrotolyl-2]- und -4]-pyridinium-p-toluolsulfonat mit 5 n HCl die entsprechenden Dinitrochlortoluole liefern¹⁶, bestand die prinzipielle Möglichkeit, daß die Reaktion der Alkyl-p-toluolsulfonate mit den Pyridinhydrohalogeniden unter primärem Austausch des am Pyridinstickstoff haftenden Wasserstoffatoms gegen den Alkylrest verlaufen könnte. Das so gebildete N-Alkylpyridiniumhalogenid müßte dann durch die in Freiheit gesetzte p-Toluolsulfosäure unter Alkylhalogenidabspaltung zersetzt werden. Obwohl eine derartige Reaktionsweise der Pyridinhydrohalogenide nicht wahrscheinlich erschien, wurden N-Äthylpyridiniumbromid und N-Benzylpyridiniumchlorid unter vergleichbaren Bedingungen sowohl in der Schmelze als auch in wäßr. Lösung mit p-Toluolsulfosäure behandelt, um für diese Annahme den Beweis zu erbringen. Wie erwartet, konnte in beiden Fällen tatsächlich keine Alkylhalogenidabspaltung beobachtet werden. Es ist demnach als sicher anzunehmen, daß die Reaktion nicht dem oben nur vollständigkeitshalber erwähnten Mechanismus folgt, sondern unter Austausch des Säurerestes gegen den des Halogens direkte Bildung des Alkylhalogenids eintritt.

Wie die Sulfosäureester wurden auch die Carbonsäureester aliphatischer Alkohole von geschmolzenen Pyridinhydrohalogeniden unter Bildung der Säure und des betreffenden Alkylhalogenids gespalten (II).



Die Reaktion erforderte lediglich etwas längere Zeit und höhere Temperatur, was vor allen Dingen wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Pyridinhydrohalogenide in Carbonsäureestern kaum löslich sind und das Reaktionsgemisch deshalb zweiphasig bleibt. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Hydrochlorids fand aus diesem Grunde nur geringer Umsatz statt (siehe Tabelle 2).

Ein Unterschied zwischen den Estern aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren konnte nicht beobachtet werden; selbst die Diester aromatischer Dicarbonsäuren zeigten das gleiche Verhalten. Bei Estern sekundärer aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole können neben dem Alkylhalogenid beträchtliche Mengen des entsprechenden Olefins gebildet werden. Andererseits mußte bei Reaktionen mit Carbonsäureestern des Benzylalkohols das entstandene Benzylchlorid rasch aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, da sonst sofort Bildung von Benzylpyridiniumchlorid eintrat.

¹⁵ V. Prey, l. c.

¹⁶ W. Borsche und E. Feske, l. c. Ebenso reagiert 2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat. D. Klamann, unveröffentlicht.

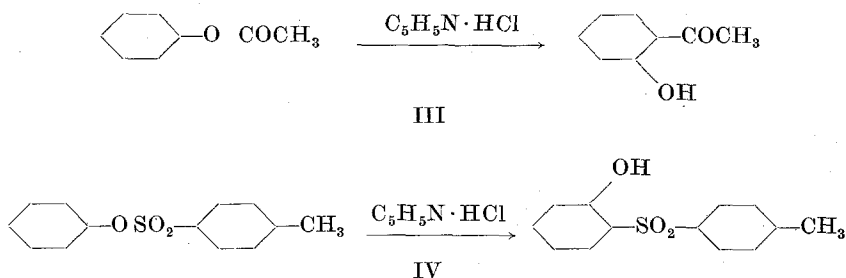
Tabelle 2. Umsetzung von Carbonsäureestern aliphatischer Alkohole mit Pyridinhydrohalogeniden.

Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Gebildetes n-Alkylchlorid % d. Th. ¹¹		Gebildete Carbonsäure % d. Th. ¹¹		Gebildetes Alkylpyridiniumchlorid % d. Th. ¹¹		Unge-spaltener Ester % ¹¹
Carbonsäureester	Pyridin · HCl	Zeit Siedn.	Temperatur °C	isoliert	aus Chlorbestimmung	isoliert	aus Titration	aus Titration	aus Pyridinbestimmung	
n-Butylacetat 0,1	0,152	5	150 ¹²	—	11,0	—	11,0	—	—	89,0
n-Butylacetat 0,1	0,152 ¹³	10	140 ¹²	—	39,5	—	39,5	—	—	62,0
n-Butylacetat 0,1	Pyridin · HJ	10	140 ¹²	—	44,5 Jodid	—	44,5	—	—	45,3
n-Butylacetat 0,1	0,152 ¹³	4	180 ¹⁷	—	30,2	—	51,4	21,2	—	33,6
n-Butylbutyrat 0,1	0,152 ¹³	8	180 ¹²	46,7	56,0	86,0	87,0	31,0	28,0	4,7
Äthylbenzoat 0,1	0,15	4	200	45,0	60,0	85,0	88,0	28,0	26,7	5,3
Äthylbenzoat 0,1	0,15	4	200	47,8	60,0	92,7	98,0	89,0	—	—
Benzylbenzoat 0,1	0,19	4	180	4,0	9,0	95,0	98,3	63,8	—	—
Benzylbenzoat 0,05	0,15	1	220	30,2	34,5	86,0	88,0	38,0	—	—
Diäthylphthalat 0,05 ..	0,15	6	200	36,0	50,0	71,4	—	—	—	21,4
Di-n-butylphthalat 0,05	0,18	7	190—210	66,3	—	—	—	—	—	—
Dicyclohexylphthalat 0,05	0,18	8	210	33,9 ¹⁹	—	91,8	—	—	—	0,6

¹⁷ Reaktion im Bombenrohr.¹⁸ Reaktion in Nitrobenzollösung.¹⁹ Nebenprodukt: 54,8% Cyclohexen.

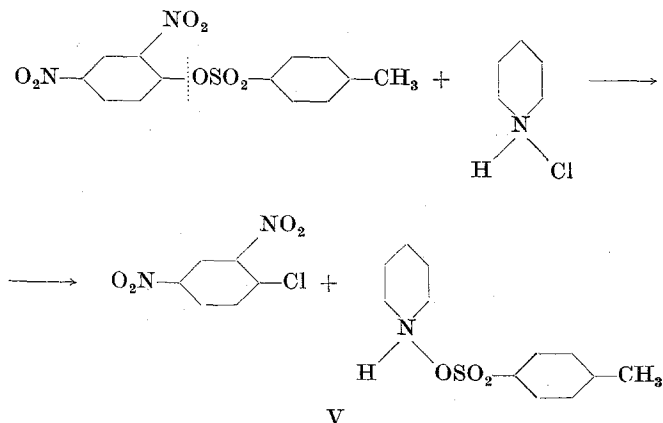
Auch mit wäßrigen Pyridinhydrohalogenidlösungen traten die Carbonsäureester aliphatischer Alkohole in der gleichen Weise unter Alkylchloridbildung in Reaktion. Erst beim Erhitzen im Bombenrohr machte sich eine parallellaufende Verseifung unter Alkoholbildung bemerkbar, doch überwog der Spalteffekt diese Verseifungswirkung beträchtlich.

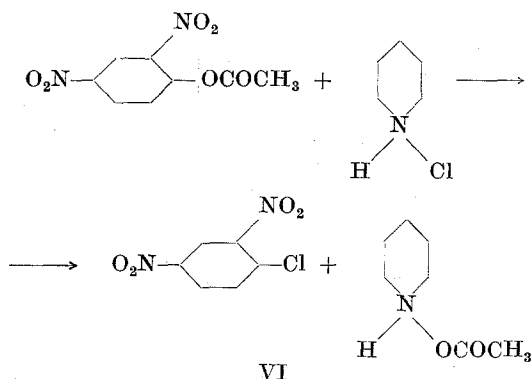
Wie die Carbon- und Sulfosäureester der aliphatischen Alkohole, zeigten auch die des Phenols untereinander grundsätzlich gleiches Verhalten, reagierten jedoch im Gegensatz zu den Estern der Alkohole mit geschmolzenem, wasserfreiem Pyridinhydrochlorid nicht unter Entstehung von Säure und Chlorderivat, sondern bildeten Oxyketone bzw. Oxyulfone (III und IV). Die Spaltung trat somit bei beiden Ester-



arten durch den Einfluß des Phenylrestes nicht zwischen diesem und dem phenolischen Sauerstoffatom, sondern zwischen letzterem und der Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppe ein, das heißt in beiden Fällen an der für die Verseifung von Carbonsäureestern charakteristischen Stelle.

Neben dieser *Friesschen* Verschiebung fand lediglich eine parallellaufende Verseifung statt, deren Umfang der jeweils im Reaktionsgut enthaltenen Wassermenge entsprach. Über weitere Untersuchungen dieser Modifikation der *Friesschen* Verschiebung wird in Kürze berichtet.





Zum Unterschied zu den Estern des Phenols reagierten die Carbon- und Sulfosäureester des 2,4-Dinitrophenols mit Pyridinhydrohalogeniden wiederum beide an der für die Verseifung der Sulfosäureester charakteristischen Stelle unter Bildung der 2,4-Dinitrohalogenbenzole und der entsprechenden Säure (V und VI). Bei Anwesenheit von Wasser trat jedoch zum Unterschied zu der gleichen Reaktion der Ester aliphatischer Alkohole ausschließlich Verseifung ein^{19a}.

Im Gegensatz zu Feststellungen von *W. Borsche* und *E. Feske*⁸ konnte diese Reaktion des 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonats nicht nur mit Pyridinhydrochlorid, sondern auch mit Pyridinhydrobromid unter Bildung des Dinitrobrömbenzols durchgeführt werden. Die Ausbeuten an diesem Produkt waren jedoch infolge starker Verharzung, die auch bei anderweitigen Anwendungen des Hydrobromids beobachtet werden konnte²⁰, nur gering.

Diskussion der Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß zwischen dem Reaktionsverhalten von Carbonsäure- und Sulfosäureestern gegenüber Pyridinhydrohalogeniden kein prinzipieller Unterschied besteht. Dagegen ist der Unterschied zwischen den Estern aliphatischer Alkohole einerseits und denen des Phenols andererseits ein beträchtlicher, da die Reaktion jeweils an einer anderen Stelle des Moleküls einsetzt.

^{19a} Das hierbei auftretende 2,4-Dinitrophenol dürfte diesfalls jedoch durch sekundäre Verseifung der primär gebildeten 2,4-Dinitrohalogenbenzole entstehen, da letztere unter den gegebenen Bedingungen von feuchten Pyridinhydrohalogeniden glatt verseift werden. Chlorbenzol wird dagegen nicht angegriffen.

²⁰ Bei Spaltungen von Sulfonamiden mit Pyridinhydrobromid traten ebenfalls viel stärkere Verharzungen auf als bei solchen mit dem Hydrochlorid. *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, unveröffentlichte Versuche.

Die Ester des 2,4-Dinitrophenols ähneln wiederum (wie in manchen anderen Fällen) denen der aliphatischen Alkohole. Auf Grund der hier beschriebenen Untersuchungen ist zu erkennen, daß sich die Phenolester in ihrer diesbezüglichen Reaktionsweise bei Eintritt von Nitrogruppen in den Phenolkern derjenigen von Estern aliphatischer Alkohole nähern, was durch die mit der Zahl der Nitrogruppen zunehmende Lockerung der Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Brückensauerstoff bedingt ist.

Aus den Untersuchungen erhellt weiterhin, daß der Austausch eines alkoholischen Restes gegen den des Phenols für Reaktionen unter Spaltbedingungen einen unvergleichlich größeren Einfluß auf die Reaktionsweise des Estermoleküls ausübt als der Austausch eines Sulfosäurerestes gegen den einer Carbonsäure.

Die früher vielfach vertretene Annahme, daß die Bindung zwischen der Sulfonylgruppe und dem Brückensauerstoff auch bei Phenolestern aromatischer Sulfosäuren fester sei als die zwischen dem Kohlenstoff und diesem Sauerstoff²¹, wird durch die mitgeteilten Ergebnisse (zum mindesten im Falle der Umsetzung mit Pyridinhydrochlorid) einwandfrei widerlegt. Sie trifft für Sulfosäureester aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole und von Polynitrophenolen zu. Die Sulfosäureester der Phenole sind demnach nicht als Alkylierungsmittel anzusehen; vereinzelte Umsetzungen, die den Anschein einer Alkylierungsreaktion besitzen, dürften unter primärer Umesterung verlaufen²². Untersuchungen über die Umesterung der Sulfosäureester sind im Gange.

Experimenteller Teil¹¹.

1. Umsetzung von Sulfosäureestern aliphatischer Alkohole.

Äthyl-p-toluolsulfonat: 20 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 17,25 g wasserfr. Pyridinhydrochlorid (0,15 Mol) wurden in einer Destillationsapparatur 6 Stdn. im Ölbad von 200° erhitzt. Die Reaktion verlief unter Entwicklung von 5,05 g Äthylchlorid (78,9% d. Th.). Nach der Reaktion hatte das Gemisch um 6 g abgenommen (was einer Bildung von 94% d. Th. an Äthylchlorid entspräche), war vollständig wasserlöslich und wurde sowohl azidimetrisch als auch argentometrisch titriert. Hierbei wurden nur mehr 0,053 Mol HCl, jedoch 0,147 Mol Säure aufgefunden, so daß 97% des Esters unter Bildung von Äthylchlorid und p-Toluolsulfosäure (bzw. deren Pyridinsalz) reagiert hatten. Eine Pyridiniumsalzbildung war, wie erwartet, nicht aufgetreten, da durch die in Freiheit gesetzte Sulfosäure nie freies Pyridin im Reaktionsgemisch vorhanden war.

Die weiteren, in Tabelle I verzeichneten Versuche wurden in ähnlicher Weise durchgeführt. Die wäßr. Lösungen der Pyridinhydrohalogenide wurden aus äquivalenten Mengen der konz. Säuren und Pyridin hergestellt. Das n-Octyl-p-toluolsulfonat wurde in Lösung von 30 ccm Chloroform umgesetzt.

²¹ Vgl. z. B.: D. R. P. 532403.

²² J. Ferns und A. Lapworth, J. chem. Soc. London 101, 273 (1912).

Versuche zur Umsetzung von N-Alkylpyridiniumhalogeniden mit p-Toluolsulfosäure: 13,8 g N-Äthylpyridiniumbromid (aus Pyridin und Äthylbromid durch Stehen bei Raumtemp.) und 20 g p-Toluolsulfosäure wurden 4 Stdn. im Ölbad von 160 bis 170° erhitzt. Es wurde kein Äthylbromid gebildet.

10 g N-Benzylpyridiniumchlorid (aus Pyridin und Benzylchlorid beim schwachen Erwärmen) und 15 g p-Toluolsulfosäure wurden in 15 cm Wasser gelöst und 5 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wurde kein Benzylchlorid gebildet.

2. Umsetzung von Carbonsäureestern aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole.

Äthylbenzoat: 15 g Benzoessäureäthylester (0,1 Mol) und 17,25 g wasserfr. Pyridin · HCl (0,15 Mol) wurden 4 Stdn. auf 200° erhitzt und das gebildete Äthylchlorid in einer Kühlfalle größtenteils kondensiert: 2,9 g (45% d. Th.). Der Rückstand wurde in wasser- und ätherlösliche Anteile getrennt. Die ätherische Lösung wurde mit 2 n Na₂CO₃-Lösung ausgezogen, aus der 10,5 g Benzoessäure (86% d. Th.) isoliert wurden; Schmp. 121° (im geschl. Rohr). Die ätherische Lösung enthielt 0,54 g Äthylbenzoat (4,7% des Einsatzes).

Die wäßr. Phase wurde wie üblich titriert. Die azidimetrische Titration zeigte einen Säureverlust von 87%, welcher Wert mit den gewonnenen 86% Benzoessäure gut übereinstimmte. Die argentometrische Titration wies jedoch nur eine Chlordifferenz von 56% nach, so daß anzunehmen war, daß ein Teil des Äthylchlorids (31%) mit Pyridin zu Äthylpyridiniumchlorid reagiert hatte. Diese Annahme konnte durch Pyridinbestimmung nach *G. Spacu*²³ im Wasserdampfdestillat der mit Alkali versetzten wäßr. Phase bestätigt werden. Es war also zu 87% Spaltung unter Äthylchloridbildung eingetreten.

Dicyclohexylphthalat: 16,5 g Phthalsäure-dicyclohexylester (0,05 Mol) und 20,7 g Pyridin · HCl (0,18 Mol) wurden 8 Stdn. wie oben im Ölbad von 210° erhitzt. Zwischen 70 und 145° gingen 12,2 g pyridinhaltiges Destillat über, die mit verd. HCl und Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Durch Feinfraktionierung in einer Drehbandkolonne nach *Lesesne-Lochte* (Fa. *W. Feddeler*) konnten 4,50 g Cyclohexen (Sdp.₇₅₂: 82°; n_D^{20} : 1,4457; 54,8% d. Th.) und 4,01 g Cyclohexylchlorid (Sdp.₇₅₂: 140 bis 141°; n_D^{20} : 1,4657; 33,9% d. Th.) erhalten werden. Weiterhin ließen sich 0,1 g restierender Ester (0,6% des Einsatzes) und 7,62 g Phthalsäure (91,8% d. Th.) gewinnen.

Die übrigen in Tabelle 2 enthaltenen Umsetzungen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt.

3. Reaktion der Phenylester.

Phenylacetat: 13,6 g Phenylacetat (0,1 Mol) und 20,7 g Pyridinhydrochlorid (0,18 Mol) wurden 8 Stdn. am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß am Ölbad von 240 bis 260° erhitzt. Es wurden 3,8 g o-Oxyacetophenon isoliert (Sdp.₁₁: 95 bis 96°; n_D^{20} : 1,5565; Phenylhydrazon Schmp. 106 bis 107°; Semikarbazon Schmp. 210°; rotviolette Eisenchloridreaktion; löslich mit gelber Farbe in NaOH und konz. H₂SO₄). 5,15 g Phenylacetat (38% der Einsatzmenge) wurden rückgewonnen.

Phenyl-p-toluolsulfonat: 24,8 g Phenyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 17,3 g Pyridin · HCl (0,15 Mol) wurden wie oben 9 Stdn. im Ölbad von 200

²³ Z. analyt. Chem. 64, 340 (1924).

bis 210° erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden neben 12,6 g unverändertem Ester (Schmp. 96°; 50,8% des Einsatzes) 11,5 g eines braunen, in NaOH löslichen Harzes gewonnen, aus dem durch mehrmaliges Lösen in 3%iger Lauge und Fällern mit verd. HCl in der Kälte sowie Umkristallisieren aus heißem Wasser Kristalle vom Schmp. 140° erhalten wurden: o-Oxyphenyl-p-tolylsulfon.

4. Umsetzung der 2,4-Dinitrophenylester.

2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat: 1. 8,5 g Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat (0,025 Mol) und 7,2 g Pyridin · HCl (0,0625 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. im Ölbad von 170° erhitzt. Nach dem Ausäthern wurde die wäßr. Phase alkalisch gemacht und wasserdampfdestilliert; im Destillat konnten nach *G. Spacu*²³ 4,53 g Pyridin nachgewiesen werden, das sind 91,8% der als Hydrochlorid eingesetzten Menge. Die ätherische Lösung enthielt nach Ausschütteln mit NaOH 2,88 g 2,4-Dinitrochlorbenzol vom Schmp. 53° (57,1% d. Th.).

Der alkalische Extrakt lieferte nach Ansäuern 1,73 g 2,4-Dinitrophenol vom Schmp. 113,5° (37,6%). Diese Menge Dinitrophenol entspricht 0,169 g oder 2,35% im Pyridin · HCl enthaltenem Wasser.

2. 8,5 g 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat (0,025 Mol) und 10,2 g Pyridinhydrobromid (0,064 Mol) wurden wie oben 5 Stdn. im Ölbad von 190° erhitzt und analog aufgearbeitet. 0,37 g 2,4-Dinitrobrombenzol vom Schmp. 71 bis 72° (6,0%) und 1,47 g 2,4-Dinitrophenol vom Schmp. 113,5° (32,0%). 3,1 g harziger Rückstand blieben beim Lösen des Reaktionsgutes zurück, während aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern neben dem reinen Dinitrophenol noch etwa 2 g einer schwarzen, hochschmelzenden Substanz erhalten wurden. Sowohl das Harz als auch die letztere Substanz enthielten beträchtliche Mengen Brom, Schwefel und Stickstoff.

2,4-Dinitrophenylacetat: 5,65 g 2,4-Dinitrophenylacetat (0,025 Mol) und 6,15 g Pyridin · HCl (0,0535 Mol) wurden wie üblich 7 Stdn. im Ölbad von 180° erhitzt. Es konnten 0,6 g 2,4-Dinitrochlorbenzol vom Schmp. 52° (11,9% d. Th.) und 1,48 g 2,4-Dinitrophenol vom Schmp. 113 bis 114° (32,2%) isoliert werden. 3,1 g stark verharztes, nicht umgesetztes Acetat verblieben beim Lösen des Reaktionsproduktes. Die Menge des gebildeten Dinitrophenols entspricht wiederum wie bei Versuch 1 einem Wassergehalt von 2,35% im verwendeten Pyridinhydrochlorid.

5. Über die Darstellung von reinem, wasserfreiem Pyridinhydrochlorid.

Der Schmp. des reinen Pyridinhydrochlorids wurde von *L. F. Audrieth* und Mitarb.²⁴ mit 144,5° und von *V. Prey*⁹ mit 144° angegeben. Da jedoch auch ein Pyridin · HCl vom Schmp. 144° eine spürbare Verseifung beim Umsatz mit 2,4-Dinitrophenyl-p-toluolsulfonat bewirkte, wurde angenommen, daß selbst diesfalls noch etwas Wasser im Hydrochlorid enthalten war. Es wurde daher Pyridin · HCl sowohl nach der von *Audrieth* als auch von *Prey* angegebenen Methode hergestellt und im Vak. sublimiert. Die in dieser Weise gereinigten Produkte wurden azidimetrisch und argentometrisch titriert.

$C_5H_5N \cdot HCl$ ($M = 115,56$). Ber. HCl 31,56, Cl 30,68.

Gef. HCl 31,56, Cl 30,70.

²⁴ J. Amer. chem. Soc. 58, 428 (1937).

Der Schmp. wurde in folgender Weise ermittelt: Ein Röhrchen wurde am Ende zu einer Kugel aufgeblasen, in diese etwas Pyridin · HCl eingefüllt und im Vakuum unter Vorschalten eines CaCl_2 -Rohres wiederholt sublimiert, schließlich eingeschmolzen und der Schmp. bestimmt. Das so behandelte Pyridinhydrochlorid zeigte einen Schmp. von $146,5^\circ$.

Zusammenfassung.

Um einen näheren Einblick in die Reaktionsweise von Carbon- und Sulfosäureestern zu erhalten, wurde die Reaktion solcher Ester mit Pyridinhydrohalogeniden studiert. Während sich die Ester aliphatischer und cycloaliphatischer Alkohole und des 2,4-Dinitrophenols unter Bildung des entsprechenden Alkylhalogenids bzw. 2,4-Dinitrohalogenbenzols umsetzen, unterliegen die Ester des Phenols einer *Friesschen* Verschiebung zu Oxyketonen bzw. Oxysulfonen.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen Carbonsäure- und Sulfosäureestern war nicht zu beobachten. Dagegen besitzt der Austausch eines alkoholischen Restes gegen den des Phenols für Reaktionen unter Spaltbedingungen offensichtlich einen unvergleichlich größeren Einfluß auf die Reaktionsweise des Estermoleküls als der Austausch eines Carbonsäurerestes gegen den einer Sulfosäure.

Auf Grund ihrer Reaktionsweise sind die Sulfosäureester von Phenolen nicht als Alkylierungsmittel anzusehen.