

CLAUS KAISER *) und FRITZ PÜSCHEL

Über höhermolekulare aliphatische Sulfonsäuren, III¹⁾

Höhermolekulare ungesättigte Sulfonsäuren und die Hydrolyse der 1.3-Alkansultone

Aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 2. April 1964)

Einige Natrium-n-alken-sulfonate-(1) mit 11 und 12 C-Atomen werden hergestellt und untersucht. Durch Einwirkung wäßriger Bromlösungen auf die Alken-(2)-sulfonsäuren-(1) bilden sich neben Bromhydrinen auch Bromsultone. Bei der Hydrolyse höhermolekularer 1.3-Sultone entstehen neben 3-Hydroxyalkansulfonsäuren als Hauptprodukt ca. 32% ungesättigte Sulfonsäuren, deren Konstitution aufgeklärt wird.

Ungesättigte aliphatische Sulfonsäuren können sich sowohl bei der Sulfonierung von Olefinen²⁾ als auch bei der Hydrolyse von Sultonen^{3,4)} bilden. Bei eigenen Versuchen mit höhermolekularen α -Olefinen, worüber wir demnächst berichten werden, erhielten wir ebenfalls ungesättigte Sulfonsäuren in erheblichen Anteilen. Einige der dabei zu erwartenden Sulfonate haben wir synthetisiert, um ihre Eigenschaften näher kennenzulernen. In dieser Arbeit wird ferner die Bildung ungesättigter Sulfonsäuren bei der Hydrolyse höhermolekularer γ -Sultone beschrieben.

A. SYNTHESE UND VERHALTEN VON NATRIUM-ALKEN-SULFONATEN-(1)

Von höhermolekularen aliphatischen Sulfonsäuren mit endständiger Sulfogruppe ist nur die Octadecen-(9)-sulfonsäure-(1) (Oleysulfonsäure) bekannt⁵⁾. Wir haben Natrium-undecen-(10)-sulfonat-(1), Natrium-undecen-(2)-sulfonat-(1) und Natrium-dodecen-(2)-sulfonat-(1) durch Umkochen der entsprechenden 1-Halogen-alkene mit wäßriger Natriumsulfitlösung dargestellt. Die Substitution des Broms in 1-Brom-undecen-(2) und 1-Brom-dodecen-(2) verlief, durch die Nähe der Doppelbindung begünstigt, ziemlich rasch, lieferte aber ca. 20% des ungesättigten Alkohols als Nebenprodukt. Dessen Menge kann durch Herabsetzen der Sulfitkonzentration (Ansäuern auf pH 5) stark vermehrt werden. An der nicht aktivierten C-Halogen-Bindung des 1-Jod-undecens-(10) verläuft die Sulfit-Reaktion dagegen wesentlich langsamer. Als Paraffinketten-Salze mit 11 bzw. 12 C-Atomen zeigen die ungesättigten Sulfonate ausgeprägtes grenzflächenaktives Verhalten.

*) Aus der Dissertat. C. KAISER, Humboldt-Univ. Berlin 1963.

¹⁾ II. Mittel.: F. PÜSCHEL und C. KAISER, Chem. Ber. 97, 2917 [1964], vorstehend.

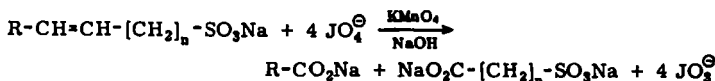
²⁾ F. G. BORDWELL und M. L. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. 76, 3952 [1954].

³⁾ T. NILSSON, Dissertat. Univ. Lund (Schweden) 1946.

⁴⁾ F. G. BORDWELL, C. E. OSBORNE und R. D. CHAPMAN, J. Amer. chem. Soc. 81, 2698 [1959].

⁵⁾ T. LENNARTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 833 [1942].

Zur Kontrolle der Lage der Doppelbindung haben wir die Alken-(2)-sulfonate nach E. v. RUDLOFF⁶⁾ mit Natriumperjodat in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung gespalten. Die Methode hat sich bei der Untersuchung von ungesättigten Fettsäuren bewährt und soll ohne sekundären Kettenabbau verlaufen. Die Reaktion, die in Wirklichkeit komplizierter ist, vollzieht sich nach der Summengleichung



Die entstandenen Fettsäuren wurden als Methylester gaschromatographisch bestimmt; sie bestanden im Falle des Natrium-undecen-(2)-sulfonats aus 99% Nonansäure und 1% Octansäure, beim Dodecen-(2)-sulfonat aus 90% Decansäure, 8% Nonansäure und 2% Octansäure. Worauf die Doppelbindungsisomerisierung bei dem C₁₂-Sulfonat zurückzuführen ist (wenn man keinen Kettenabbau annehmen will), läßt sich nicht ohne weiteres sagen; sie könnte schon während der Allylumlagerung bei der Reaktion des Dodecen-(1)-ols-(3) mit Phosphortribromid erfolgt sein.

Zur quantitativen Bestimmung der ungesättigten Sulfonate zogen wir die von F. G. BORDWELL und C. E. OSBORNE⁷⁾ beschriebene Bromid/Bromat-Titrationsmethode heran. Natrium-undecen-(10)-sulfonat verbraucht die theor. Menge Brom. Das frisch hergestellte Natrium-undecen-(2)-sulfonat lagert dagegen nur 91.4% d. Th. Brom an; nach 4 Monaten waren es nur noch 79.5%, und nach 13 Monaten wurden sogar nur 68.5% Brom verbraucht. Während dieser Zeit hatte sich auch die Substanz verändert; sie war gelb geworden, hatte einen ranzigen Geruch angenommen und zeigte mit Kaliumjodid starke Peroxydreaktion. Die Alken-(2)-sulfonate neigen also sehr zur Autoxydation. Möglicherweise polymerisiert sich auch ein Teil der Substanz nach einem peroxydinduzierten Radikalketten-Mechanismus, wie es beim Äthylensulfonat bekannt geworden ist⁸⁾. Die endständige Doppelbindung des Undecen-(10)-sulfonats ist dagegen weitgehend autoxydationsbeständig.

Beim Titrieren mit Bromid/Bromat-Lösung oder beim Stehenlassen mit Bromwasser bilden sich aus den Alken-(2)-sulfonaten zu ca. 40% Bromsultone in Form sehr feinkristalliner Fällungen, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

Bromsultone sind bekannt. BORDWELL und Mitarbb. erhielten ein in 3-Stellung aromatisch substituiertes Bromsulton aus 2-Methyl-3-phenyl-propen-(2)-sulfonat-(1) in nahezu quantitativer Ausbeute⁹⁾, weitere Bromsultone aus stark verzweigten Alkensäulfonaten^{7, 10)}. O. EXNER und O. WICHTERLE¹¹⁾ untersuchten die Reaktion am Natrium-3-chlor-buten-(2)-sulfonat-(1) eingehend.

Danach greift das Brom-Kation am β-Kohlenstoffatom der polarisierten Doppelbindung an. Das so gebildete Carboniumion stabilisiert sich, indem die Sulfogruppe an das γ-Kohlenstoffatom intramolekular unter Bildung eines 2-Brom-1.3-sultons addiert wird.

6) J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33, 126 [1956].

7) J. Amer. chem. Soc. 81, 1995 [1959].

8) D. S. BRESLOW und G. E. HULSE, J. Amer. chem. Soc. 76, 3699 [1954].

9) F. G. BORDWELL, C. M. SUTER und A. J. WEBBER, J. Amer. chem. Soc. 67, 827 [1945].

10) F. G. BORDWELL, F. B. COLTON und M. KNELL, J. Amer. chem. Soc. 76, 3950 [1954].

11) Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 497 [1957].

Das Entstehen von Bromsultonen aus unverzweigten, unsubstituierten Alkensäulfonaten wurde unseres Wissens noch nicht beobachtet. Aus Natrium-undecen-(10)-sulfonat-(1) erhielten wir erwartungsgemäß kein Bromsulton.

Die Bromsultone werden durch längeres Kochen mit Wasser sowohl an der Sulfonsäureester-Bindung als auch an der Bromid-Bindung vollständig hydrolysiert; pro Mol Bromsulton entstehen 2 Äquivv. Säure.

Als Haupt-Bromierungsprodukt der ungesättigten Sulfonate in wäßriger Lösung ist das jeweilige Bromhydrin anzunehmen, während Dibromid nur in untergeordneter Menge entstehen dürfte. Bei der Bromierung von 1 Mol Natrium-undecen-(10)-sulfonat bilden sich 0.935 Äquivv. Säure; demnach sind 93.5% Bromhydrin und 6.5% Dibromid entstanden. Da der Ringschluß zum Bromsulton ebenso wie die Bromaddition zum Dibromid ohne Säurebildung verläuft, kann für die Alken-(2)-sulfonate das Mengenverhältnis der drei möglichen Bromierungsprodukte aus der Säurebilanz nicht berechnet werden.

B. HYDROLYSE DER HÖHERMOLEKULAREN 1.3-SULTONE

Die Sultone von höhermolekularen 3-Hydroxy-n-alkan-sulfonsäuren-(1)¹¹ werden durch Kochen mit Wasser oder verd. Natronlauge vollständig hydrolysiert. Dabei entstehen nicht nur die jeweiligen Hydroxy-sulfonate, sondern auch ungesättigte Sulfonate; die Hydrolysate verbrauchen sowohl Brom als auch Permanganat. Da die 3-Hydroxy-alkan-sulfonate-(1) nicht mit Bromwasser reagieren, konnten die ungesättigten Sulfonate durch Bromid/Bromat-Titration⁷⁾ quantitativ bestimmt werden. Aus den höhermolekularen Sultonen mit 8–14 C-Atomen entstanden annähernd gleichmäßig 31–34 Mol-% ungesättigte Sulfonate, wobei in alkalischem Milieu etwas höhere Werte erhalten wurden. Lediglich das verhältnismäßig niedrigmolekulare Hexansulton bildete mit 21.8% eine geringere Menge Ungesättigtes. Auch aus den ungesättigten Sulfonsäuren der Sulton-Hydrolysate entsteht etwas Bromsulton; bei der Bromeinwirkung tritt stets eine geringe Trübung ein.

Daß tatsächlich ungesättigte Sulfonsäuren als Hydrolyseprodukte der Sultone auftreten, wurde weiterhin durch die katalytische Hydrierung eines Hydrolysates von 1.3-Dodecansulton bewiesen. Es entstand dabei das relativ schwer lösliche Natriumdodecan-sulfonat-(1), das sich leicht durch Abkühlen der wäßrigen Lösung isolieren und als *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz charakterisieren ließ (Mischprobe). Schließlich war das Hauptprodukt der Hydrolyse von 1.3-Undecansulton, die 3-Hydroxyundecan-sulfonsäure-(1), aus der Hydrolyse-Lösung durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol in Form des Natriumsalzes isolierbar; ihr *S*-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz wurde mit einem authent. Präparat identifiziert.

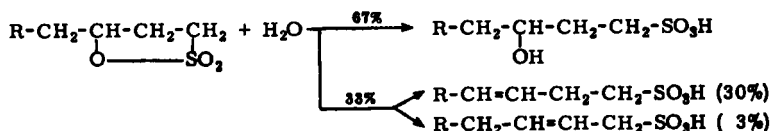
Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in den entstandenen ungesättigten Sulfonaten hydrolysierten wir 1.3-Dodecansulton sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung und spalteten die Doppelbindungen oxydativ nach v. RUDLOFF⁶⁾ auf. 3-Hydroxy-sulfonate blieben dabei unangegriffen.

Man ersieht aus der Tab., daß die Doppelbindung bevorzugt zwischen den C-Atomen 3 und 4, d. h. in Richtung von der Sulfogruppe in Stellung 1 fort, ausgebildet wird. Die saure Hydrolyse der Sultone ist von einer allerdings geringen Doppelbindungsisomerisierung begleitet.

Lage der Doppelbindung in Hydrolyseprodukten von 1.3-Dodecansulton

Hydrolyseart	Zusammensetzung der Spaltsäuren	Lage der Doppelbindung
alkalisch	0.5% Octansäure	Δ ^{4.5}
	91.0% Nonansäure	Δ ^{3.4}
	8.5% Decansäure	Δ ^{2.3}
sauer	0.5% Heptansäure	Δ ^{5.6}
	2.5% Octansäure	Δ ^{4.5}
	86.0% Nonansäure	Δ ^{3.4}
	11.0% Decansäure	Δ ^{2.3}

Nach diesen Ergebnissen verläuft die Hydrolyse der höhermolekularen γ -Sultone teils als Substitution, teils als Eliminierung nach folgendem Schema:



Während die Bildung beträchtlicher Mengen ungesättigter Verbindungen bei der Hydrolyse der tert. Sultone mehrfach beschrieben wurde^{3,4)}, fanden wir in der Literatur keinen Hinweis darauf, daß dies auch bei sek. Sultonen in nennenswertem Ausmaß der Fall sein könnte. Bei der Hydrolyse von 1.3-Butansulton stellte NILSSON³⁾ nur 1% ungesättigtes Sulphonat fest. Das hängt vermutlich mit der Tendenz zur bevorzugten Abspaltung des Protons an C-4 zusammen, die im Falle der Methylgruppe sicher viel schwieriger erfolgt als bei einer Methylengruppe der höhermolekularen Sultone. Bei Hexansulton ist der Rückgang der Eliminierung bereits angedeutet.

Die freie 3-Hydroxy-dodecan-sulfonsäure-(1) spaltet selbst bei tagelangem Kochen ihrer wäßrigen Lösung kein Wasser ab. Das Entstehen der ungesättigten Sulphonate ist also an den Mechanismus der Hydrolyse der Sulfonsäureester-Gruppierung der Sultone gebunden. Dieses Verhalten bestätigt die bereits von HELBERGER¹²⁾ und anderen Bearbeitern nachgewiesene alkylierende Aufspaltung des Sulton-Ringes an der O-C-Bindung in Analogie zu der bekannten hydrolytischen Spaltung der nicht cyclischen Sulfonsäureester von aliphatischen Alkoholen; denn nur bei alkylierender Spaltung kann das dem Alkohol entsprechende Olefin, hier die ungesättigte Sulfonsäure, entstehen.

Auch bei den oben beschriebenen Bromsultonen findet bei der Hydrolyse teilweise Eliminierung statt; es bildet sich, wie die Bromid/Bromat-Titration ergab, ebenfalls 1/3 Moläquiv. ungesättigter Sulphonate von bisher unbekannter Konstitution.

Herrn D. BLUMBERG danken wir für seine gute experimentelle Mitarbeit.

12) J. H. HELBERGER und H. LANTERMANN, Liebigs Ann. Chem. 586, 158 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmp. sind unkorrt.)

1. 1-Halogen-alkene

1-Brom-undecen-(2): Nach der Vorschrift von K.-W. ROSENMUND und H. BACH¹³⁾ gab man die Mischung von 238 g (1.40 Mol) *Undecen-(1)-ol-(3)*¹¹⁾ mit 17 g Pyridin und 200 ccm Petroläther allmählich unter Rühren und starkem Kühlen zu einer Lösung von 135 g (0.5 Mol) *PBr₃* in 200 ccm Petroläther (+ 0.5 ccm Pyridin). Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt zunächst i. Feinvak. und dann nochmals über eine kleine Kolonne destilliert. Sdp.₁₀ 123.5 bis 124.5°. Ausb. 180 g (50%) nach der Destillation farbloses bis blaßgelbes Öl, das bald dunkelbraun wird. n_D^{20} 1.4755.

$C_{11}H_{21}Br$ (233.2) Ber. C 56.65 H 9.08 Br 34.27 Gef. C 56.75 H 9.26 Br 34.55

1-Brom-dodecen-(2): Aus *Dodecen-(1)-ol-(3)*¹¹⁾, Sdp.₁₀ 136.5 – 139.5°, Ausb. 63%. n_D^{20} 1.4743 (Lit.¹⁴⁾: n_D^{20} 1.4760).

$C_{12}H_{23}Br$ (247.2) Ber. Br 32.33 JZ 103 Gef. Br 32.21 JZ *) 104

1-Jod-undecen-(10): Die von F. BRODY und M. T. BOGERT¹⁵⁾ beschriebene Substanz wurde aus reinstem Undecensäure-methylester über Undecen-(1)-ol-(11) (Natrium-Reduktion nach A. GRÜN und T. WIRTH¹⁶⁾) und 1-Chlor-undecen-(10) (mit Thionylchlorid aus dem vorigen) durch Umkochen des letzteren mit Natriumjodid in Aceton dargestellt; für die letzte Stufe bewährte sich eine von H. P. KAUFMANN und W. STAMM¹⁷⁾) mitgeteilte Arbeitsweise. *1-Chlor-undecen-(10)*, Ausb. 63%, Sdp.₁₅ 111 – 111.3°, n_D^{20} 1.4523 (Lit.¹⁵⁾: n_D^{25} 1.4487). *1-Jod-undecen-(10)*, Ausb. 73%, Sdp._{0,1} 80°, JZ ber. 134.5, gef. 134.3, n_D^{25} 1.4967 (Lit.: n_D^{20} 1.4937¹⁵⁾; n_D^{25} 1.4960¹⁸⁾).

2. Natrium-alkensulfonate

Natrium-undecen-(2)-sulfonat-(1): 175 g (0.75 Mol) *1-Brom-undecen-(2)*, 192 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ und 375 ccm Wasser wurden unter Rühren in Stickstoff-Atmosphäre 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung reagierte zum Schluß stark sauer und wurde unter Zusatz von Äthanol und unter Rühren zur Trockne eingedampft. Da sich das etwas schmierige, farblose Produkt nicht klar in Wasser löste, wurde es mehrfach mit Benzin ausgezogen. Nach Verdampfen des Benzins blieben 25 g eines hellen, fast bromfreien Öls zurück. Sdp.₁₀ 110 – 125°, n_D^{20} 1.4502. IR-Spektrum: C=C-Doppelbindung, prim. Hydroxyl. *3,5-Dinitro-benzoat*, Schmp. 65.5 – 66.5°. Es handelt sich um das von SWIFT und Mitarbb.¹⁹⁾ beschriebene *Undecen-(2)-ol-(1)*. 19% des Bromids waren also zum Alkohol verseift worden.

Das Rohsulfonat ergab nach 4maligem Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol 47 g (25%) gereinigtes Sulfonat, das zur Analyse noch mehrfach aus Äthanol umkristallisiert wurde. Farbloses, sehr feines Kristallpulver, in Wasser sehr leicht löslich. Das Sulfonat besitzt große Polymerisationsneigung; alkoholische Lösungen werden beim Stehenlassen gelb.

$C_{11}H_{21}O_3SNa$ (256.3) Ber. C 51.54 H 8.26 Na 8.57 S 12.51
Gef. C 51.15 H 8.52 Na 9.25 S 12.38

*) Jodzahl nach KAUFMANN.

¹³⁾ Chem. Ber. **94**, 2394 [1961].

¹⁴⁾ R. DELABY, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 2378 [1936].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1080 [1943].

¹⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2206 [1922].

¹⁷⁾ Chem. Ber. **91**, 2121 [1958].

¹⁸⁾ S. DAVID, N. POLGAR und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1541.

¹⁹⁾ C. E. SWIFT, R. T. O'CONNOR, L. E. BROWN und F. G. DOLLEAR, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1512 [1949].

Strontiumsalz: Glänzende, sich fettig anfühlende Plättchen, in Wasser wesentlich weniger löslich als das Natriumsalz.

$C_{22}H_{42}O_6S_2Sr$ (554.3) Ber. C 47.67 H 7.64 S 11.57 Sr 15.81
Gef. C 47.78 H 7.86 S 11.22 Sr 15.49

S-Benzyl-isothiuroniumsalz: Aus Essigester verfilzte Nadeln, Schmp. 104–106°.

$C_{19}H_{32}N_2O_3S_2$ (400.6) Ber. C 56.97 H 8.05 N 7.00 S 16.01
Gef. C 57.41 H 8.47 N 6.93 S 15.64

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz: Aus Essigester feine Plättchen, Schmp. 131–132°.

$C_{19}H_{31}BrN_2O_3S_2$ (479.5) Ber. C 47.57 H 6.52 Br 16.67 N 5.84
Gef. C 47.47 H 6.66 Br 16.27 N 5.94

Wurde 1-Brom-undecen-(2) bei pH 5 mit Na_2SO_3 -Lösung 4 Stdn. gekocht, so entstanden 60–70% Undecen-(2)-ol-(1).

Natrium-dodecen-(2)-sulfonat-(1), analog hergestellt wie das Undecen-sulfonat, bildet ein feines, farbloses Kristallpulver, in Wasser sehr gut löslich. Ausb. 26%.

$C_{12}H_{23}O_3SNa$ (270.4) Ber. C 53.31 H 8.57 Na 8.51 S 11.86
Gef. C 52.99 H 8.26 Na 8.80 S 12.14

S-Benzyl-isothiuroniumsalz: Feine Kristalle aus Essigester, Schmp. 106–107°.

$C_{20}H_{34}N_2O_3S_2$ (414.6) Ber. C 57.93 H 8.26 N 6.76 S 15.47
Gef. C 58.10 H 8.41 N 6.81 S 15.21

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz: Kleine, glänzende Kristalle aus Essigester, Schmp. 126–127°.

$C_{20}H_{33}BrN_2O_3S_2$ (493.5) Ber. C 48.67 H 6.74 Br 16.19 N 5.68 S 12.99
Gef. C 49.02 H 6.78 Br 16.37 N 5.49 S 13.44

Natrium-undecen-(10)-sulfonat-(1): 140 g (0.50 Mol) 1-Jod-undecen-(10) und wäBr. Natriumsulfatlösung wurden wie oben, aber unter Zusatz von 80 ccm Dimethylformamid (als Lösungsvermittler und zur Bekämpfung des Schäumens), 5 Stdn. gekocht. Nach beendeter Reaktion schieden sich beim Stehenlassen 40 g Sulfonat aus. Durch Eindampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Äthanol isolierten wir weitere 60 g. Die vereinigten Kristallfraktionen wurden mehrere Male aus 95-proz. Äthanol umkristallisiert; Ausb. 32 g (25%). Glänzende, aneinanderhaftende Kristallplättchen, sehr leicht wasserlöslich.

$C_{11}H_{21}O_3SNa$ (256.3) Ber. C 51.54 H 8.26 Na 8.97 S 12.51
Gef. C 51.23 H 8.52 Na 9.03 S 12.48

S-Benzyl-isothiuroniumsalz: Aus Essigester Schmp. 101–102°.

$C_{19}H_{32}N_2O_3S_2$ (400.6) Ber. C 56.97 H 8.05 N 7.00 S 16.01
Gef. C 56.63 H 8.23 N 7.21 S 16.05

S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz: Aus Essigester Schmp. 137–138°.

$C_{19}H_{31}BrN_2O_3S_2$ (479.5) Ber. C 47.57 H 6.52 Br 16.67 N 5.84 S 13.37
Gef. C 47.47 H 6.66 Br 16.88 N 5.94 S 13.15

3. Brom-Titration der ungesättigten Sulfonsäuren⁷⁾

Zu 0.2–0.3 g Sulfonat in 30–50 ccm Wasser gibt man 10 ccm 4n HCl und ca. 1 g KBr, läßt sodann 0.1n KBrO₃ bis zum Auftreten der Bromfarbe und dann weitere 10 ccm 0.1n KBrO₃ zufließen. Die verschlossenen Gefäße bleiben 30 Min. im Dunkeln stehen. Nach Zusatz von 1 g KJ wird die dem überschüss. Bromat äquiv. Jodmenge mit 0.1n Na₂S₂O₃ zurücktitriert. Das Erkennen des Endpunktes wird gegebenenfalls durch ausgeschiedenes Bromsulfon erschwert.

Natrium-undecen-(2)-sulfonat-(1) verbrauchte 89.3% d. Th. Brom, in einem Parallelversuch 89.4%.

Natrium-undecen-(10)-sulfonat-(1) verbrauchte 99.3 bzw. 99.5% d. Th. Brom. In gleicher Weise untersuchten wir die durch saure oder alkalische Hydrolyse der γ -Sultone anfallenden Lösungen.

1.24 mMol *Natrium-undecen-(10)-sulfonat-(1)* in 45 ccm Wasser wurden mit 15 ccm Bromwasser versetzt. Die Lösung blieb 2 Stdn. im Dunkeln stehen, dann wurde, ohne zu erwärmen, bis zur Entfärbung und zum Verschwinden des Bromgeruchs Luft durchgeleitet. Zur Neutralisation der entstandenen Säure (HBr) waren 11.6 ccm 0.1 *n* NaOH erforderlich (Indikator Bromphenolblau). Dann wurde die Lösung unter Rückfluß gekocht und nach verschiedenen Zeiten die Aciditätszunahme titriert.

Zeit Stdn.	Gesamt-Verbr. an 0.1 <i>n</i> NaOH	Äquivv. Säure pro Mol Sulfonat
0	11.6	0.935
1.5	18.75	1.512
4	22.6	1.822
6	23.65	1.908
11	24.05	1.940

Ein Parallelversuch mit 1.27 mMol Undecen-(10)-sulfonat ohne Zwischentitration ergab nach 11 Stdn. Kochen 1.938 Äquivv. Säure pro Mol Sulfonat. Kocht man schließlich 20 Stdn. lang, so entstehen 2 Äquivv. Säure.

4. *Bestimmung der Lage der Doppelbindung*⁶⁾: Etwa 10 mMol *Natriumsulfonat* und 30 mMol (4.2 g) Kaliumcarbonat werden in 1 l Wasser mit einer Lösung von 17 g *Natriumperjodat* und 20 ccm 0.1 *n* *KMnO*₄ in 1 l Wasser vereinigt. Nach 24 Stdn. wird die Reaktion durch Zugabe von 200 ccm 10-proz. Schwefelsäure gestoppt und so lange NaHSO₃-Lösung zugefügt, bis das zunächst ausgeschiedene Jod vollkommen reduziert ist. Man kann jetzt die gebildeten Fettsäuren aus der trüben Lösung ausäthern. Enthält das untersuchte Produkt neben ungesättigten Sulfonaten noch gesättigte, wie z. B. die Hydrolyse-Lösungen von höhermolekularen Sultonen, so empfiehlt es sich (des starken Emulgierens wegen), die Fettsäuren zunächst mit Wasserdampf überzutreiben und dann in Äther aufzunehmen. Nach gründlichem Waschen und Trocknen der Ätherschicht und Verdampfen des Äthers werden die im Rückstand befindlichen Säuren mit *Diazomethan* in Petroläther verestert und das Estergemisch gaschromatographisch untersucht (2-m-Trennsäule Reoplex 400, Wasserstoffvordruck 0.43 atü, Temp. 196°). Die peaks wurden ausplanimetriert.

5. Bromsultone

10 g *Natrium-alken-(2)-sulfonat-(1)* in 200 ccm Wasser wurden mit *Bromwasser* versetzt, das sofort entfärbt wurde. Um das Flüssigkeitsvolumen in Grenzen zu halten, wurde etwas reines Brom in geringem Überschuß zugefügt. Die Lösung blieb 2 Tage im Dunkeln stehen, wobei ein sehr feiner Niederschlag entstand. Die zunächst gelbe Substanz wurde mit Wasser bis zur Entfärbung gewaschen und dann scharf abgesaugt. Der Filtrerrückstand, ein farbloses Kristallpulver, wurde im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Die *Bromsultone* sind in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Sie ließen sich aus Benzin bei -40 bis -60° umkristallisieren; große, farblose Kristalle.

2-Brom-1.3-undecansulton: Ausb. 4.7 g (39%), Schmp. 27-28°.

C₁₁H₂₁BrO₃S (313.3) Ber. C 42.17 H 6.75 Br 25.51 S 10.24
Gef. C 42.41 H 6.82 Br 25.12 S 10.46

2-Brom-1.3-dodecansulton: Ausb. 4.7 g (36%), Schmp. 40–41°.

$C_{12}H_{23}BrO_3S$ (327.3) Ber. C 44.04 H 7.08 Br 24.42 S 9.80

Gef. C 44.28 H 7.22 Br 24.31 S 10.01

Zwei gewogene Proben des Bromsultons C_{11} wurden 30 Stdn. in Wasser gekocht, anschließend titrierte man die saure Lösung mit 0.1 *n* NaOH gegen Phenolphthalein. Aus 1 Mol Sulton waren 1.97 bzw. 1.98 Äquivv. Säure entstanden. In 2 weiteren Hydrolyse-Proben ergab die KBr/KBrO₃-Titration 33.4 bzw. 32.9% ungesättigtes Sulfonat.

6. Hydrolyse der 1.3-Sultone

5–6 g *Sulton* wurden mit 150 ccm *Wasser* bis zur vollständigen Klärung unter Rückfluß gekocht (meist genügten 2 Stdn.), dann mit Natronlauge neutralisiert (saure Hydrolyse). Zur alkalischen Verseifung wurde die gleiche Menge *Sulton* mit 150 ccm *Wasser* gekocht, das die äquiv. Menge 0.1 *n* NaOH enthielt. Die erhaltenen Lösungen wurden zur Bestimmung der Menge ungesättigter Sulfonate (nach 3.) und der Lage der Doppelbindung (nach 4.) verwendet.

Die hydrolysierte Lösung einiger g *1.3-Undecansulton* wurde nach Neutralisation eingedampft, das Gemisch der Natriumsalze zweimal aus 95-proz. Äthanol umkristallisiert, in wenig *Wasser* gelöst und mit einer heißen Lösung von *S*-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuroniumbromid versetzt. Das Ausgefällene wurde 2mal aus Äthanol/*Wasser* und einmal aus Essigester umkristallisiert. Das Salz (Schmp. 154–155°) war identisch mit dem authent. *S*-[*p*-Brom-benzyl]-isothiuronium-3-hydroxy-undecan-sulfonat-(1)¹⁾ (Misch-Schmp.).

1 g *3-Hydroxy-dodecan-sulfonsäure*-(1) (aus dem Natriumsalz mittels Ionenaustauschers KPS 200 hergestellt) wurde mit 50 ccm *Wasser* mehrere Stdn. gekocht. Selbst bei Einengen auf 5 ccm trat keine Wasserabspaltung unter Bildung ungesättigter Sulfonate ein (Brom-Probe). Auch tagelanges Kochen des Na-Salzes mit 0.1 *n* NaOH verursachte keine Veränderung der Substanz.

Mischungen von *Natrium-undecen*-(2)-sulfonat-(1) und *Natrium-3-hydroxy-undecan-sulfonat*-(1) wurden mit $NaJO_4$ und $KMnO_4$ oxydiert. Die Zusammensetzung der Spaltsäuren war die gleiche wie beim Alkensäure allein. Hydroxysulfonate werden nicht angegriffen. Auch die Bromtitration wird durch das Hydroxysulfonat nicht beeinflusst, so daß die Alkensäuren in Mischungen mit Hydroxysulfonaten gut bestimmt werden können.

Hydrierung eines Sulton-Hydrolysates: 15 g *1.3-Dodecansulton* wurden 2½ Stdn. mit der ber. Menge 0.1 *n* NaOH gekocht. Der neutralen Lösung setzte man nach Einengen auf 50 ccm Methanol zu und hydrierte in Gegenwart eines Palladium/Bariumsulfat-Katalysators, hergestellt nach R. KUHN und H. J. HAAS²⁰⁾, mit *Wasserstoff* bei Normaldruck unter starkem Rühren. Nach Entfernung des Katalysators wurde die Lösung eingedampft. Der Rückstand war vollständig hydriert (Brom-Probe). 8 g wurden, in 30 ccm *Wasser* gelöst, bei 5° über Nacht aufbewahrt, wobei ca. 1 g Substanz auskristallisierte, die nach 2maligem Umkristallisieren aus *Wasser* mit *S*-Benzyl-isothiuroniumchlorid umgesetzt wurde. Das ausfallende Salz vom Schmp. 117–118° (aus Essigester) war identisch mit authent. *S*-Benzyl-isothiuronium-dodecan-sulfonat-(1) (Misch-Schmp.).

20) *Angew. Chem.* 67, 785 [1955].