

### 137. Paul Baumgarten: Über die Anlagerung von Schwefelsäure an höhermolekulare Olefine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1942.)

Die Anlagerung von Schwefelsäure an Olefine führt bekanntlich nach dem Schema:



zu Alkylschwefelsäuren. Auch mit höhermolekularen Olefinen ist sie wiederholt durchgeführt worden<sup>1)</sup>, hauptsächlich mit dem Ziele, zu oberflächenaktiven höhermolekularen Alkylschwefelsäuren zu gelangen, die seit einiger Zeit als Wasch- und Textilhilfsmittel Verwendung finden. Über die Stellung des angelagerten Schwefelsäurerestes in der Kohlenwasserstoffkette ist ganz allgemein die naheliegende Annahme gemacht worden, ohne sie indessen experimentell genügend zu begründen, daß er an einem der Kohlenstoffatome der ursprünglichen Doppelbindung sitzt. Bei endständiger Doppelbindung wird angenommen, daß nur das sekundäre Kohlenstoffatom Sitz des Restes ist.

Im folgenden sollen nun Versuche beschrieben werden, welche die bei der Anlagerung von Schwefelsäure an höhermolekulare Olefine eintretenden Reaktionen klarzustellen vermögen. Die Versuche wurden mit Dodecen als Vertreter eines höhermolekularen Olefins durchgeführt; doch zeigen auch die anderen höhermolekularen Olefine bei entsprechenden Versuchen ein gleiches Verhalten.

Das angewandte Dodecen wurde aus Dodecanol-(1) hergestellt, entweder durch Dehydratisierung mittels hochkonz. Phosphorsäure in der Hitze oder durch thermische Spaltung des aus Palmitinsäurechlorid und Dodecanol-(1) bereiteten Palmitinsäure-dodecylesters<sup>2)</sup>.

Sowohl das nach dem einen als auch das nach dem anderen Verfahren erhaltene Dodecen wurde auf die Lage seiner Doppelbindung untersucht. Zu diesem Zweck führte man das Olefin mittels Benzopersäure in sein Oxyd über, hydrolysierte dieses mit stark verd. Schwefelsäure in allerdings nicht quantitativer Weise zum Glykol und bestimmte die daraus bei der Bleitetraacetat-Spaltung entstandenen Aldehyde nach bekannten Verfahren<sup>3)</sup>. Dabei ergab sich, daß nur das beim thermischen Zerfall von Palmitinsäure-dodecylester gebildete Dodecen eine endständige Doppelbindung besitzt, also Dodecen-(1) ist<sup>4)</sup>. Das durch Dehydratisierung von Dodecanol-(1) mittels Phosphorsäure gewonnene Dodecen zeigt hingegen keine endständige Doppelbindung; es erwies sich als ein Gemisch isomerer Dodecene aus vornehmlich Dodecen-(2) und Dodecen-(3). Bei der Dehydratisierung des Dodecylalkohols mittels Phosphorsäure findet also in dem entstandenen Dodecen eine Wanderung der Doppelbindung statt.

<sup>1)</sup> Messer, Chem. News **138**, 292 [1929]; I. G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 343872 (C. **1931** II, 128); Böhme Fettchemie G. m. b. H., Engl. Pat. 360602 (C. **1932** I, 877); Dtsch. Reichs-Pat. 650758 (C. **1937** II, 4424).

<sup>2)</sup> Krafft, B. **16**, 3019 [1883].

<sup>3)</sup> Darüber soll später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

<sup>4)</sup> Ein gleiches Ergebnis hat kürzlich Asinger (B. **75**, 659 [1942]) nach seinem Verfahren der Ozonisierung und oxydativen Ozonid-Aufspaltung an einem durch Spaltdestillation von Stearinsäure-dodecylester hergestellten Dodecenpräparat erhalten.

Solche Wanderungen von Doppelbindungen bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen unter dem Einfluß von Mineralsäuren sind übrigens schon beobachtet worden. So fanden Waterman und te Nuyl<sup>5)</sup> und Whitmore und Herndorn<sup>6)</sup> bei der Dehydratisierung von Octanol-(1) mittels Phosphorsäure außer Octen-(1) auch Octen-(2). Die Ursachen, die solche Wanderungen von Doppelbindungen veranlassen, konnten durch die in vorliegender Arbeit beschriebenen Untersuchungen klargelegt werden.

Die Anlagerung von Schwefelsäure wurde sowohl an dem Dodecen-(1) als auch an dem Gemisch der isomeren Dodecene mit nicht endständiger Doppelbindung ausgeführt. Es wurden zunächst die Bedingungen festgestellt, unter denen eine möglichst quantitative Umsetzung von Olefin und Schwefelsäure unter Bildung von Alkylschwefelsäure erreicht werden kann. Als günstigste Bedingungen ergaben sich in Übereinstimmung mit den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 650758<sup>1)</sup> mäßiger Überschuß an Schwefelsäure, am besten als Monohydrat — durch den Überschuß an Schwefelsäure wird die Bildung von neutralen Schwefelsäureestern weitgehend zurückgedrängt — und Temperatur um 0° und außerdem möglichst kurze Reaktionszeit. Diese Bedingungen konnten ohne besondere Hilfsmittel bei Umsetzung kleinerer Substanzmengen eingehalten werden, wobei Ausbeuten an Alkylschwefelsäuren bis zu 86% der theoretisch möglichen erzielt wurden. Bei längeren Reaktionszeiten und höherer Temperatur kommt es unter Absinken der Ausbeute an Alkylschwefelsäure zu Polymerisationen und anderen komplizierteren Umsetzungen des Olefins. Die gebildeten Alkylschwefelsäuren wurden als Natriumsalze isoliert.

Die Untersuchung des bei der Umsetzung von Dodecen-(1) erhaltenen, von anorganischem Sulfat durch Herauslösen mit Alkohol befreiten, Dodecylsulfats zeigte zunächst dessen Uneinheitlichkeit. Behandelt man es nämlich mit organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Petroläther, Aceton, Benzol oder dergl., so löst sich der größere Teil darin auf, während der Rest ungelöst zurückbleibt. Das unlösliche Produkt erwies sich als gut kristallisiert und einheitlich; es wurde als Natriumdodecyl-(2)-sulfat,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{CH}(\text{OSO}_3\text{Na})\text{CH}_3$ , erkannt. Der Beweis wurde durch Hydrolyse zum Dodecanol-(2) und dessen Oxydation zum Dodecanon-(2) erbracht. Dodecyl-(1)-sulfat,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OSO}_3\text{Na}$ , das in den genannten Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß sich bei der Umsetzung von Schwefelsäure mit einem Olefin mit endständiger Doppelbindung der Schwefelsäurerest nicht an das primäre, endständige, sondern an das sekundäre Kohlenstoffatom der Doppelbindung anlagert.

Außerdem muß aber noch eine Verschiebung des Schwefelsäurerestes vom 2-ständigen zu weiter mittelständigen Kohlenstoffatomen stattgefunden haben. Dafür spricht das Vorliegen des oben erwähnten, in den angeführten Lösungsmitteln löslichen Produktes, das ebenfalls die Zusammensetzung von Dodecylsulfat besitzt und offenbar ein Gemisch von Dodecylsulfaten mit dem Sulfatrest in 3-, 4- und möglicherweise noch weiter mittelständiger Stellung darstellt. Der bei der Hydrolyse entstehende Isododecylalkohol ist daher auch nicht einheitlich, und seine Oxydation führt zu keinem definierten Keton, etwa dem Dode-

<sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 533 [1932].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3428 [1933].

canon-(3); die erhaltenen Produkte weisen vielmehr den Charakter von Gemischen auf.

Das durch die geschilderten Untersuchungen bewiesene Auftreten von Dodecylschwefelsäuren mit 2-, 3-, 4- und vielleicht noch weiter zur Mitte der Kohlenwasserstoffkette hingerücktem Schwefelsäurerest bei der Umsetzung von Dodecen-(1) mit Schwefelsäure kann in folgender Weise gedeutet werden. Zunächst erfolgt normal Anlagerung der Schwefelsäure an die endständige Doppelbindung unter Addition des Schwefelsäurerestes an das 2-ständige sekundäre Kohlenstoffatom. Ein Teil der Schwefelsäure wird dann abgespalten, wobei aber auch Dodecen-(2) gebildet wird. Dieses lagert nun seinerseits Schwefelsäure an, und zwar auch in 3-Stellung. Die so entstehende Dodecyl-(3)-schwefelsäure zerfällt teilweise zu Dodecen-(3), dieses addiert den Schwefelsäurerest an  $C_4$  usw. Das Ergebnis ist also eine Wanderung des Schwefelsäurerestes von der 2-Stellung in Richtung zur Mitte der Kohlenstoffkette.

Wenn diese Annahme richtig ist, dann müßte auch beim Dodecyl-(2)-sulfat für sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure eine solche Wanderung des Schwefelsäurerestes von der 2-Stellung weg eintreten. Das ist auch tatsächlich der Fall. Nach der Schwefelsäure-Behandlung in der Kälte, Neutralisation des Reaktionsgemisches mit Natronlauge und Abtrennung von Natriumsulfat erhält man ein Produkt, das sich mit Chloroform z. B. in einen kleineren unlöslichen Anteil, der aus Dodecyl-(2)-sulfat besteht, und einen größeren löslichen Anteil, der in allen Eigenschaften mit dem oben erwähnten Gemisch der anderen Dodecylsulfate mit mehr mittelständigen Sulfatresten übereinstimmt, trennen läßt.

Dodecylsulfat mit 1-ständigem Sulfatrest erleidet bei der in gleicher Weise vorgenommenen Behandlung mit Schwefelsäure hingegen keine Veränderung unter Wanderung des Schwefelsäurerestes. Dieser Befund schließt die Möglichkeit aus, daß bei der Umsetzung von Schwefelsäure mit Dodecen-(1) doch zunächst Anlagerung des Schwefelsäurerestes an das endständige primäre Kohlenstoffatom erfolgt und danach erst eine Wanderung nach  $C_2$ ,  $C_3$  usw. eingetreten sein könnte.

Die aufgefundene Wanderung eines Schwefelsäurerestes von  $C_2$  zu anderen Kohlenstoffatomen warf die Frage nach der umgekehrten Wanderung von mehr mittelständigen Kohlenstoffatomen nach  $C_2$  auf. Eine solche tritt nun bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Gemisch der in Chloroform und anderen Mitteln löslichen Dodecylsulfate in der Kälte tatsächlich ein. Bei der Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgutes wird ein Teil des angewandten Dodecylsulfat-Gemisches zurückgewonnen, außerdem aber ein in Chloroform unlösliches Salz erhalten, das identisch mit Natrium-dodecyl-(2)-sulfat ist. Auch die Mengenverhältnisse der beiden Anteile entsprechen den bei der Umsetzung von Dodecen-(1) mit Schwefelsäure gefundenen.

Infolge der vorstehend aufgezeigten Hin- und Rückwanderung des Schwefelsäurerestes muß natürlich die Umsetzung der verschiedenen isomeren *n*-Dodecene mit Schwefelsäure ein im wesentlichen gleich zusammengesetztes Dodecylschwefelsäuren-Gemisch ergeben. Und so führt denn auch die Umsetzung des eingangs genannten aus Dodecen-(2) und Dodecen-(3) bestehenden Gemisches mit Schwefelsäure zu einem mit dem aus Dodecen-(1) erhaltenen im großen und ganzen übereinstimmenden Produkt.

Die schon in der Kälte vor sich gehende Wanderung des Schwefelsäurerestes unter der Einwirkung konz. Säure gibt auch die Versuchs-Grundlagen für ein Verständnis der bereits erwähnten Wanderung der Doppelbindung bei der Wasserabspaltung aus primären Alkoholen durch konz. Säuren. Zwar erfolgt diese in den angeführten Fällen durch Phosphorsäure; doch darf man wohl annehmen, daß die Wirkung der Phosphorsäure eine der Schwefelsäure ganz ähnliche ist. Da die Einwirkung der Säure in der Hitze (bei Temperaturen um  $200^{\circ}$ ) erfolgt, so vermag auch der zuerst entstehende Phosphorsäureester des primären Alkohols den Säurerest unter Bildung von Alken abzuspalten. (Der Schwefelsäurerest am primären Kohlenstoffatom, wie z. B. in der Dodecyl-(1)-schwefelsäure, wird, wie wir gesehen haben, durch Schwefelsäure in der Kälte nicht abgespalten — wohl aber beim Erhitzen —; daher findet ja in der Kälte keine Wanderung des Schwefelsäurerestes statt.) Das entstandene Alken-(1) lagert dann sofort Phosphorsäure an, und zwar an das sekundäre  $C_2$ , es erfolgt wieder Abspaltung von Säure unter Bildung von Alken-(2) usw.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei der von Franke und Kroupa<sup>7)</sup> beschriebenen „Ringverengerung“ bei der Bildung des 1.5-Oxido-dodecans aus Dodecandiol-(1.12) unter der Einwirkung heißer konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure vor. Es wird hier zunächst zur Esterbildung des 1.12-Glykols mit der Mineralsäure kommen, dann erfolgt Abspaltung von Säure unter Ausbildung einer Doppelbindung, Wiederanlagerung von Säure usw., bis schließlich eine 1.5-Glykol-mineralsäure entsteht, die in 1.5-Oxido-dodecan übergeht.

#### Beschreibung der Versuche<sup>8)</sup>.

Das Gemisch von Dodecen-(2) und Dodecen-(3) wurde durch Zulaufenlassen von 345 g Dodecanol-(1) zu 200 g krystallisierter Phosphorsäure bei einer Badtemperatur von  $150^{\circ}$  und Abdestillieren des Dodecen-Wasser-Gemisches über eine Kolonne im Vak. hergestellt. Nach Abtrennen des Wassers wurde das Dodecen-Gemisch getrocknet und unter Verwendung einer Widmer-Spirale rektifiziert. Nach einem Vorlauf (hauptsächlich beim Sdp.<sub>8</sub>  $85-89.5^{\circ}$ , etwa 10% der Gesamtmenge) destillierte die übrige Menge (253 g, d. s. 81% d. Th., bezogen auf Dodecanol-(1)) bis auf einen kleinen Rückstand beim Sdp.<sub>8</sub>  $89.5^{\circ}$  konstant über.

Dodecen-(1) wurde aus Palmitinsäure-dodecylester (Palmitinsäure wurde mittels Thionylchlorids in das Chlorid übergeführt, dieses nach Abdestillieren überschüssigen Thionylchlorids mit Dodecanol-(1) umgesetzt und der erhaltene Ester aus Alkohol umkrystallisiert) durch Destillation aus einer Retorte unter 600 mm Druck hergestellt. Das Rohprodukt wurde im Vak. destilliert, das Destillat mit 3-proz. Kalilauge ausgeschüttelt und nochmals (aus einem Vigreux-Kolben) im Vak. destilliert. Sdp.<sub>13</sub>  $92-93^{\circ}$ . Ausb. 70% d. Theorie.

#### Umsetzung von Dodecen mit Schwefelsäure.

1) Unter Verwendung des Dodecen-Gemisches: In 33.6 g (0.2 Mol) in Eis-Kochsalz-Mischung gekühltes Dodecen-Gemisch wurden unter Bei-

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **56**, 331 [1930].

<sup>8)</sup> Für die Überlassung von Präparaten danke ich Werken der Henkel-Gruppe, besonders dem Forschungslaboratorium Rodleben verbindlichst.

behaltung der Kühlung und Schütteln 37.8 g (0.385 Mol) 100-proz. Schwefelsäure eingetragen, wobei die größere Hälfte der Säure wegen der anfangs größeren Wärmeentwicklung in kleineren Anteilen im Verlaufe von 3 Min. und die restliche kleinere Hälfte schnell innerhalb von 1 Min. zugegeben wurden. Durch diese Maßnahme stieg die Reaktionstemperatur nie über 0°. Man schüttelte noch etwa 2 Min. ohne Kühlung, um möglicherweise in fester Form ausgeschiedene Schwefelsäure zu verflüssigen und die Reaktion zu vollenden, und erhielt so in den meisten Fällen eine klare, gelbe, schwach nach Schwefeldioxyd riechende Lösung, die sofort mit etwa 200 g Eis versetzt und darauf mit Natronlauge (25 g NaOH/200 ccm Wasser) deutlich alkalisch gemacht wurde. Man erhitze die klare, mitunter aber auch etwas trübe Lösung 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade, wobei der angewandte geringe Alkaliüberschuß infolge von Hydrolyse geringer Mengen in Lösung befindlichen Didodecylsulfats verschwand, ätherte 3-mal aus, engte auf dem Wasserbad bis zur reichlichen Abscheidung fester Substanz ein, versetzte heiß mit etwa der 3-fachen Menge absol. Alkohols zur Ausfällung von Natriumsulfat, saugte ab und kochte das Natriumsulfat noch 3-mal mit Alkohol aus. Die Menge des Natriumsulfats betrug 32.4 g (0.228 Mol), d. h. 78% der Schwefelsäure (nach Abzug des Überschusses von 0.185 Mol) waren zur Bildung von Alkylschwefelsäure verbraucht worden. Die vereinigten alkohol. Filtrate wurden unter Hinzufügen einiger Tropfen 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad vollkommen eingedampft und der seifenfeste Rückstand noch über Nacht im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd belassen. Ausb. 45 g, d. s. 78% d. Th., bezogen auf Dodecen.

Na-Bestimmung:  $C_{12}H_{25}O_4SNa$ . Ber. Na 7.98. Gef. Na 7.7.

40 g des erhaltenen Produktes wurden mit etwa 200 ccm Chloroform, Petroläther oder dergl. über Nacht stengelassen. Man saugte das nicht in Lösung gegangene Salz in schwachem Vakuum ab, wusch mit Lösungsmittel nach und dampfte das Filtrat ein. Es hinterblieben nach Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd und Paraffin 21.8 g des Gemisches der Natrium-dodecyl-sulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest, während 17.7 g Natrium-dodecyl-(2)-sulfat als unlöslicher Rückstand gewonnen wurden.

Natrium-dodecyl-(2)-sulfat ist besonders in heißem Wasser, aber auch in heißem Alkohol gut löslich, unlöslich in Äther, Chloroform, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Aceton u. a. Aus Wasser oder besser aus Alkohol umkrystallisiert: Glänzende, farblose Schüppchen, die bei 142—145° zusammensintern.

$C_{12}H_{25}O_4SNa$  (288.26). Ber. C 49.95, H 8.74, S 11.12, Na 7.98.  
Gef. „ 50.14, „ 8.76, „ 11.18, „ 7.83.

Das Gemisch der Natrium-dodecyl-sulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest stellt eine paraffinähnliche, farblose Masse dar, die in Wasser und allen anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

$C_{12}H_{25}O_4SNa$ . Ber. S 11.12, Na 7.98. Gef. S 10.58, Na 7.81.

2) Unter Verwendung von Dodecen-(1): Zu 3.36 g Dodecen-(1) wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Schütteln innerhalb von 30 Sek. 3.83 g 100-proz. Schwefelsäure gegeben. Man rührte noch 1½ Min., gab zu der klaren, hellgelben, nur schwach nach Schwefeldioxyd riechenden Reak-

tionsflüssigkeit etwa 40 g Eis und neutralisierte gegen Methylorange mit 23.8 ccm 2.5-n. Natronlauge. Nach Hinzufügen von weiteren 0.4 ccm Lauge wurde die schwach getrübe Lösung eine Zeitlang auf dem Wasserbad erwärmt, 3-mal ausgeäthert, auf dem Wasserbad eingengt, der Rückstand 4-mal mit heißem absol. Alkohol ausgezogen (als Rückstand 3.12 g Natriumsulfat), das gesamte Filtrat zur Trockne eingedampft und der dann verbliebene Rückstand noch im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd stehengelassen. Ausb. 4.95 g Natrium-dodecyl-sulfat-Gemisch, d. s. fast 86% d. Theorie (Gef. Na 7.75). Mit Chloroform über Nacht stehengelassen, gaben 4 g des erhaltenen Produktes 1.75 g unlösliches Natrium-dodecyl-(2)-sulfat (Sinterungspunkt 142—145°) und nach Eindampfen des Filtrats 2.2 g des Gemisches der Natrium-dodecyl-sulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest.

#### Hydrolyse der Dodecylsulfate und Oxydation der erhaltenen Dodecanole.

1) Dodecyl-(2)-sulfat: Eine Lösung von 6 g aus Alkohol umkrystallisiertem Natrium-dodecyl-(2)-sulfat in etwa 40 ccm Wasser wurde mit 10 ccm 16-proz. Schwefelsäure 1½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das sich bald als Öl ausscheidende Dodecanol-(2) (3.8 g) abgehoben, mit Natriumsulfat, dem etwas Bicarbonat beigemischt wurde, getrocknet und im Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (Sdp., 120—123.5°) wurden 2.3 g Dodecanol-(2) vom Sdp., 123.5° aufgefangen. Das Destillat erstarrte in der Kälte und schmolz dann bei 17°. Bei aus Decylmagnesiumbromid und Acetaldehyd synthetisiertem Dodecanol-(2) wurden gefunden<sup>9)</sup>: Sdp., 125° und Schmp. 18—19°.

Zur weiteren Identifizierung wurden 0.9 g Dodecanol-(2) mit 1.5 g Kaliumbichromat in 7.5 ccm Wasser und 2.8 g konz. Schwefelsäure zum Dodecanon-(2) oxydiert. Nach Ausäthern, Waschen des Ätherauszuges mit verd. Natronlauge und Abdampfen des Äthers hinterblieb das Dodecanon-(2) als beim Abkühlen krystallin erstarrendes Öl, von dem 0.3 g beim Schütteln mit einer wäßr. Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat 0.45 g Semicarbazon vom Schmp. 121° (nach Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol) ergaben. Literaturangabe<sup>10)</sup> für den Schmp. des Dodecanon-(2)-semicarbazons 122—123°.

2) Gemisch der Dodecylsulfate: Eine Lösung von 3.5 g des Gemisches der Natrium-dodecylsulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest in 25 ccm Wasser wurde mit 5 ccm 16-proz. Schwefelsäure 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht und das sich bald als Öl ausscheidende Dodecanol-Gemisch (2.25 g), wie beim Dodecanol-(2) beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden beim Sdp., 121—122° ein Vorlauf (0.8 g) und eine Hauptfraktion (1.1 g) genommen. Beide erstarrten bei 0° nicht. Schmp. von Dodecanol-(3) 12°. Die Siedepunkte bei 9 mm von Dodecanol-(3), -(4), -(5) und -(6) liegen bei 123°, 120°, 121° bzw. 120°<sup>9)</sup>.

Das Gemisch der Dodecanole wurde, wie oben ausgeführt, mit Chromsäure oxydiert und das entstandene Keton-Gemisch mit Semicarbazid umgesetzt. Das ölige Semicarbazon war nicht zur Krystallisation

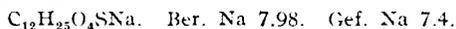
<sup>9)</sup> Padgett u. Degering, Ind. engin. Chem. **32**, 204 [1940].

<sup>10)</sup> Pickard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 57 [1911].

zu bringen. Schmp. des einzig bisher bekannten Dodecanon-(3)-semicarbazons 87°<sup>11)</sup>.

Umsetzung von Natrium-dodecyl-(2)-sulfat mit Schwefelsäure.

2.88 g Natrium-dodecyl-(2)-sulfat wurden unter Rühren und Eiskühlung in 1.96 g 100-proz. Schwefelsäure eingetragen. Man ließ noch unter gelegentlichem Rühren 8 Min. bei Raumtemperatur stehen — dabei Geruch nach Schwefeldioxyd —, versetzte die weißliche Schmiere mit Eis und neutralisierte mit 16.0 ccm 2.5-n. Natronlauge. Die getrübe Lösung wurde nach Zugeben von 0.5 ccm der Lauge, um ein Eintreten saurer Reaktion zu vermeiden, auf dem Wasserbad erwärmt, das ausgeschiedene Öl (0.13 g) abgehoben, die Lösung eingeeengt, der Rückstand mit Alkohol gefällt und ausgezogen, die alkohol. Lösung eingedampft und der Rückstand (2.4 g) mit Chloroform stehengelassen. Es blieben 0.9 g Natrium-dodecyl-(2)-sulfat vom Sinterungspunkt 142—145° ungelöst; das Chloroform-Filtrat hinterließ nach dem Abdampfen des Chloroforms, zuletzt im Vakuumexsiccator, 1.45 g des Gemisches der Natrium-dodecyl-sulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest von bekannten Eigenschaften, das wegen leichter Verunreinigung mit den bei der Reaktion entstandenen öligen Produkten sich in Wasser nur unter leichter Trübung löste und auch einen etwas geringeren Natrium-Gehalt aufwies.



Umsetzung von Natrium-dodecyl-(1)-sulfat mit Schwefelsäure.

2.9 g Natrium-dodecyl-(1)-sulfat wurden mit 2 g 100-proz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur, da bei 0° das Gemisch erstarre, 10 Min. zu einer dünnbreiigen, weißen Masse verrieben. Es wurde mit Eis versetzt, mit Natronlauge neutralisiert, eingeeengt, mit Alkohol gefällt, ausgezogen und die alkohol. Lösung eingedampft. Der Rückstand (2.65 g) wurde mit Chloroform stehengelassen. 2.38 g blieben ungelöst, während 0.25 g in Lösung gingen und nach Abdampfen des Chloroforms ein beim Abkühlen erstarrendes, in Wasser unlösliches Öl ergaben. Die in Chloroform unlösliche Verbindung erwies sich als nicht umgewandeltes Natrium-dodecyl-(1)-sulfat (es sintert bei 180—185° und schmilzt gegen 200°) und das Öl als durch Zersetzung der Dodecyl-(1)-schwefelsäure entstandenes Dodecanol-(1).

Umsetzung des Gemisches der Natrium-dodecyl-sulfate mit 3- und höherständigem Sulfatrest mit Schwefelsäure.

2.9 g des chloroformlöslichen Gemisches wurden unter Eiskühlung mit 2 g 100-proz. Schwefelsäure übergossen und damit 10 Min. bis zur Bildung einer homogenen Masse verrührt. Man gab Eis hinzu, machte mit Natronlauge schwach alkalisch, brachte durch Erwärmen auf dem Wasserbad suspendiertes Öl zur Abscheidung, hob es ab, engte die wäbr. Lösung stark ein, fällte und extrahierte mit Alkohol und dampfte die alkohol. Lösung ein, zuletzt im Vakuumexsiccator. Der Rückstand (1.75 g) wurde mit Chloroform stehengelassen und das Ungelöste abgesaugt. Es wurden so 0.58 g Natrium-dodecyl-(2)-sulfat erhalten. Es zeigte den Sinterungspunkt 142—145° und stimmte auch in allen übrigen Eigenschaften mit einem Vergleichspräparat überein.

<sup>11)</sup> Pickard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **103**, 1936 [1913].