

Ueber die Verwendung von p-Toluolsulfonsäureester als Alkylierungsmittel;

von *F. Ullmann* und *P. Wenner*.

Die ersten Beobachtungen über die Verwendung von Arylsulfonsäuren zur Alkylierung von Carbonsäuren, Phenolen und Alkoholen verdanken wir Krafft¹⁾, der darauf hinwies, dass die Arylsulfonsäuren zweckmässig an Stelle der bisher gebrauchten Schwefelsäure verwendet werden können.

Als erstes Einwirkungsproduct entsteht der Arylsulfonsäureester, der dann mit einer Carbonsäure z. B. unter Bildung des entsprechenden Säureäthers und unter gleichzeitiger Regenerierung der Arylsulfonsäure reagirt.

In dem D. R. P. Nr. 112177 ist ferner die Anwendung von Arylsulfonsäureäther zur Alkylierung aromatischer Basen beschrieben.

Wir haben nun, im Anschluss an die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Alkylierungsmethode mittelst Dimethylsulfat, auch die Verwendung von Arylsulfonsäureäthern, speciell der p-Toluolsulfonsäureäther näher studirt. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass sich diese Arylsulfonsäureäther genau so gut wie das Dimethylsulfat zu den mannigfaltigsten Alkylierungen eignen und dass sie alle Vorzüge desselben, wie hoher Siedepunkt, energische Reactionsfähigkeit besitzen. Jedoch ist ihre Darstellung etwas langwieriger und wenn man nicht das technisch fast werthlose p-Toluolsulfonsäurechlorid zur Verfügung hat, auch relativ theuer. Eventuell könnte der Toluolsulfonsäureäthyläther in manchen Fällen gute Dienste leisten, da ja Diäthylsulfat nicht leicht zugänglich ist.

Was die Darstellung der Ester selbst anbelangt, so haben wir eine grosse Anzahl von Versuchen unternommen, um die Umsetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorides mit annähernd der

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2823.

berechneten Menge Alkohol möglichst rasch und vollständig zu bewerkstelligen, da die von Krafft angegebene Methode sechs bis acht Tage in Anspruch nimmt.

Die beim Arbeiten nach der folgenden Methode erzielten Ausbeuten bleiben zwar etwas hinter den von Krafft für den Benzolsulfonsäureester angegebenen Ausbeuten zurück, aber vielleicht leistet sie gute Dienste, wenn es sich um die rasche Herstellung kleiner Mengen von Estern handelt.

Wie wir nämlich fanden, kann man die Toluolsulfonsäureester darstellen, wenn man das p-Toluolsulfonsäurechlorid in 1,5—2 Mol. Alkohol löst und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Salzsäureentwicklung die Umsetzung vor sich geht. Das Reactionsgemisch wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Krystallisation oder durch Destillation gereinigt.

Aus 10 g p-Toluolsulfonsäurechlorid und 3,2 g Methylalkohol wurden nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade 6,3 g Toluolsulfonsäuremethyläther gewonnen. Derselbe schmilzt bei 28°. Er ist unlöslich in Wasser und wird beim Kochen damit nur langsam zersetzt. Alkohol, Benzol, Aether nehmen ihn sehr leicht auf. Aus einem Gemisch von Aether-Ligroin erhält man ihn in sehr schönen, grossen Krystallen.

0,3072 g gaben 0,3981 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₃ S	
S	17,20	17,51

Der *p*-Toluolsulfonsäureäthyläther bildet sich auf analoge Weise beim Erhitzen von 10 g Toluolsulfonsäurechlorid mit 4,6 g Aethylalkohol unter Rückfluss. Erhalten wurden 7 g p-Toluolsulfonsäureäthylester, der bei 32—33° schmilzt und identisch ist mit dem von Jaworsky, sowie Krafft und Roos dargestellten Producte.

Naphtole.

Die Alkylierung der Naphtole mittelst Toluolsulfonsäureäther verläuft genau wie mittelst Dimethylsulfat.

2 g β -Naphtol wurden in Natronlauge gelöst und mit 2,6 g Toluolsulfonsäuremethyläther versetzt, die Lösung kräftig geschüttelt und am Schlusse aufgeköcht. Beim Erkalten schieden sich 2 g des bei 72° schmelzenden β -Naphtolmethyläthers aus.

Der auf analoge Weise dargestellte β -Naphtoläthyläther (2 g β -Naphtol und 2,8 g Toluolsulfonsäureäthyläther gaben 2,2 g Alkylierungsproduct) bildet, den Angaben von Schäffer entsprechend, weisse, bei 33° schmelzende Krystalle.

Phenylacridin.

Zu der siedenden Lösung von 2,5 g Phenylacridin in 30 g Nitrobenzol giebt man 1,8 g p-Toluolsulfonsäuremethyläther (ein Mol.) und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Es fallen hierbei gelbgrüne Krystallblättchen aus, die filtrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet werden.

Das p-toluolsulfonsaure Phenylacridiniummethylat löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Die wässrige Lösung besitzt die für die Acridiniumverbindungen charakteristischen Eigenschaften.

0,2650 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 16° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{27}H_{23}O_3NS$	
N	3,17	2,82

3-Acetamino-2-methyl-1,2-naphtacridin.

1 g vorstehender Verbindung werden in 15 ccm Nitrobenzol gelöst, mit 0,7 g Toluolsulfonsäureäthylester versetzt zehn Minuten zum Sieden erhitzt, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag filtrirt, mit Aether wiederholt ausgeköcht und getrocknet (1,3 g).

0,1420 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 18° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{29}H_{28}O_4N_2S$	
N	5,60	5,14

Das *p*-toluolsulfonsaure 2-Methyl-3-acetamino-10-äthyl-1,2-naphtacridinium bildet gelbe Blättchen, die in Alkohol schwer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind. Die gelbe wässrige Lösung wird durch Natriumcarbonat nicht gefällt und die übrigen Eigenschaften entsprechen genau den von Ullmann und Naef²⁾ für das entsprechende methylschwefelsaure Salz gemachten Angaben.

2-Methyl-3-amino-3-dimethylaminophenazin (Toluylenroth).

Die Lösung von 1 g Toluylenrothbase in Nitrobenzol wird in der Siedehitze mit 0,6 g Toluolsulfonsäuremethyläther versetzt, kurze Zeit erwärmt und hierauf das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Die rothe Lösung wird dann mit Ammoniak in der Kälte alkalisch gemacht, eventuell filtrirt, durch Zusatz von Salpeter das Nitrat ausgefällt und dieses schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält das Trimethyldiaminophenazoniummethylnitrat aus diesem Lösungsmittel in schönen, glänzenden, dunkelgrünen Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung ist im durchscheinenden Lichte intensiv roth, im auffallenden Lichte rothviolett gefärbt. Ein Zusatz von Ammoniak bewirkt keine merkliche Aenderung. Die alkoholische Lösung ist roth und fluorescirt schwach rothviolett. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die Lösung bleibt auf Zusatz von wenig Wasser zunächst unverändert, wird jedoch bei weiterem Wasserzusatz erst intensiv blau und endlich rothviolett.

0,1060 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 17° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{29}O_2N_5$	
N	22,36	22,06

Das auf dieselbe Weise unter Verwendung von Toluolsulfonsäureäthyläther hergestellte *Aethylnitrat* ist in seinen Reac-

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2472.

tionen kaum von der soeben beschriebenen Methylverbindung zu unterscheiden.

0,0713 g gaben 14,2 cem Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{21}O_3N_5$	
N	21,40	21,42



(Geschlossen am 24. Februar 1903.)