

284. Walter Hückel und Michael Hanack: Methanolyse des Cyclohexyltoluolsulfonats

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

Bei der Methanolyse des Cyclohexyltoluolsulfonats entstehen 62% Cyclohexen und 38% Methyl-cyclohexyläther.

Deschamps hat in seinem auf dem internationalen Chemiekongreß in Zürich am 23. Juli 1955 gehaltenen Vortrag¹⁾ „Mécanisme de la solvolysse des esters sulfoniques“ behauptet, daß bei der Methanolyse des Cyclohexylsulfonats kein Cyclohexyläther entstehe. Weil Sauerland²⁾ in einer unter meiner Anleitung ausgeführten Arbeit bei der Solvolysse in Äthanol die Bildung von beträchtlichen Mengen Cyclohexyläther einwandfrei festgestellt hatte, erschien mir diese Behauptung unwahrscheinlich. Zwar war auch von Sauerland die Solvolysse in Methanol untersucht und angegeben worden, daß nach 14-proz. Umsatz etwa die Hälfte des umgesetzten Esters aus Äther bestehe, doch war dieser nicht direkt bestimmt, sondern aus der Differenz der titrimetrisch erfaßten Toluolsulfonsäure, die den Gesamtumsatz angibt, und aus der durch Bromtitration ermittelten Menge Cyclohexen berechnet worden. Es blieb also die, wenn auch sehr unwahrscheinliche Möglichkeit offen, daß statt des Äthers ein anderes Reaktionsprodukt entstanden sei. Da in der Diskussion Herr Deschamps bei seiner Behauptung blieb, mußte eine präparative Aufarbeitung einer bis zu Ende durchgeführten Methanolyse die entscheidende Antwort geben. Diese ist nunmehr durchgeführt worden. Gefunden wurden Cyclohexen und Cyclohexylmethyläther, die leicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnten. Die Menge des Cyclohexens wurde durch Titration mit methanolischer Bromlösung nach H. P. Kaufmann ermittelt; nach Trennung von Kohlenwasserstoff und Äther durch Destillation wurden mit letzterem Zeisel-Bestimmungen vorgenommen, und diese bewiesen seine Reinheit. Das Reaktionsprodukt bestand danach zu 62% aus Cyclohexen und zu 38% aus Cyclohexylmethyläther. Cyclohexanol, das bei der Solvolysse in Äthanol zu etwa 7% entsteht, wird bei der Methanolyse nicht in nachweisbarer Menge gebildet.

Beschreibung der Versuche

24 g Cyclohexanol-toluolsulfonat wurden in 800 ccm wasserfreiem Methanol gelöst und 50 Tage im Thermostaten auf 50° gehalten. Darauf wurde solange Wasser zugesetzt, bis die dabei auftretende Trübung nicht mehr zunahm, mit Natriumchlorid ausgeschüttelt und im Kutscher-Steudel-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Zur

¹⁾ J. M. R. Deschamps u. C. A. Bunton, Hauptprogramm des Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie S. 69. Referatenband 14. Internat. Kongreß für reine und angewandte Chemie Nr. 143, S. 94. Im Referat ist die hier behandelte Frage nicht erwähnt.

²⁾ W. Hückel u. H. D. Sauerland, Liebigs Ann. Chem. 592, 190 [1955].

Entfernung von Methanol und Toluolsulfonsäure wurde die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde langsam über eine Kolonne abdestilliert, riß aber dennoch eine geringe Menge Cyclohexen mit, die vernachlässigt wurde. Im Rückstand wurde das Cyclohexen nach Kaufmann bestimmt: Rücktitration des unverbrauchten Broms nach 1 stdg. Stehenlassen im Dunkeln nach Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure.

Blindwert: 20 ccm = 28.58 ccm 0.05 *n* Thiosulfat. 58.4, 62.1 mg Sbst. mit 20 ccm Kaufmann-Lösung 17.62, 18.79 ccm 0.05 *n* Thiosulfat = 61.95, 62.12% Cyclohexen, da 1 ccm Minderverbrauch an Thiosulfat 2.0535 mg Cyclohexen entsprechen.

Mittel: 62% Cyclohexen.

Das Cyclohexen wurde an einer Kolonne abdestilliert, Sdp. 80–82°, n_D^{20} 1.4472. Der Rest, ohne Kolonne destilliert, ging einheitlich bei 134° über; ein Rückstand verblieb nicht.

Methoxylbestimmung nach Zeisel. 19.1, 20.6, 22.3 mg Sbst.: 10.31, 10.78, 11.84 ccm 0.990 *n* Thiosulfat = 101.7, 99.9, 100.0% Methyl-cyclohexyläther.

285. Arthur Simon, Heinrich Kriegsmann und Hubert Dutz:
Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure,
III. Mitteil.¹⁾: Raman-Spektrum des Äthansulfonsäurechlorids und Raman-
und IR-Spektrum des Kaliumäthansulfonates

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

Die Raman-Spektren des $C_2H_5SO_2Cl$, des $C_2H_5SO_3K$ in wäßriger Lösung, der festen $C_2H_5SO_3K$ und $C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$ und das IR-Spektrum des $C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$ werden mitgeteilt und die Frequenzen den einzelnen Schwingungsformen zugeordnet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Tautomerie der Schwefligen Säure¹⁾ haben wir auch die Spektren des Äthansulfonsäurechlorids und des K-Äthansulfonates gemessen. Während das Spektrum des Chlorids bis jetzt noch nicht bekannt ist, liegen über das Äthansulfonat-Ion bereits Messungen vor. V. J. Shivonen²⁾ hat bereits 1923 die IR-Spektren des festen $C_2H_5SO_3Na \cdot H_2O$ und des $C_2H_5SO_3K$ gemessen, während H. Houlton und H. V. Tartar³⁾ das Raman-Spektrum einer wäßrigen $C_2H_5SO_3Na$ -Lösung aufgenommen haben. Jedoch sind weder die Spektren Shivonens noch die von Houlton und Tartar vollständig.

Abbild. 1 und 2 zeigen unsere Spektren, Tafel 1 und 2 die Ergebnisse und Zuordnungen.

¹⁾ a) I. Mitteil.: A. Simon u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 1718 [1956]; dort weitere Literatur; b) II. Mitteil.: A. Simon, H. Kriegsmann u. H. Dutz, ebenda 89, 1883 [1956]. ²⁾ Z. Physik 20, 272 [1923].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 544 [1938].