

38. Friedrich Asinger: Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht, IV. Mitteil.)* Die Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf *n*-Dodecan.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]
(Eingegangen am 8. Februar 1944.)

In den vorangehenden Mitteilungen wurde die Isomerenbildung bei der Sulfochlorierung der unter Normalverhältnissen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie Propan, *n*- und *iso*-Butan, näher untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die einzelnen isomeren Monosubstitutionsprodukte immer in einem bestimmten, durch die Anzahl und die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoffatome gegebenen Verhältnis zueinander entstehen, und daß dieses gleich ist demjenigen, das sich bei der direkten Chlorierung dieser Kohlenwasserstoffe einstellt.

Später¹⁾ wurde dann die Zusammensetzung der Monochlorierungsprodukte der höhermolekularen aliphatischen geradkettigen Kohlenwasserstoffe am Beispiel des *n*-Dodecans bzw. *n*-Hexadecans untersucht und gefunden, daß sich dabei etwa äquimolare Gemische aller theoretisch möglichen isomeren sekundären Monochloride bilden; d. h., der Substituent verteilt sich gleichmäßig über sämtliche Methylengruppen. Nur die Substitution in der endständigen Methylgruppe ist prozentual geringer als in den Methylengruppen.

Es rücken also, was die Methylengruppen anbelangt, an keiner Stelle des Moleküls irgendwelche Substitutionshemmungen noch Substitutionsbegünstigungen auf, so daß unter der Annahme der Gültigkeit der Regel von den relativen Reaktionshäufigkeiten²⁾ beim *n*-Dodecan 8.5 Molprozent endständiges Chlorid vorhanden ist, während die restlichen Molprozent an Chlor gleichmäßig über sämtliche Methylengruppen verteilt sind, d. h., daß beim *n*-Dodecan dann je 18.3 Molprozent Chlor am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5 und 6 gebunden sind. Dabei wird nur eine Molekülhälfte betrachtet, da ja bei Substitution der Kohlenstoffatome 7, 8, 9, 10 und 11 die gleichen Isomeren gebildet werden.

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, daß etwa die gleichen Verhältnisse auch bei der direkten Nitrierung der höhermolekularen aliphatischen geradkettigen Kohlenwasserstoffe nach dem Verfahren von Grundmann obwalten, und daß es auch hier zur Bildung etwa äquimolarer Gemische der theoretisch möglichen sekundären Monosubstitutionsprodukte kommt³⁾.

Unter diesen Umständen war der gleiche Substitutionsverlauf auch bei der Sulfochlorierung der höhermolekularen aliphatischen gesättigten geradkettigen Kohlenwasserstoffe anzunehmen, zumal ja auch die Chlorierung und die Sulfochlorierung der niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe, wie früher durch Versuche bestätigt werden konnte, bezüglich der Isomerenbildung gleichartig verliefen³⁾.

In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, daß tatsächlich auch bei der Sulfochlorierung der höhermolekularen geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffe etwa äquimolare Gemische aus den theoretisch möglichen isomeren sekundären Monosubstitutionsprodukten entstehen, während das primär substituierte Isomere ebenfalls in geringerer Menge gebildet wird.

*) I. Mitteil. B. 75, 34 [1942]; II. Mitteil. B. 75, 42 [1942]; III. Mitteil. B. 75, 344 [1942].

¹⁾ F. Asinger, B. 75, 668 [1942].

²⁾ Vergl. F. Asinger u. F. Ebeneder, B. 75, 344 [1942]; H. B. Hass, E. T. McBee u. P. Weber, Ind. engin. Chem. 27, 1192 [1935]; 28, 333 [1936]; H. B. Hass, E. T. McBee u. F. L. Hatsch, Ind. engin. Chem. 29, 1337 [1937].

³⁾ F. Asinger, B. 77, 73 [1944].

Die prozentuale Verteilung der einzelnen Isomeren ist etwa die gleiche wie bei der Halogenierung.

Die bisher wichtigsten Substitutionsvorgänge bei den genannten Kohlenwasserstoffen, wie Halogenierung, Nitrierung und Sulfochlorierung, verlaufen also, wie präparativ ermittelt wurde, nach statistischen Gesetzmäßigkeiten.

Ob in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Methylengruppen, je nach ihrer Stellung und je nach Art des eintretenden Substituenten, nicht feine, mit den bisher angewendeten präparativen Methoden nicht mehr feststellbare Unterschiede auftreten, bleibt dahingestellt. Solche Unterschiede könnten aber nur sehr gering sein und sind auch aus theoretischen Überlegungen recht unwahrscheinlich.

Ähnlich statistisch verlaufende Angriffe auf das Molekül der höhermolekularen geradkettigen Paraffine gehen, worauf bereits früher hingewiesen wurde⁴⁾, auch bei der Paraffinoxydation vor sich.

Zur Aufklärung der Verhältnisse bei der Sulfochlorierung der höhermolekularen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe wurde folgendermaßen verfahren:

1) *n*-Dodecan wurde einer Teilsulfochlorierung unterworfen, um ein Überhandnehmen der Di- und Polysulfochloridbildung weitgehend zu vermeiden.

2) Durch selektive Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd⁵⁾ oder mit Acetonitril⁶⁾ wurden die Sulfochloride vom nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff befreit. Später konnte diese Trennung auch mit Erfolg durch Abtreiben des Neutralöles mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum bei etwa 90° durchgeführt werden⁷⁾, unter welchen Bedingungen die Sulfochloride praktisch noch nicht flüchtig sind und noch keinen merklichen Schaden erleiden.

3) Aus dem so erhaltenen Gemisch von Monosulfochloriden, das noch einen gewissen Prozentsatz an Di- und Polysulfochloriden enthält, wurden diese mit Hilfe von Pentan, worin sie, besonders bei tieferen Temperaturen, unlöslich sind, ausgefällt⁸⁾.

4) Das Gemisch der Monosulfochloride wurde nun anschließend einer „Desulfurierung“⁹⁾ unterworfen, die in der Hauptsache nach der Reaktionsgleichung $R \cdot SO_2Cl \rightarrow RCl + SO_2$ verläuft und ein Gemisch von Dodecylchloriden liefert, bei denen das Chlor die gleiche Stellung einnimmt wie vorher die Sulfochloridgruppe.

5) Die Zusammensetzung dieses Dodecylchloridgemisches wurde dann genau auf die gleiche Weise ermittelt, wie dies im einzelnen bei der Aufklärung der Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe durchgeführt und beschrieben wurde¹⁰⁾.

⁴⁾ G. Wietzel, *Fette und Seifen* **46**, 24 [1939]; F. Asinger, *B.* **75**, 672 [1942].

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 715 323 721 722, (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 711 822 (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 711 821, 734 562 (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

⁹⁾ Ital. Pat. 390 187; F. Pat. 880 403; Dtsch. Reichs-Pat. 740 677 (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

¹⁰⁾ F. Asinger, *B.* **75**, 671 [1942].

Beschreibung der Versuche.

n-Dodecan wurde durch Hochdruckreduktion von *n*-Dodecanol bei 320^o und 220 Atm. über einem sulfidischen Katalysator hergestellt. Sdp.₇₅₈ 216—218^o, Schmp. —11.5^o.

Sulfochlorierung: 1000 ccm *n*-Dodecan wurden in einer Quarzröhre unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe¹¹⁾ innerhalb von 5¼ Stdn. bei 25^o mit je 30 g Chlor und 30 g Schwefeldioxyd gleichzeitig begast. Nach dem Befreien von noch gelöstem Chlorwasserstoff bzw. Schwefeldioxyd durch Evakuieren erhielt man ein Produkt mit folgenden Analysenzahlen: d_{20} 0.868, Gesamtchlorgehalt 7.43%, schwefelgebundenes Chlor 6.50%, Neutralöl (Fahrion) 54%.

Abtrennung des Neutralöls: Durch Wasserdampfdestillation bei 10 mm in einer mit Raschig-Ringen angefüllten, mit Dampf beheizten Glaskolonne im Gegenstrom¹²⁾ bei etwa 90^o wurde das nicht umgesetzte Dodecan bis auf einen Rest von 2.7% entfernt. Das so gewonnene Produkt zeigte folgende Analysenzahlen: d_{20} 1.0905, Gesamtchlorgehalt 15.75%, schwefelgebundenes Chlor 14.2%.

Abscheidung der Di- und Polysulfochloride: 263 g des so erhaltenen Sulfochloridgemisches wurden mit 1400 ccm Pentan versetzt und unter Rühren auf —35^o abgekühlt. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere das Monosulfochlorid in Pentan gelöst enthielt, während die untere aus dem Di- und Polysulfochlorid, vermischt mit etwas Monosulfochlorid, bestand.

Nach dem Abdestillieren des Pentans der oberen Schicht verblieben 210 g Monosulfochlorid mit 13.25% schwefelgebundenem Chlor (ber. für Dodecanmonosulfochlorid 13.20%). Die untere Schicht wurde nochmals mit 300 ccm Pentan bei —35^o behandelt. Es lösten sich dabei 5 g Monosulfochlorid mit 13.35% schwefelgebundenem Chlor in Pentan auf.

Die untere Schicht von 45 g enthielt 19.45% schwefelgebundenes Chlor (ber. für Dodecandisulfochlorid 19.3%).

„Desulfierung“: 1000 g des Dodecanmonosulfochloridgemisches, das vorher durch Molekulardestillation bei 40^o gereinigt und als wasserklares Öl erhalten wurde, wurden in 2000 ccm Xylol gelöst und 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht; Temp. etwa 144^o. Nach dem Abdestillieren des Xylols über eine 1 m hohe Raschig-Kolonne unter etwa 500 mm wurden insgesamt 793 g Reaktionsprodukt mit folgenden Analysenwerten erhalten: Gesamtchlor 16.2%, ber. auf Dodecylchlorid 17.2%; schwefelgebundenes Chlor 0.87%, ber. auf Dodecylchlorid 0.0%; Jodzahl 7.5, ber. auf Dodecylchlorid 0.0%; d_{20} 0.8841.

Dieses Rohprodukt wurde einer Rektifikation unterworfen und bei 15 mm folgende Fraktionen erhalten: Von 34—80^o 1.6% des Einsatzproduktes, von 80—110^o 10% des Einsatzproduktes, von 110—128^o 87% des Einsatzproduktes.

Die von 110—128^o siedende Fraktion wurde für sich nochmals rektifiziert und bei 15 mm ein von 125—128^o siedendes Dodecylchloridgemisch mit

¹¹⁾ 700 Watt Quarzbrenner Type S 700 Original Hanau (für Jesioneck-Höhensonnen).

¹²⁾ Diese Versuche wurden im hiesigen Laborat. von Hrn. Dr. Rennhak durchgeführt.

85-proz. Ausbeute erhalten¹³⁾, das nach kurzem Schütteln mit konz. Schwefelsäure zur Entfernung geringer Mengen ungesättigter Verbindungen und anschließender Behandlung mit Sodalösung folgende Analyse zeigte:

$C_{12}H_{24}Cl$. Ber. Cl 17.2. Gef. Cl 17.35.

Die Überführung des Dodecylchloridgemisches in das Gemisch der Dodecylene geschah mit Hilfe von Silberstearat in Benzollösung, wie früher eingehend beschrieben wurde¹⁴⁾.

Das reine Dodecylengemisch wurde dabei mit 85-proz. Ausbeute erhalten. Sdp.₁₅ 95—98°, J. Z. 150, ber. für Dodecylen 151.

Die Ozonisation des Dodecylengemisches und die oxydative Aufspaltung des Ozonides mittels Silberoxyds in alkal. Suspension wurde ebenfalls so durchgeführt, wie bereits mehrmals beschrieben¹⁵⁾. Aus 100 g Dodecylengemisch wurden 87 g wasserunlösliche Fettsäuren erhalten. S. Z. 370.

Insgesamt 250 g Fettsäuregemisch wurden wie früher¹⁶⁾ beschrieben rektifiziert.

Nach Zerlegung in 38 schmale Fraktionen ergab sich auf dem bereits früher beschriebenen Weg die Zusammensetzung der einzelnen Säuren in Molprozenten¹⁷⁾:

C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
17.2	18.6	16.6	19.2	18.1	10.3

39. Burckhardt Helferich: Darstellung des Phenol-β-d-galaktosids und über eine Molekülverbindung dieser Substanz mit Phenol-α-d-galaktosid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 2. März 1944.)

Als Testmaterial für die Untersuchung β-d-galaktosidatischer Wirkung von Fermentpräparaten¹⁾ wurden regelmäßig größere Mengen von Phenol-β-d-galaktosid benötigt. Die Verbindung wurde nach der früher aufgefundenen Methode²⁾ durch Schmelzen von β-Pentaacetyl-d-galaktose mit Phenol und *p*-Toluolsulfonsäure hergestellt, einem Verfahren zur Darstellung von β-Glykosiden, das inzwischen auch von anderer Seite bearbeitet worden ist³⁾.

Bei der Wiederholung der alten Versuche²⁾ wurde eine Verbesserung der Ausbeute an β-Galaktosid von bisher nur 6% auf 54% d. Th. dadurch erzielt, daß die katalytisch wirkende Menge *p*-Toluolsulfonsäure bis auf etwa 0.1%

¹³⁾ Die einzelnen isomeren sekundären Dodecylchloride unterscheiden sich im Siedepunkt praktisch nicht voneinander, so daß bei der Aufarbeitung durch Destillation keine merkbare Verschiebung des Isomerenverhältnisses zu befürchten ist, auch wenn die Destillationsausbaute wie im vorliegenden Fall insgesamt nur 75% beträgt.

¹⁴⁾ F. Asinger, B. **75**, 660, 668 [1942]. ¹⁵⁾ F. Asinger, B. **75**, 656, 1247 [1942].

¹⁶⁾ F. Asinger, B. **75**, 668, 1247 [1942]. ¹⁷⁾ F. Asinger, B. **75**, 664, 668, 1247 [1942].

¹⁾ B. Helferich, Über Kefir-emulsin. Ber. Sächs. Akad. d. Wiss., Math.-Phys. Kl. Bd. **95**, 135 [1943].

²⁾ B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, B. **66**, 378 [1933].

³⁾ Montgomery, Richtmyer u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 690 [1942].