

161. Gerhard Geiseler und Friedrich Asinger: Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, II. Mitteil.¹⁾: Der Einfluß der Kettenlänge des Alkylrestes auf die Hydrolysegeschwindigkeit primärer und sekundärer Mono- und Disulfochloride

[Aus dem Hauptlaboratorium der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg]

(Eingegangen am 11. Januar 1956)

Es wird über die Geschwindigkeit der Hydrolyse aliphatischer Mono- und Disulfochloride in wässrigem Dioxan und über den Einfluß der Kettenlänge des Alkylrestes bzw. der Stellung der Sulfochloridgruppe in der Molekel berichtet.

Vor einiger Zeit fanden F. Asinger und H. Eckoldt¹⁾ bei der Umsetzung von verschiedenen *n*-Hexadecylbromiden mit Cyclohexylamin im homogenen System unter den Bedingungen einer pseudomonomolekularen Reaktion, daß das primäre Hexadecylbromid etwa 50mal so schnell reagiert wie das sekundäre Bromid mit dem Bromatom in Stellung 2 und dieses sich wiederum etwa doppelt so schnell umsetzt wie die übrigen sekundären Bromide mit Stellung des Bromatoms am C-Atom 3, 4, 5, 6, 7 und 8. Letztere zeigen, miteinander verglichen, keine Unterschiede, die wesentlich größer sind als die unvermeidlichen experimentellen Fehler. Dieselben Verhältnisse herrschen bei den Chloriden. Wenn auch die absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Bromide und Chloride sehr unterschiedlich sind, so bleibt ihr relatives Verhältnis für die entsprechenden Isomeren auffällig konstant, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel in allen Fällen dasselbe ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei stellungsisomeren Ketonen, Nitroparaffinen, Paraffinsulfochloriden, Carbonsäurechloriden usw., in denen die Reaktionsfähigkeit der Funktion gleichermaßen von ihrem Sitz in der Paraffinmolekel abhängig ist. Darüber soll zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.

In vorliegender Arbeit beschäftigen wir uns zunächst mit der Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit aliphatischer Sulfochloride von der Länge der Alkylgruppe, und zwar aus folgendem praktischen Grund: Bei der technischen Herstellung von Paraffinsulfochloriden durch Sulfochlorierung von Paraffinkohlenwasserstoffgemischen, wie sie im Mepasin vorliegen²⁾, entstehen Gemische von Sulfochloriden mit verschiedener Kettenlänge. Darüber hinaus werden jeweils auch stellungsisomere Sulfochloride gebildet, da sich die Sulfochloridfunktion gleichmäßig über den gesamten Molekelbereich verteilt³⁾. Es ist bekannt, daß die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von über die Sulfochlorierung erhältlichen Paraffinsulfonaten sowohl von der Länge des hydrophoben Restes als auch von der Stellung der Sulfogruppe in

¹⁾ I. Mitteil.: F. Asinger u. H. Eckoldt, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 579 [1943].

²⁾ Unter Mepasin versteht man das durch katalytische Hydrierung abgesättigte Kogasin II der Fischer-Tropsch-Synthese von den Siedegrenzen 230–320°, entsprechend einer C-Zahl von 12–18. ³⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 101 [1944].

der Molekel wesentlich abhängig sind⁴⁾. Die Verseifungsprodukte der primären Sulfochloride ergeben Sulfonate mit erheblich besserem Verhalten in der Baumwollwäsche als die der sekundären Sulfochloride, welche wiederum ausgezeichnete Netz-, Schaum- und Wollwaschmittel sind.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, die Sulfochloridgruppe bei der Sulfochlorierung mit einer bestimmten Stelle der Paraffinkohlenwasserstoffmolekel willkürlich zu verknüpfen und so ein jeweils gewünschtes primäres oder sekundäres Sulfochlorid herzustellen.

Hingegen wäre es denkbar, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der einzelnen stellungsisomeren Sulfochloride so weitgehend voneinander verschieden ist, daß man durch partielle Verseifung eine Auftrennung in verschiedene Gruppen von Sulfonaten mit spezifischen Wirkungen erreichen kann.

Gelänge es z. B., die Verseifung des äußerst komplexen Sulfochloridgemisches, das durch Sulfochlorierung von Mepasin entsteht, so verlaufen zu lassen, daß im wesentlichen nur die primären Sulfochloride dabei reagieren, während nach deren Abtrennung als wässrige Sulfonate die sekundären Sulfochloride anschließend für sich verseift werden, so müßte man auf diese Weise zu Produkten mit deutlich verschiedenen kapillaraktiven Eigenschaften gelangen. Aber selbst wenn ein beträchtlicher Unterschied in der Hydrolysegeschwindigkeit zwischen primären und sekundären Sulfochloriden der gleichen Kettenlänge vorhanden wäre, bestünde noch die Möglichkeit, daß die Hydrolysegeschwindigkeit sowohl bei den primären als auch bei den sekundären Sulfochloriden sehr stark von der Kettenlänge abhängig ist, wodurch der Fall eintreten könnte, daß ein sekundäres Sulfochlorid mit einem kurzkettingen Alkylrest gleich schnell verseift wie das primäre Sulfochlorid mit einem langkettigen Alkylrest und umgekehrt. Andererseits wäre es denkbar, daß die sekundären Sulfochloride derselben Paraffinkohlenwasserstoffmolekel je nach dem Platz, den die Sulfochloridfunktion darin einnimmt, bei der Hydrolyse verschieden rasch reagieren.

Zur Klärung dieser Fragen wurde zuerst etwas eingehender der Einfluß von Kettenlänge und Struktur primärer und sekundärer Mono- und Disulfochloride auf die Hydrolysegeschwindigkeit untersucht. In einer folgenden Mitteilung wird über die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit der Sulfochloridgruppe von ihrer Stellung in der Paraffinkohlenwasserstoffmolekel bei gleichbleibender Länge des Alkylrestes berichtet.

Die Herstellung der Sulfochloride

In vorliegender Arbeit wurde die Hydrolysegeschwindigkeit folgender Mono- und Disulfochloride untersucht:

Methansulfochlorid, Äthansulfochlorid, Propan-1- und Propan-2-sulfochlorid, Butan-1- und Butan-2-sulfochlorid, 2-Methyl-propan-1-sulfochlorid (prim. Isobutylsulfochlorid), Octan-1-, Dodecan-1- und Octadecan-1-sulfochlorid, ferner Propan-1.3-disulfochlorid, Butan-1.3- und Butan-1.4-disulfochlorid, Pentan-1.5-disulfochlorid, Hexan-1.6-disulfochlorid und Decan-1.10-disulfochlorid.

Die kurzkettingen Monosulfochloride wurden aus den Rhodaniden durch oxydierende Chlorierung hergestellt⁵⁾. Die Herstellung der Monosulfochloride mit langer Alkylkette in reinsten Form ist sehr schwierig. Die Synthese über

⁴⁾ Vergl. z. B. F. Asinger u. G. Richter, J. prakt. Chem. 4. Reihe, Bd. 2, 228, [1955]; F. Asinger, H. Eckoldt u. G. Richter, J. prakt. Chem. 4. Reihe, Bd. 2, 234 [1955].

⁵⁾ Vergl. auch F. Asinger u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 34, 42 [1942].

die Rhodanide ist hier nicht mehr zu empfehlen, da die Endprodukte dabei immer etwas „Kettenchlor“ enthalten, welches teils durch direkte Chlorierung, teils durch Desulfurierung (Abspaltung von SO_2 aus dem Sulfochlorid nach der Gleichung $\text{RSO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{RCl} + \text{SO}_2$) entsteht. Letztere Reaktion ist möglich, weil bei den langkettigen Rhodaniden zur Umsetzung der Rhodangruppe mittels Chlorwassers Temperaturen bis zu 100° angewendet werden müssen.

Um zu einwandfreien, langkettigen, primären und sekundären Sulfochloriden zu gelangen, wählt man am besten den Weg der Umsetzung der trockenen Sulfonate mit Phosphorpentachlorid. Bei den primären Sulfonaten kann die Umsetzung bei $30\text{--}40^\circ$ durchgeführt werden, bei den sekundären müssen Temperaturen bei -20° und darunter eingehalten werden, weil sonst eine teilweise Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor erfolgt.

Zur Herstellung der Disulfochloride hat sich die Rhodanidmethode wieder sehr gut bewährt. Die Reinigung der Disulfochloride ist leicht möglich, da sie alle gut kristallisieren.

Die Hydrolyse der Sulfochloride

Die Hydrolyse wurde in Dioxan-Wasser- und bei einigen Versuchen auch in Aceton-Wasser-Gemischen vorgenommen. Der Wasserüberschuß war mit 20 Vol.-% so groß, daß die Reaktion in allen Fällen nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung verlief. Die Konzentration an Sulfochlorid betrug gleichbleibend 0.12 Mol/l. Das nach der Gleichung $\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HOH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{OH} + \text{HCl}$ ionogen gewordene Chlor ließ sich gut nach Volhard titrieren. Die Messungen erfolgten bei vier verschiedenen Temperaturen im Bereich von $30\text{--}60^\circ$ mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.05^\circ$. Mit welcher Genauigkeit sich die Hydrolysekonstanten bestimmen ließen, zeigen die in Tafel 1 aufgeführten Zahlenwerte. Die angegebenen Fehler stellen die mittleren Fehler der Einzelmessungen dar.

Tafel 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Sek.^{-1})

Sulfochlorid	Temp. °C	$k \cdot 10^6$
Methansulfochlorid	30.15	2.27 ± 0.02
Äthansulfochlorid	69.45	20.9 ± 0.3
Propan-1-sulfochlorid	29.95	1.68 ± 0.02
Dodecan-1-sulfochlorid	40.1	2.41 ± 0.03
Propan-2-sulfochlorid	30.1	1.27 ± 0.01
Propan-1.3-disulfochlorid	50.1	24.3 ± 0.5
Hexan-1.6-disulfochlorid	29.95	2.08 ± 0.03
Decan-1.10-disulfochlorid	40.95	3.41 ± 0.13

Die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysekonstanten vermitteln die Zahlen in Tafel 2.

Wie Abbild. 1 und 2 (s. S. 1104) zeigen, ergeben sich mit genügender Genauigkeit Arrheniussche Geraden, aus deren Neigung auf graphischem Wege die in Tafel 3 zusammengestellten Werte für die Aktionskonstante A und die Aktivierungsenergie E ermittelt wurden.

Tafel 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Sek.⁻¹) in Abhängigkeit von der Temperatur

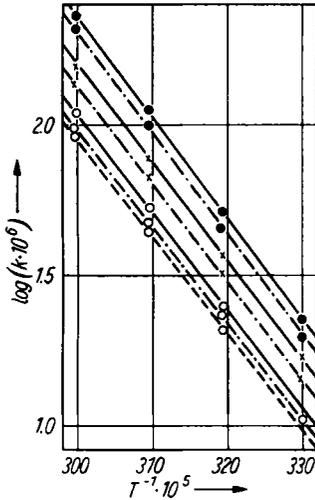
Methansulfochlorid			Äthansulfochlorid			Propan-1-sulfochlorid		
Temp. °C	$k \cdot 10^5$		Temp. °C	$k \cdot 10^5$		Temp. °C	$k \cdot 10^5$	
	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
30.15	2.27	2.30	29.95	1.97	1.98	29.95	1.69	1.66
40.0	5.18	5.14	40.2	4.55	4.55	39.95	3.69	3.64
50.1	11.3	11.2	50.05	9.88	9.84	50.0	7.75	7.68
60.4	23.1	23.5	60.45	20.9	20.8	60.4	15.6	15.8
Octan-1-sulfochlorid								
30.15	1.44	1.44	39.85	2.51	2.53	30.05	1.06	1.05
40.0	3.22	3.14	49.75	5.36	5.28	39.95	2.34	2.29
49.9	6.72	6.54	60.4	11.1	11.1	50.0	4.77	4.88
60.45	13.7	13.8				60.45	9.82	9.78
Isobutansulfochlorid								
39.9	2.08	2.09	40.1				1.27	
50.0	4.45	4.45	49.95			39.85	3.09	3.15
60.45	9.17	9.22	60.55			49.9	7.07	7.21
						59.3	15.5	15.3
Propan								
			29.6	4.49	4.43			
			40.0	10.7	10.7		5.86	5.79
			50.1	24.3	23.9	50.0	12.9	12.9
Pentan-1.5-disulfochlorid			Hexan-1.6-disulfochlorid					
30.1	2.30	2.32	29.95	2.08	2.10			
39.75	5.23	5.14	39.75	4.81	4.72			
50.2	11.4	11.5	49.9	10.2	10.4			
Decan-1.10-disulfochlorid			Butan-1.3-disulfochlorid					
40.95	3.41	3.39	30.0	2.59	2.61			
49.85	7.07	7.14	40.0	6.37	6.32			
60.1	15.0	14.9	49.75	14.2	14.3			

Die mit diesen Parametern errechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tafel 2 den experimentell erhaltenen gegenübergestellt. Außerdem sind zur vergleichenden Betrachtung die Geschwindigkeitskonstanten für die Temperatur von 25° errechnet. Diese Zahlen befinden sich in der 2. Spalte der Tafel 3. Die Spalte daneben enthält die zugehörigen Halbwertszeiten, und in der letzten der gleichen Tafel sind die Reaktionsentropien aufgeführt. Sie wurden nach der Eyringschen Geschwindigkeitsfunktion⁶⁾

$$k = e^{-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}} e^{\frac{kT}{h}} e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}$$

gewonnen. In dieser Gleichung bedeuten k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, k die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquan-

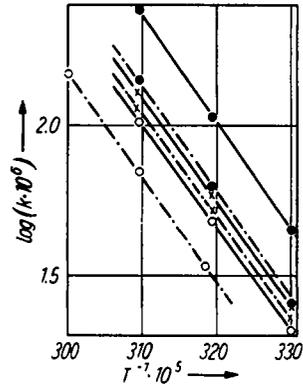
⁶⁾ S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring, The theory of rate processes, New York (1941), S. 199.



Abbild. 1.

Temperaturabhängigkeit der Hydrolysekonstanten von Monosulfochloriden.

●—● Methansulfochlorid, ●—● Äthansulfochlorid, ×—× Propan-1-sulfochlorid, ×—× Butan-1-sulfochlorid, ○—○ Octan-1-sulfochlorid, ○—○ Dodecan-1-sulfochlorid, ○—○ Octadecan-1-sulfochlorid



Abbild. 2.

Temperaturabhängigkeit der Hydrolysekonstanten von Disulfochloriden.

●—● Propan-1.3-disulfochlorid, ●—● Butan-1.3-disulfochlorid, ×—× Butan-1.4-disulfochlorid, ×—× Pentan-1.5-disulfochlorid, ○—○ Hexan-1.6-disulfochlorid, ○—○ Decan-1.10-disulfochlorid

Tafel 3. Hydrolyse von Sulfochloriden in wässrigem Dioxan (k Sek.⁻¹)

Sulfochlorid	$k_{25} \cdot 10^6$	Halbwertszeit in Stdn.	$\log^{10} A$	E (kcal)	ΔS
Methansulfochlorid	14.8	13.5	6.48	15.4	-30.8
Äthansulfochlorid	13.0	15.3	6.34	15.4	-31.6
Propan-1-sulfochlorid	11.2	17.7	5.97	14.9	-33.2
Butan-1-sulfochlorid	9.46	21.0	5.90	14.9	-33.4
Octan-1-sulfochlorid	7.64	26.1	5.84	14.9	-33.8
Dodecan-1-sulfochlorid	6.92	28.7	5.77	14.9	-34.1
Octadecan-1-sulfochlorid	6.27	31.6	5.81	15.0	-33.9
Isobutansulfochlorid	7.49	26.5	5.82	14.9	-33.8
Propan-2-sulfochlorid	0.782	254	6.41	17.1	-31.2
Butan-2-sulfochlorid	0.723	273	6.31	17.0	-31.6
Propan-1.3-disulfochlorid	29.3	6.77	7.21	16.0	-27.5
Butan-1.4-disulfochlorid	16.1	12.3	6.88	15.9	-29.0
Pentan-1.5-disulfochlorid	14.9	13.3	6.57	15.5	-30.4
Hexan-1.6-disulfochlorid	13.6	14.5	6.58	15.6	-30.4
Decan-1.10-disulfochlorid	9.37	21.1	6.43	15.6	-31.0
Butan-1.3-disulfochlorid	16.4	13.7	6.48	16.7	-30.8

tum, E_{exp} die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie und ΔS die zugehörige Aktivierungsentropie. α , der Übertragungskoeffizient, wurde gleich 1 gesetzt.

Die Versuchsergebnisse lassen folgendes erkennen. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit wachsender Kettenlänge ab, zunächst schnell, dann langsamer und streben allmählich einem Grenzwert zu. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Alkylgröße wird stärker durch die Aktionskonstante als durch die Aktivierungsenergie bedingt, was auf den sterischen Einfluß der Alkylgruppe hinweist. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen homologen Reihen. So untersuchte E. Tommila⁷⁾ die Hydrolyse der Benzoesäure-alkylester und der Fettsäure-phenylester in wäßrigem Aceton und fand, daß, wenn der Alkylrest mehr als 5–6 C-Atome in der Kette enthält, sich die Geschwindigkeitskonstante praktisch kaum noch ändert. Analoge Ergebnisse erzielte D. Segaller⁸⁾ bei der Umsetzung von Alkyljodiden mit Natriumphenolat, P. C. Haywood⁹⁾ bei der Einwirkung von Natriumbenzylat auf Alkyljodide und J. B. Conant und R. E. Hussey¹⁰⁾ durch Reaktion von Alkylchloriden mit Kaliumjodid.

Eine nicht α -ständige Alkylverzweigung wirkt sich auf die Geschwindigkeitskonstante kaum aus, wie die Meßwerte der Hydrolyse des Butan-1- bzw. Isobutansulfochlorids erkennen lassen. Befindet sich dagegen die Verzweigung an dem α -C-Atom, so ändern sich die Verhältnisse ganz wesentlich. Die Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Sulfochloride liegen um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger als die der isomeren *n*-Sulfochloride. Dieser große Unterschied wird hauptsächlich durch die erheblich höher liegende Aktivierungsenergie verursacht. Die Aktionskonstante ist nur unwesentlich vergrößert und trägt zu den Geschwindigkeitsunterschieden sehr viel weniger bei. R. B. Scott und R. E. Lutz¹¹⁾ fanden bei der Alkohololyse des Octan-1- und Octan-2-sulfochlorids ein Geschwindigkeitsverhältnis von 6.3. Über das reaktive Verhalten primärer und sekundärer Alkylhalogenide ist schon sehr eingehend gearbeitet worden^{8, 9, 10)}. Aus all diesen Untersuchungen geht im Vergleich zu den vorliegenden Ergebnissen deutlich hervor, daß bei Reaktionen der Alkylhalogenide das Geschwindigkeitsverhältnis der jeweiligen Isomeren erheblich größer ist als bei den Sulfochloriden. Diese Tatsache ist mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß sich der Einfluß der Konfiguration direkt auf die zu spaltende Bindung auswirkt, während er bei den Sulfochloriden erst induktiv über das S-Atom wirksam werden kann.

Interessant sind die Ergebnisse, die bei der Hydrolyse der Disulfochloride erzielt wurden. Die kurzkettigen Disulfochloride sind sehr reaktionsfreudig, offensichtlich beeinflussen sich die beiden SO_2Cl -Gruppen sehr stark auf Grund ihrer räumlichen Nähe. Das Äthandisulfochlorid ist so instabil, daß es nicht

⁷⁾ Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 59, Nr. 3, 3 [1942], Ser. A 59, Nr. 4, 3 [1942].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 103, 1154 [1913].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 121, 1904 [1922].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 47, 476 [1925].

¹¹⁾ J. org. Chemistry 19, 830 [1954].

nur hydrolysiert wird, sondern auch Chlorsulfonsäure abspaltet, wobei außer der Disulfonsäure auch Äthylensulfonsäure entsteht. Die Geschwindigkeitskonstante des Propan-1.3-disulfochlorids ist offensichtlich im Vergleich zu den primären Monosulfochloriden noch recht hoch. Mit wachsender C-Zahl wird jedoch die Hydrolysegeschwindigkeit der Disulfochloride schnell geringer. Beim Decan-1.10-disulfochlorid ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante soweit abgesunken, daß eine gegenseitige Beeinflussung der beiden funktionellen Gruppen nicht mehr deutlich wird, d. h. die Disulfochloride von dieser Molekelgröße benehmen sich nunmehr wie mit ihren Alkylenden verknüpfte Monoalkylsulfochloride.

Sehr aufschlußreich sind die Geschwindigkeitskonstanten des Butan-1.3-disulfochlorids. Infolge der dicht benachbarten Stellung der reaktionsfähigen Gruppen müßte seine Hydrolysegeschwindigkeit etwa annähernd von derselben Größe sein wie die des Propan-1.3-disulfochlorids. Da aber nur die eine Gruppe primär gebunden ist und die andere sich in sekundärer Stellung befindet, wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sehr stark erniedrigt. Die Aktivierungsenergie ist wesentlich höher als die aller untersuchten Disulfochloride und liegt zwischen der eines primären und sekundären Monosulfochlorids.

Die Hydrolyse wird außerordentlich stark durch OH-Ionen katalysiert. Schon sehr geringe Konzentrationen an Alkali bewirken eine unmeßbar schnelle Hydrolyse. H-Ionen beeinflussen den Reaktionsablauf nicht, denn die Geschwindigkeit der neutralen Hydrolyse wird durch die gebildeten H-Ionen nicht gehemmt. Da aber die H-Ionen im Verlauf der Reaktion die anfängliche Konzentration der OH-Ionen in der wäßrigen Phase verringern, muß in neutraler bzw. saurer Phase die Hydrolyse fast ausschließlich durch das nicht ionisierte Wasser erfolgen, so daß der Anteil der Verseifung, der durch die OH-Ionen hervorgerufen wird, zu vernachlässigen ist. Der Gesamtverlauf der Hydrolyse kann dargestellt werden durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)(b-x),$$

worin a die Konzentration an Sulfochlorid, b die Konzentration an OH-Ionen und k_1 und k_2 die Konstanten der neutralen und der durch OH-Ionen katalysierten Hydrolyse bedeuten. Unter den obwaltenden Versuchsbedingungen ist offensichtlich $b \ll a$, so daß der Gesamtgeschwindigkeitsablauf nach

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

verläuft.

Nach der Literatur sind kinetische Untersuchungen bisher hauptsächlich an aromatischen Sulfochloriden durchgeführt worden, und zwar von G. Berger und S. C. J. Olivier¹²⁾, von I. Hedlund¹³⁾ und in neuester Zeit von E. Tommila und P. Hirsjarvi¹⁴⁾. Nach diesen Untersuchungen scheint die Hydro-

¹²⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 516 [1927].

¹³⁾ Ark. Kem. Mineralog. Geol., Ser. A 14, no. 6 [1940]; Thesis, Uppsala (1942).

¹⁴⁾ Acta chem. scand. 5, 659 [1951].

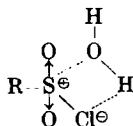
lyse nach dem S_N2 -Mechanismus zu verlaufen. Jedoch glauben Tommila und Hirsjarvi wahrscheinlich zu machen, daß die Hydrolyse in reinem Wasser oder in Lösungen mit hoher Konzentration an Wasser wenigstens zu einem Teil nach einem S_N1 -Mechanismus erfolgt.

Die hohen negativen Entropiewerte zeigen, daß die Sulfochloridmolekeln stark solvatisiert sind. Darauf weist auch der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit hin. In Tafel 4 sind die Hydrolysekonstanten mehrerer Sulfochloride in Dioxan und Aceton miteinander verglichen*).

Tafel 4. Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrolysegeschwindigkeit (k Sek.⁻¹)

	R	$k_{30} \cdot 10^6$	
		Dioxan	Aceton
mono	CH ₃	22.7	23.5
	C ₂ H ₅	19.7	20.3
	C ₃ H ₇	17.0	18.7
	C ₄ H ₉	14.4	19.0
	C ₈ H ₁₇	11.5	—
	C ₁₀ H ₂₁	—	17.7
	C ₁₂ H ₂₅	10.6	16.0
	C ₁₈ H ₃₇	9.60	—
mono	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	11.4	12.7
	<i>sek.</i> -C ₃ H ₇	1.27	1.28
	<i>sek.</i> -C ₄ H ₉	1.19	1.52
di	-C ₃ H ₈ -(1.3)	45.8	62.8
	-C ₄ H ₈ -(1.4)	25.0	25.7
	-C ₄ H ₈ -(1.3)	25.8	37.5

In wäßrigem Aceton verläuft die Hydrolyse deutlich schneller. Diese Tatsache spricht für den polarisierenden Charakter des Lösungsmittels und somit für eine Teilreaktion nach dem S_N1 -Mechanismus. Aus der Größe der Entropiewerte könnte auch in Anlehnung an C. G. Swain¹⁵⁾ sowie Ph. L. Gordon und Mitarbeiter¹⁶⁾ an einen cyclischen Übergangskomplex im Sinne der Eyringschen Theorie gedacht werden, wobei das Sulfochlorid mit den Wassermolekeln durch



Ausbildung von Wasserstoffbindungen ein cyclisches Assoziat bildet, das mit den freien Molekeln im Gleichgewicht steht.

*) Einige dieser Messungen hat Herr Dr. Eckoldt im hiesigen Laboratorium durchgeführt.

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 4578 [1950].

¹⁶⁾ J. physic. Chem. **59**, 583 [1955].

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Monosulfochloride

Methansulfochlorid (Höchster Farbwerke) wurde durch Rektifikation gereinigt. Sdp.₁₅ 58°. Chlor: gef. 31.0; ber. 30.95.

Äthansulfochlorid wurde durch Umsetzung von äthansulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Sdp.₁₀ 74°. Chlor: gef. 27.55; ber. 27.57. Die Propan- und *n*-Butansulfochloride wurden aus den Rhodaniden durch oxydierende Chlorierung mit Chlorwasser gewonnen¹⁷). Das Isobutansulfochlorid konnte durch Rektifikation des Monosulfochlorierungsproduktes von Isobutan reinst erhalten werden¹⁸).

Octan-1-sulfochlorid wurde über das Rhodanid dargestellt. Es war auf diesem Wege aber nicht möglich, ein völlig reines Produkt zu erhalten. Der Wert für das an Schwefel gebundene Chlor schwankte zwischen 15.3–15.9 (Theorie 16.66). Das Sulfochlorid wurde deshalb zum Sulfonat verseift, die wässrige Lösung mittels Pentans erschöpfend vom restlichen Rhodanid ausgewaschen und das staubtrockene Sulfonat mit Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung verrieben.

Nach Aufgießen auf Eis wurde das ölige Sulfochlorid in Pentan aufgenommen und nach Waschen mit Eiswasser und Trocknen destilliert. Sdp.₄ 116–120°. Chlor: gef. 16.7, 16.7; ber. 16.66.

Dodecan-1-sulfochlorid

Dodecan-1-sulfonat: 350 g Dodecylchlorid-(1) und 1890 g Natriumsulfit (7 H₂O) wurden 10 Stdn. im Drehautoklaven auf 200° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Zur Entfernung von Spuren Dodecanol bzw. Dodecylchlorid wurde das trockene Sulfonat mit Pentan gewaschen. Ausb. 64% d. Theorie.

C₁₂H₂₅O₃SNa (272.4) Ber. C 52.91 H 9.25 S 11.77 Gef. C 52.6 H 9.3 S 10.73

150 g Dodecan-1-sulfonat wurden mit 350 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale verrührt, der entstandene Brei in Äther aufgenommen und die äther. Lösung langsam in Eiswasser eingerührt. Die äther. Lösung wurde nochmals mit eiskalter Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das rohe Dodecan-1-sulfochlorid in Pentan aufgelöst; durch Tiefkühlung schied sich das kristalline Produkt aus. Nach zweimaliger Kristallisation wurden 57 g Dodecan-1-sulfochlorid vom Schmp. 39.4–41.6° (38.5% d. Th.) erhalten; Chlor: gef. 13.25; ber. 13.18. Hydrolysierbares Chlor: gef. 13.28; ber. 13.18. Aus der Mutterlauge weitere 20.8 g Sulfochlorid. Gesamtausb. 77.8 g (52.6% d. Th.).

Octadecan-1-sulfochlorid

Octadecan-1-sulfonat: 1900 g Natriumsulfit (7 H₂O) und 350 g Octadecylchlorid-(1) wurden 10 Stdn. auf 200° im Drehautoklaven erhitzt und das entstandene Sulfonat 2. bis 3 mal aus heißem Wasser umkristallisiert. 337 g analysenreines Sulfonat.

150 g Sulfonat und 450 g Phosphorpentachlorid wurden gemeinsam verrieben und der entstandene Brei in Pentan aufgenommen. Die Pentanschicht wurde mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Octadecan-1-sulfochlorid kristallisierte aus. Ausb. 89 g (59.8% d. Th.). Nach nochmaliger Reinigung durch Auflösen in Petroläther, Kristallisation durch Tiefkühlung und Trocknen in der Vakuumtrockenpistole Schmp. 58–59.5°. Chlor: gef. 9.8; 10.04.

Disulfochloride

Propan-1.3- und Butan-1.3- bzw. -1.4-disulfochlorid wurden aus den Rhodaniden mit guten Ausbeuten hergestellt¹⁷).

Propan-1.3-disulfochlorid, Schmp. 48°. Chlor: gef. 29.42; ber. 29.41.

Butan-1.3-disulfochlorid, Schmp. 41.5°. Chlor: gef. 27.80; ber. 27.79.

Butan-1.4-disulfochlorid, Schmp. 83.0–83.5°. Chlor: gef. 27.92; ber. 27.79.

¹⁷) Vergl. F. Asinger, W. Schmidt u. F. Ebeneder, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 34 [1942]; F. Asinger, F. Ebeneder u. E. Böck, ebenda 75, 42 [1942].

¹⁸) Vergl. F. Asinger u. F. Ebeneder, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 344 [1942]; Dtsch. Reichs-Pat. 717680; C. 1942 II, 591.

Pentan-1.5-disulfochlorid

Pentan-1.5-dirhodanid: 460 g 1.5-Dibrom-pentan (hergestellt aus Pentandiol-(1.5) durch Veresterung mit Bromwasserstoff) und 540 g Kaliumrhodanid wurden in 4 l Alkohol 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand unter vermindertem Druck mit Wasserdampf durchblasen. Gelbes viscoses Öl, Ausb. 354.5 g (95.4% d. Th.).

$C_5H_{10}N_2S_2$ (186.3) Ber. C 45.12 H 5.41 N 15.03 S 34.42
Gef. C 44.66 H 5.37 N 15.11 S 33.3

Das Dirhodanid wurde ohne weitere Reinigung oxydierend chloriert.

300 g des rohen Dirhodanids wurden in 1200 ccm Wasser suspendiert und unter intensivem Rühren mit einem kräftigen Chlorstrom begast, bis die Reaktionsflüssigkeit durch freies Chlor dauernd gelb gefärbt blieb. Die Temperatur stieg dabei bis 75°. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Abkühlen zu derben Nadeln. Ausb. 425.5 g (98.2% d. Th.). Kristallisation aus Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff bzw. Benzol-Petroläther; farblose Nadeln, Schmp. 66.5–67°.

$C_5H_{10}O_4Cl_2S_2$ (269.2) Ber. C 22.30 H 3.74 Cl 26.34 S 23.82
Gef. C 22.59 H 3.69 Cl 26.6 S 23.6

Hexan-1.6-disulfochlorid

Hexan-1.6-dirhodanid: 510 g 1.6-Dibrom-hexan (hergestellt aus Hexandiol-(1.6) durch Veresterung mit Bromwasserstoff) und 540 g Kaliumrhodanid wurden in 4 l Alkohol 70 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie oben; gelbes viscoses Öl. Ausb. 454 g (quantitativ).

$C_6H_{12}N_2S_2$ (200.3) Ber. C 47.96 H 6.04 N 13.98 S 32.01
Gef. C 48.11 H 6.20 N 13.92 S 31.3

455 g des rohen Dirhodanids wurden in 1800 ccm Wasser suspendiert und unter intensivem Rühren Chlor im kräftigen Strom eingeleitet, bis die Reaktionsflüssigkeit durch freies Chlor dauernd gelb gefärbt blieb. Die Temperatur stieg dabei bis 67°.

Nach dem Abkühlen erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer körnigen Masse. Ausb. 520 g (88.5% d. Th.). Umkristallisieren aus Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff, Schmp. 82–84.5°, erneutes Umkristallisieren aus Petroläther-Benzol, Schmp. 85.5–86°.

$C_6H_{12}O_4Cl_2S_2$ (283.2) Ber. C 25.45 H 4.27 Cl 25.04 S 22.65
Gef. C 25.84 H 4.20 Cl 25.1 S 22.5

Decan-1.10-disulfochlorid

400 g 1.10-Dibrom-decan (aus Decandiol-(1.10) durch Veresterung mit Bromwasserstoff erhalten, Sdp.₁ 140–142°), 300 g Kaliumrhodanid und 4 l Alkohol wurden 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie oben. Das gelbliche Öl wurde zur Entfernung von noch vorhandenem Dibromid mit Petroläther geschüttelt. Ausb. 83% d. Theorie.

280 g Decan-1.10-dirhodanid wurden in 1 l Wasser suspendiert und bei 60–70° 7–8 Stdn. langsam ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Es wurden 313 g eines viscosen Öles erhalten, das nach Auflösen in Benzol-Petroläther, Behandeln mit Tierkohle und Tiefkühlen 111 g feine Kristalle vom Schmp. 48° lieferte. Ausb. 30.0% d. Theorie. Gesamtchlor: gef. 19.4; ber. 20.8.

Messung der Hydrolysegeschwindigkeit

In einen 250-ccm-Meßkolben wurden 0.03 Mol Sulfochlorid eingewogen, zunächst in etwa 190–195 ccm Dioxan gelöst, die Lösung auf die Hydrolysetemperatur vorgewärmt, darauf schnell 50 ccm gleichwarmes dest. Wasser einpipettiert und mit wenig Dioxan (oft nur wenige Tropfen) bis zur Marke aufgefüllt. Zusammenmischen, Durchschütteln und Einstellung auf Thermostaten-Temperatur dauerte meist nur etwa 1 Minute. Der in diesem Zeitintervall begangene Fehler war zu vernachlässigen, da die Versuchsdauer sich meist über viele Stunden, häufig über 1–2 Tage und bei den sekundären Sulfochloriden sogar über 1–2 Wochen erstreckte. Für die Einzelbestimmungen wurden 10- bzw.

20-ccm-Proben mittels einer Saugvorrichtung dem Reaktionskolben entnommen, in eine eisgekühlte Wasser-Dioxan- oder Wasser-Aceton-Mischung einfließen gelassen und sofort nach Volhard titriert. Als Reaktionsende galt für jede genommene Probe der Augenblick, wo die Pipette zur Hälfte ausgelaufen war.

Lösungsmittel: Gewöhnliches käufliches Dioxan wurde 1–2 Stdn. über metallischem Natrium unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine $\frac{1}{2}$ -m-Kolonne rektifiziert. Das Destillat hatte einen konstanten Siedepunkt, Sdp.₇₆₀ 101.0°. Das für die Hydrolyse benutzte Wasser wurde stets frisch destilliert.

Die Arbeit wurde in den Jahren 1944–1945 durchgeführt.

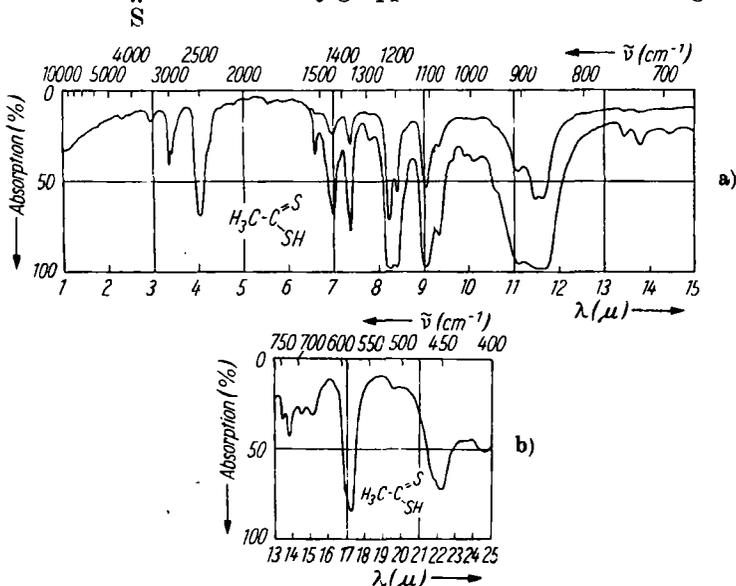
162. Reinhard Mecke und Hilmar Spiesecke: Das Infrarotspektrum der Dithioessigsäure

[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 14. Januar 1956)

Es wird die Zuordnung der Dithioessigsäure gegeben. Durch Vergleich mit ähnlich gebauten Molekülen werden Betrachtungen über die Kraftkonstanten und Polaritäten der Bindungen angestellt.

Da wir im Verlauf unserer Arbeiten zu synthetischen Zwecken auch Dithioessigsäure ($C_2H_4S_2$) benötigten und über die Infrarotspektren von Dithioessigsäuren noch nichts bekannt geworden ist, haben wir versucht, das Schwingungsspektrum zu deuten.

Als einziges Symmetrieelement besitzt die Dithioessigsäure wie ihre Homologen nur die Molekülebene und gehört damit zur Symmetrieklasse C_s . Bei 8 Atomen sind 18 Schwingungsfreiheitsgrade vorhanden, die alle im IR- und auch im Raman-Spektrum zu erwarten sind. Von ihnen lassen sich 6 dem Gerüst $C-C-S$, 9 der Methylgruppe und drei der SH-Bindung zuordnen.



Abbild. 1. IR-Spektrum der Dithioessigsäure im flüssigen Zustand; a) von 1–15 μ , b) von 13–25 μ .