

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und
SIEGFRIED POTTKÄMPER¹⁾

Zur Frage der Isomerenbildung bei der Sulfoxydation von n-Heptan

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 23. Mai 1964)

Bei der Sulfoxydation von n-Heptan bei 20° wird ein Verhältnis der relativen Reaktivitäten von primären zu sekundären Wasserstoffatomen wie etwa 1:3 gefunden, während dieses Verhältnis bei der Chlorierung, Nitrierung und Sulfochlorierung ungefähr 1:3 beträgt. Die Sulfogruppe verteilt sich fast statistisch über sämtliche sekundären Kohlenstoffatome.

Vor längerer Zeit untersuchten wir die Substitutionsverhältnisse bei der Sulfoxydation der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe am Beispiel des n-Dodecans²⁾. Wir konnten zeigen, daß die Sulfogruppe an den einzelnen Methylengruppen des Kohlenwasserstoffs statistisch eintritt und — wie dies bei den anderen, bisher von uns untersuchten Substitutionsreaktionen der Fall ist — das Derivat mit endständiger funktioneller Gruppe infolge der wesentlich geringeren Reaktionsfähigkeit der prim. Wasserstoffatome der Methylgruppe nur in geringer Ausbeute gebildet wird. Wenig später berichteten TOPTSCHJEW und Mitarbb.³⁾, daß bei der Sulfoxydation von n-Heptan nur die n-Heptan-sulfonsäure-(2) entsteht.

Die bevorzugte oder ausschließliche Bildung des Derivates in 2-Stellung wurde früher auch bei anderen Substitutionsreaktionen, z. B. bei der Chlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe durch C. SCHORLEMMER⁴⁾, bei der Nitrierung durch M. KONOWALOW⁵⁾ und später von CH. GRUNDMANN⁶⁾, NAMETKIN und Mitarbb.⁷⁾ sowie BENDER und Mitarbb.⁸⁾ und bei der Hydroperoxylierung z. B. von IWANOW und Mitarbb.⁹⁾ festgestellt. Alle diese Resultate konnten jedoch durch experimentelle Arbeiten, bei denen sämtliche Fehlerquellen erkannt und ausgeschaltet wurden, berichtigt werden¹⁰⁾. Es wurde immer wieder gefunden, daß die einzelnen Substituenten statistisch über das gesamte Kohlenwasserstoffmolekül verteilt sind.

1) Teil der Dissertat. S. POTTKÄMPER, Techn. Hochschule Aachen 1962.

2) F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1037 [1956].

3) A. W. TOPTSCHJEW, G. M. ZIGURO und G. W. GRJASNOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **113**, 1302 [1957]; C. **1959**, 14058.

4) vgl. z. B. Liebigs Ann. Chem. **188**, 249 [1877].

5) Ber. dtsh. chem. Ges. **26** IV, R 878 [1893].

6) Chemie **56**, 159 [1943].

7) C. C. NAMETKIN, C. C. NIFONTOWA und R. YA. SUSSCHIK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **72**, 903 [1950]; C. A. **44**, 8316 [1950].

8) M. BENDER, J. FIGUERAS JR. und M. KILPATRICK, J. org. Chemistry **23**, 410 [1958].

9) K. J. IWANOW, V. K. SAWINOWA und V. P. SCHACHOVSKAYA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **72**, 903 [1950]; C. A. **44**, 8316 [1950].

10) vgl. Zusammenfassung in F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, 1. Aufl., S. 591 f., Akademie-Verlag, Berlin 1956.

Wir haben daher die Sulfoxydation der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe erneut bearbeitet und zuerst das von TOPTSCHJEW und Mitarbb. verwendete Heptan als Ausgangsmaterial gewählt. Die Autoren gingen bei der Aufarbeitung der Sulfoxydationsrohprodukte zur Ermittlung der Zusammensetzung folgendermaßen vor:

Das Roh-Sulfoxydat wurde durch Bariumhydroxyd von der nebenher gebildeten Schwefelsäure getrennt. Die wasserlöslichen Bariumsalze der Heptanmono- bzw. -disulfonsäuren wurden von Wasser befreit und mittels Phosphorpentachlorids in ein Gemisch von Heptanmono- bzw. -disulfochloriden übergeführt, das nach dem von ASINGER¹¹⁾ angegebenen Verfahren durch Behandeln mit kaltem Pentan getrennt werden konnte.

Bei der Umsetzung der Bariumsalze mit Phosphorpentachlorid entstanden nebenbei etwa 36% d. Th. an Heptylchloriden. Diese wurden von den Autoren nicht weiter in den Bereich der Betrachtungen miteinbezogen.

Die n-Heptansulfochloride wurden durch thermische Desulfurierung¹²⁾ in Heptylchloride übergeführt und daraus durch Umsetzung mit Thioharnstoff und Pikrinsäure die S-Heptyl-isothiuronium-pikrate hergestellt. TOPTSCHJEW und Mitarbb. erhielten ein Produkt, das bei 116.5–117° schmolz und mit dem bei 127–127.5° schmelzenden, aus reinem 1-Bromheptan synthetisiertem S-n-Heptyl-(1)-isothiuronium-pikrat eine starke Schmelzpunktsdepression ergab, also mit diesem nicht identisch war. Daraus schlossen sie nun, daß es sich bei dem Sulfoxydationsprodukt des n-Heptans nur um die n-Heptan-sulfonsäure-(2) gehandelt haben kann!

Eine Nacharbeitung des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Aufklärung der Substitutionsverhältnisse bei der Sulfoxydation von n-Heptan ergab zusammenfassend folgende Resultate¹³⁾:

Die einzelnen Heptansulfochloride sind gegen überschüssiges Phosphorpentachlorid unter den Bedingungen, die zur Überführung der Bariumsalze der Sulfonsäuren in Sulfochloride nötig sind, beständig. Dies zeigt an, daß TOPTSCHJEW und Mitarbb. zu hohe Temperaturen bei der Umsetzung anwendeten. Die thermische Desulfurierung der einzelnen Heptansulfochloride zeigt, daß keine Selektion zugunsten des 2-Isomeren stattfindet. Die Löslichkeitsunterschiede der S-n-Heptyl-isothiuronium-pikrate in 50-proz. Methanol sind gering und so geartet, daß eine Anreicherung des 2-Isomeren nicht erfolgen kann. Auch bei der Überführung von bekannten Gemischen der Bariumsalze von Heptansulfonsäuren in die Sulfochloridgemische bei Bedingungen, unter denen keine Bildung von Heptylchloriden nebenhergeht, tritt keine erkennbare Selektion zugunsten des 2-Isomeren ein.

Zur Aufklärung der tatsächlichen Zusammensetzung des Gemisches stellungsisomerer Sulfonsäuren, das bei der Sulfoxydation von n-Heptan erhalten wird, gingen wir diesmal anders vor als seinerzeit bei der Verwendung von n-Dodecan als Ausgangsmaterial²⁾.

¹¹⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. F. ASINGER) Dtsch. Reichs-Pat. 711 821, 11. 9. 1941, C. A. 37, 4405 [1943]; I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. F. ASINGER und W. SCHMIDT) Dtsch. Reichs-Pat. 734 562, 25. 3. 1943, C. A. 38, 1247 [1944].

¹²⁾ F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 191 [1944]; I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. P. HEROLD und F. ASINGER) Dtsch. Reichs-Pat. 740 677, 9. 9. 1943, C. A. 40, 588 [1946].

¹³⁾ Näheres sowie über experimentelle Daten siehe l.c. ¹⁾.

Nach J. J. KIRKLAND¹⁴⁾ lassen sich Sulfonsäuren mit überschüssigem Diazomethan in ätherischer Lösung quantitativ in die Methylester überführen. Versuche mit den auf präparativem Wege rein dargestellten, verschiedenen isomeren Methylestern der n-Heptansulfonsäuren ergaben, daß sich deren Gemische auf gaschromatographischem Weg quantitativ erfassen lassen. Die Zuverlässigkeit dieses Analysenverfahrens sowohl in bezug auf die quantitative Veresterung eines n-Heptansulfonsäure-Gemisches mit Diazomethan als auch die gaschromatographische Trennung des Methylestergemisches zeigt die Tab. 1.

Tab. 1. Gaschromatographische Analyse eines n-Heptansulfonsäure-Testgemisches nach quantitativer Veresterung mit Diazomethan

	Einwaage Gew.-%	Gef. (als Methylester) Gew.-%
n-Heptan-sulfonsäure-(1)	6	5
- (2)	37	38
- (3)	38	38
- (4)	19	19

Wir behandelten das Rohprodukt der Sulfoxydation des n-Heptans mit einem dreibis vierfachen Überschuß an Diazomethan in ätherischer Lösung und erhielten quantitativ die Methylester der einzelnen n-Heptansulfonsäuren neben den Methylestern der n-Heptandisulfonsäuren und Dimethylsulfat aus der als Nebenprodukt der Sulfoxydation gebildeten Schwefelsäure.

Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie konnten das Dimethylsulfat und die n-Heptandisulfonsäure-dimethylester von dem Gemisch der n-Heptanmonosulfonsäure-methylester abgetrennt werden. Die Monoester wurden hierauf gaschromatographisch mit Hilfe einer Silikonfett-500-Kolonnen in ihrer Zusammensetzung bestimmt.

Die Tab. 2 zeigt die Zusammensetzung des n-Heptansulfonsäure-Gemisches aus der Sulfoxydation des n-Heptans.

Tab. 2. Zusammensetzung des n-Heptansulfonsäure-Gemisches aus der Sulfoxydation von n-Heptan (ermittelt durch Gaschromatographie der mit Diazomethan quantitativ veresterten Sulfonsäuren)

	Gef. (als Methylester) Gew.-%
n-Heptan-sulfonsäure-(1)	2
- (2)	42
- (3)	39
- (4)	18

Man erkennt eine etwas bevorzugte Substitution in der 2-Stellung. Überraschend gering ist hingegen die Reaktionsbereitschaft der prim. Wasserstoffatome der Methylgruppe. Wäre sie z. B. gleich wie bei der Chlorierung oder Sulfochlorierung, müßten sich 15% Heptan-sulfonsäure-(1) gebildet haben.

¹⁴⁾ Analyt. Chem. 32, 1388 [1960].

Die gaschromatographischen Analysen, an denen sich in dankenswerter Weise Herr cand. phys. W. MELTZOW beteiligte, wurden in der analytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. ELISABETH BENDEL ausgeführt.

Dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir für die Finanzierung dieser Arbeit.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE — FONDS DER CHEMIE — und besonders der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der isomeren n-Heptansulfonsäuren: 10 g (50 mMol) *Heptansulfochlorid* wurden mit 100 ccm absol. *Methanol* in einem mit Rückflußkühler versehenen 150-ccm-Zweihalskolben so lange unter Rückfluß erhitzt, bis in einer auf -70° gekühlten und mit dem Rückflußkühler verbundenen Vorlage kein Methylchlorid mehr kondensierte. Die Reaktion war nach etwa 36 Stdn. beendet. Das überschüssige *Methanol* wurde dann i. Vak. bei niedriger Temperatur (Badtemperatur nicht über 45°) abdestilliert. Die Analyse der Reaktionsprodukte (Säurezahl, Verseifungszahl) ergab, daß die Sulfonsäuren etwas Sulfonsäure-methylester enthielten, die aber nicht störten, da für die weiteren Untersuchungen ohnehin die Methylester benötigt wurden. Die n-Heptan-sulfonsäure-(1) enthielt 0.2%, die n-Heptan-sulfonsäure-(2) 2.0%, das 3-Isomere 3.4% und das 4-Isomere 5.3% Methylester, was bei der Einwaage zum n-Heptansulfonsäure-Testgemisch berücksichtigt wurde.

Darstellung der isomeren n-Heptansulfochloride: Die einzelnen *n-Heptansulfochloride* wurden aus den entsprechenden *n-Heptylchloriden* nach dem von E. CHERBULIEZ und G. SCHNAUDER¹⁵⁾ angegebenen und von R. B. SCOTT, J. B. GAYLE, M. S. HELLER und R. LUTZ¹⁶⁾ modifizierten Verfahren hergestellt. Die *n-Heptylchloride* konnten in praktisch isomerenfreier Form durch Umsetzen der entsprechenden *n-Heptanole* mit *Thionylchlorid* in Pyridin nach der Vorschrift von W. GERRARD¹⁷⁾ dargestellt werden. Die *n-Heptanole* wiederum wurden in üblicher Weise durch Reaktion eines *Alkylmagnesiumhalogenids* mit dem entsprechenden *Aldehyd* synthetisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Aus 1 Mol *Chlorheptan* und 1.1 g-Atom *Magnesium*-Spänen in 400 ccm absol. Diäthyläther wird die Grignard-Verbindung hergestellt. Die äther. Lösung des Grignard-Reagens wird unter trockenem Stickstoff vom gebildeten Schlamm und Magnesiumresten in einen 4-l-Vierhalskolben gehebert, der mit Rührwerk, Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Thermometer versehen ist. Nach Verdünnen mit weiteren ca. 1.5 l absol. Diäthyläthers wird durch das Gaseinleitungsrohr, das 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel endet, unter Rühren und Außenkühlung (*Methanol/Trockeneis* -20°) *Schwefeldioxid* auf die Oberfläche der Lösung geleitet. Die Innentemperatur soll dabei -5° nicht übersteigen.

Das Reaktionsgemisch erstarrt durch ausgeschiedenes Magnesiumsulfinat zu einer breiigen Masse, die sich vor allem gegen Ende der Reaktion kaum noch rühren läßt. Am Absinken der Innentemperatur ist das Ende der Reaktion zu erkennen. Das überschüssige Schwefeldioxid wird jetzt durch trockenem Stickstoff aus dem Reaktionskolben verdrängt. Nach Austausch des Gaseinleitungsrohres gegen ein längeres, bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reichendes Rohr wird unter starker Kühlung (außen -30°) und — soweit möglich — kräftigem Rühren trockenes *Chlor* eingeleitet. Die Temperatur soll dabei -5° nicht übersteigen. Direktes Licht

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 6, 249 [1923].

¹⁶⁾ J. org. Chemistry 20, 1165 [1955].

¹⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 99.

ist wegen der Gefahr einer Kettenchlorierung zu meiden. Grünfärbung des Reaktionsgemisches durch gelöstes, überschüssiges Chlor zeigt das Ende der Reaktion an. Es wird wieder mit Stickstoff gespült. Letzte Chlorreste werden mit Schwefeldioxid zerstört. Man gießt nun den Kolbeninhalt vorsichtig auf 0.5 kg Eis, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase noch 2 mal mit je 150 ccm Äther. Die vereinigten, organischen Lösungen werden über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne i. Vak. bei möglichst tiefer Temperatur vorsichtig destilliert. Wiederholte Destillation der Hauptfraktion ergibt die reinen *n*-Heptansulfochloride mit den in den Tab. 3 und 4 angegebenen Daten.

Tab. 3. Physikalische Daten der dargestellten *n*-Heptansulfochloride

Verbindung	Sdp. °/Torr		n_D^{25}	d_4^{20}
	Lit. 18)			
<i>n</i> -Heptan-sulfochlorid-(1)	86/0.8	87/0.8	1.4569	1.4568
- (2)	76/0.4	100/5.0	1.4601	1.4595
- (3)	83/0.5	—	1.4613	—
- (4)	56/0.05	91/2.0	1.4613	1.4618

Tab. 4. Elementaranalysen der *n*-Heptansulfochloride

Verbindung	C	H	S	Cl gesamt	Cl hydroly- sierbar
<i>n</i> -Heptan-sulfochlorid-(1)	42.2	7.66	16.2	18.0	17.6
- (2)	42.3	7.70	16.1	18.1	17.5
- (3)	42.3	7.60	15.9	18.1	18.0
- (4)	42.6	7.40	16.2	17.9	17.9
Berechnete Werte	42.31	7.61	16.14	17.84	17.84

*Quantitative Veresterung der n-Heptansulfonsäuren mit Diazomethan nach Kirkland*¹⁴⁾: Zu 500 ccm einer aus 10 g Nitrosomethylharnstoff in üblicher Weise bereiteten und mit 50 ccm Methanol versetzten äther. *Diazomethan*-Lösung wurde unter starker Kühlung eine Lösung von 5–7 g *Heptansulfonsäure* in absol. Diäthyläther so zugetropft, daß die Temperatur nicht über +5° anstieg. Nach Prüfung auf einen größeren *Diazomethan*-Überschuß durch Eintauchen eines mit einer Spur Eisessig angefeuchteten Glasstabes (N₂-Entwicklung) wurde das Gemisch über Nacht im Kühlschranks gelassen. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Polymethylens wurde der Überschuß an *Diazomethan*, Diäthyläther und Methanol im Stickstoffstrom bei stark vermindertem Druck abgegast und der Rückstand ohne weitere Aufarbeitung zur gaschromatographischen Untersuchung verwendet.

Die photochemische Sulfoxydation des n-Heptans wurde in einem 6 cm weiten und 35 cm langen Reaktionsrohr aus Quarz durchgeführt, das unten mit einem Auslauf mit Hahn versehen war. Oben war das Rohr mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den eine Kühlschlange, ein Eintauchthermometer, ein Gaseinleitungsrohr mit Fritte, ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr in das Reaktionsgefäß hineinführten.

Das Reaktionsrohr wurde mit 350 g (3.5 Mol) *n*-Heptan (lt. Gaschromatogramm an einer 10 m Resoflexkolonne bei 60° besser als 99.9% rein) gefüllt und bei einer Innentemperatur

¹⁸⁾ J. F. DOUGLAS und T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 [1938]; C. ZIEGLER und J. M. SPRAGUE, J. org. Chemistry 16, 621 [1951].

von 20° ein Schwefeldioxid-Sauerstoff-Gemisch (10 bzw. 5 l/Stde.) eingeleitet. Gleichzeitig wurde das Gefäß mit einer im Abstand von 20 cm angebrachten UV-Lampe (Typ Q 81*) der Quarzlampen GmbH, Hanau) bestrahlt. Aus der sich trübenden Lösung schied sich die spezifisch schwerere Sulfonsäure am Boden des Gefäßes ab und wurde von Zeit zu Zeit abgezogen. Im gleichen Maße wurde über den Tropftrichter frisches Heptan zudosiert. Die Reaktion lief, wenn sie einmal in Gang gekommen war, auch nach Entfernung der UV-Lampe autokatalytisch weiter. Aus dem Sulfoxydationsprodukt wurde gelöstes n-Heptan durch Erwärmen auf 50° i. Vak. der Wasserstrahlpumpe entfernt und das Roh-Sulfoxydat in äther. Lösung mit überschüssigem Diazomethan wie oben verestert.

Die präparativ-gaschromatographische Abtrennung der n-Heptansulfonsäure-methylester aus dem veresterten Rohprodukt der Sulfoxydation erfolgte unter folgenden Bedingungen: Gaschromatograph GC 2 der Firma Beckman GmbH, München, mit Präparativ-Zusatz; Kolonne: Silikonfett 500 auf C 22 Firebrick 42—60 mesh, Dimensionen: 3.00 m lang, Innendurchmesser 16 mm; Kolonnentemperatur 160°; Verdampfertemperatur 235°; Trägergas Wasserstoff.

Die gaschromatographische Trennung des n-Heptan-monosulfonsäure-methylester-Gemisches erfolgte unter folgenden Bedingungen: Gaschromatograph GC 2 der Firma Beckman GmbH, München; Kolonne: Silikonfett 500 auf C 22 Firebrick 42—60 mesh; Dimensionen: 3.65 m lang, 4.75 mm Innendurchmesser; Kolonnentemperatur 160°; Verdampfertemperatur 220°; Trägergas Wasserstoff; Strömungsgeschwindigkeit 75 ccm/Min.; Einspritzmenge 15 µl.

*) Strahlungsfluß 13.5 Watt (im Bereich 254—400 nm); Leistungsaufnahme 85 Watt.