

## FRITZ PÜSCHEL und CLAUS KAISER \*)

Über höhermolekulare aliphatische Sulfonsäuren, IV<sup>1)</sup>Sulfonierung unverzweigter  $\alpha$ -Olefine mit  $\text{SO}_3$ 

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

(Eingegangen am 1. August 1964)

Die Sulfonierung höhermolekularer, unverzweigter  $\alpha$ -Olefine mit  $\text{SO}_3$  führt zu einem komplexen Gemisch von Produkten, unter denen 1.3-Sultone und doppelbindungsisomerisierte Alkensäuren sichergestellt sind. Wahrscheinlich bilden sich auch 1.4-Sultone.

In den vorangegangenen Mitteilungen<sup>1-3)</sup> dieser Reihe wurde eine Anzahl von möglichen Reaktionsprodukten der Umsetzung von unverzweigten, höhermolekularen  $\alpha$ -Olefinen mit Schwefeltrioxyd beschrieben. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Sulfonierung derartiger Olefine der Kettenlängen  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$  und  $\text{C}_{16}$  sowie verwandter Substanzen durch in flüssigem Schwefeldioxyd oder in Halogenkohlenwasserstoffen gelöstes Schwefeltrioxyd. Da höhermolekulare  $\alpha$ -Olefine, die im technischen Bereich aus Crackprozessen oder neuerdings durch aluminiumorganische Synthese nach dem ZIEGLER-Verfahren zugänglich sind, ein wichtiges Rohmaterial zur Gewinnung von grenzflächenaktiven Stoffen darstellen, besitzt die Sulfonierungsreaktion auch technisches Interesse. Im Gegensatz zu der Umsetzung der  $\alpha$ -Olefine mit Schwefelsäure, die ein Gemisch stellungsisomerer sekundärer Alkylsulfate<sup>4)</sup> liefert, sind mit  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_3$ -Addukten ausschließlich Sulfonsäuren mit endständiger Sulfo-Gruppe zu erwarten<sup>5)</sup>. Für die Herstellung waschaktiver Substanzen kann dieser Unterschied insofern von Bedeutung sein, als Paraffinkettensalze mit endständiger hydrophiler Gruppe allgemein eine bessere Waschwirkung aufweisen als ihre Stellungsisomeren.

Die ältere wissenschaftliche Literatur enthält nur wenig über die Sulfonierung höhermolekularer  $\alpha$ -Olefine. R. LASARENKO<sup>6)</sup> erhielt aus Hexadecen-(1) und  $\text{SO}_3$  eine Hexadecensulfonsäure unbekannter Konstitution. SUTER und Mitarbb.<sup>5)</sup> untersuchten als erste eingehend den  $\text{SO}_3$ /Dioxan-Komplex als Sulfonierungsmittel. F. G. BORDWELL und M. L. PETERSON<sup>7)</sup> sowie F. G. BORDWELL und C. E. OSBORNE<sup>8)</sup> beobachteten später ebenfalls die Bildung ungesättigter Sulfonsäuren neben Hydroxysulfonaten am Beispiel des Hexens-(1). Auch mit dem  $\text{SO}_3$ /Thioxan-Komplex ist die Reaktion durchgeführt worden<sup>9)</sup>, während  $\text{SO}_3$ /Pyridin selbst bei  $150^\circ$  nur sehr langsam mit Olefinen reagiert<sup>10)</sup>. Neuerdings ist es durch Anwendung von

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

1) III. Mittell.: C. KAISER und F. PÜSCHEL, Chem. Ber. 97, 2926 [1964].

2) F. PÜSCHEL und C. KAISER, Chem. Ber. 97, 2917 [1964].

3) F. PÜSCHEL und C. KAISER, Chem. Ber. 97, 2903 [1964].

4) P. BAUMGARTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 977 [1942].

5) C. M. SUTER, P. B. EVANS und J. M. KIEFER, J. Amer. chem. Soc. 60, 538 [1938].

6) Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 125 [1874].

7) J. Amer. chem. Soc. 76, 3952 [1954].

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

9) P. NAWIASKY und G. E. SPRENGER, Amer. Pat. 2219748 [1939], C. 1941 I, 2179.

10) A. P. TERENTJEW und A. W. DOMBROWSKI, J. allg. Chem. [russ.] 19 (81), 1467 [1949], C. 1950 I, 1091.

Komplexverbindungen von  $\text{SO}_3$  mit Trialkylphosphaten gelungen, das Verhältnis von Hydroxy- zu ungesättigten Sulfonaten in den Reaktionsprodukten zu beeinflussen<sup>11)</sup>. Schließlich hat man noch gelöstes  $\text{SO}_3$  als Sulfonierungsmittel herangezogen und insbesondere flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel verwendet<sup>12, 13)</sup>.

Läßt man auf höhermolekulare normale  $\alpha$ -Olefine in einem genügend beständigen Lösungsmittel wie Äthylenchlorid, Methylenchlorid und besonders in flüssigem Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 unter Kühlung einwirken (Tab. 1, S. 739) und gießt nach Entfernen des Lösungsmittels die Reaktionsmischung in kaltes Wasser, so entsteht eine trübe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit farblose Substanzen feindispers abscheiden, die sich als Sultone erwiesen (s. Versuchsteil). Die Ausbeuten an kristallinen Sultonen (Tab. 2, S. 740) schwanken in Abhängigkeit von den Sulfonierungsbedingungen zwischen 4 und 16%. Die Mutterlaugen enthalten stets noch ölige, nicht kristallisierbare, neutrale Verbindungen, die zum größten Teil durch Kochen mit Wasser hydrolysiert und dadurch wasserlöslich werden. Diese Verbindungen müssen demnach ebenfalls als Sultone, wahrscheinlich anderer Konstitution, bzw. als Sultongemische angesprochen werden. Durch Titration der daraus durch Hydrolyse gebildeten Sulfonsäuren kann man ihre Menge ermitteln, die zwischen 8 und 25% liegt. Die Gesamtausbeute an Sultonen beträgt mit einiger Regelmäßigkeit 24–28 Mol-% (Tab. 1).

Teilweiser Ersatz von  $\text{SO}_2$  durch andere Lösungsmittel bei gleichzeitiger starker Temperatur-Erniedrigung wirkt sich in einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen kristallinem und öligem Sulton zu Gunsten des letzteren aus; gänzlicher Fortfall von  $\text{SO}_2$  bewirkt weiteren Rückgang der Ausbeute an kristallinem Sulton.

Als Hauptprodukte der Olefinsulfonierung bilden sich wasserlösliche Sulfonsäuren, auf deren Konstitution weiter unten eingegangen wird.

Die Sulfonierung der  $\alpha$ -Olefine verläuft unter den gewählten Bedingungen auch bei Anwendung eines nur geringen  $\text{SO}_3$ -Überschusses praktisch vollständig. Dies ist nicht der Fall, wenn Dodecen-(1) mit dem  $\text{SO}_3$ /Dioxan-Komplex sulfoniert wird; dabei bleiben ca. 10% des Olefins unsulfoniert. Es entsteht auch wesentlich weniger kristallines Sulton neben einer größeren Menge öligen Sultons (Tab. 1, Vers. 7).

Die isolierten kristallinen Sultone stimmen in allen Eigenschaften mit den von uns kürzlich<sup>1, 2)</sup> beschriebenen 1.3-Sultonen überein. Bei der Hydrolyse bilden sich neben Hydroxysulfonaten ungesättigte Sulfonate im gleichen Verhältnis wie aus den authentischen 1.3-Sultonen. Demnach ist die Bildung von 1.3-Sultonen durch Sulfonierung unverzweigter  $\alpha$ -Olefine sichergestellt.

Aus Undecen-(1)-säure-(11) und aus deren Methylester entstehen mit  $\text{SO}_3$  zu etwa 12% kristalline Sultone mit ähnlichen Eigenschaften, die aus Analogiegründen ebenfalls als  $\gamma$ -Sultone der 9-Hydroxy-11-sulfo-undecansäure-(1) bzw. ihres Methylesters aufzufassen sind.

Die Konstitution der öligen Sultone konnte noch nicht aufgeklärt werden. Wir vermuten, daß wir es hier mit Gemischen aus 1.3- und 1.4-Sultonen zu tun haben<sup>2)</sup>.

<sup>11)</sup> A. F. TURBAK und J. R. LIVINGSTON JR., *Ind. Engng. Chem., Product Res. and Development* **2**, 229 [1963].

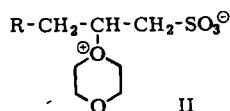
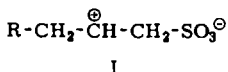
<sup>12)</sup> T. W. SAULS und W. H. C. RUEGGERBERG, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **33**, 383 [1956].

<sup>13)</sup> K. W. PUSITZKI, JA. T. EIDUS und A. JU. RABINOWITSCH, *J. angew. Chem. [russ.]* **32**, 1819 [1959], *C. A.* **53**, 23008f [1959].

Bei drei in unterschiedlicher Weise sulfonierten Proben von Dodecen-(1) wurden, nach Abtrennung der Sultone, in den wasserlöslichen, neutralisierten Sulfonaten die Menge der ungesättigten Anteile und die Lage der Doppelbindung bestimmt (Tab. 4, S. 741). Der Anteil des ungesättigten Sulfonats ist mit 52–55% in allen Fällen etwa gleich groß. Unterschiede zeigen sich dagegen hinsichtlich der Lage der Doppelbindungen. Stets liegt ein Gemisch stellungsisomerer Alkensäulfonate vor.

Während bei Verwendung von  $\text{SO}_3$ /Dioxan IR-spektroskopisch reichlich Hydroxysulfonat nachweisbar war, konnten auf diesem Wege bei der Sulfonierung mit  $\text{SO}_3$  in flüss.  $\text{SO}_2$  bzw. in Methylchlorid OH-Gruppen nicht sichtbar erkannt werden. Durch Acetylierung ließ sich aber auch in diesen Fällen die Anwesenheit von Hydroxysulfonaten wahrscheinlich machen. Sie dürften durch Hydrolyse eines Teils der Sultone entstanden sein. Präparativ ließen sich die Gemische der wasserlöslichen Sulfonierungsprodukte nicht auftrennen.

Nach den Ergebnissen von SUTER und Mitarbb.<sup>5)</sup> lagert sich die LEWIS-Säure  $\text{SO}_3$  mit der Elektronenlücke am S-Atom an das elektronenreichere C-Atom 1 des Olefins unter Bildung des Zwitter-Ions I an. Dieses sollte sich durch Protonen-Abspaltung



von den zu C-2 benachbarten Methylengruppen zur Alken-(1)- und Alken-(2)-sulfonsäure-(1) stabilisieren können. Während erstere nur in  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel in geringer Menge entsteht, dominiert stets die Alken-(2)-sulfonsäure.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch BORDWELL und Mitarbb.<sup>7,8)</sup> Die Bildung der Alkensäulfonsäuren mit weiter von der Sulfogruppe entfernten Doppelbindungen setzt Isomerisierung von I voraus, das sich dann auch zu 1.3- und 1.4-Sultonen stabilisieren kann. Das Ausmaß der Isomerisierung ist vom Lösungsmittel abhängig.

Unsere ursprüngliche Annahme, es könnte sich bei den kristallinen Sultonen um die von BORDWELL und PETERSON<sup>7)</sup> als hypothetische Primärprodukte der Olefin-Sulfonierung formulierten  $\beta$ -Sultone handeln, trifft nicht zu. Wir konnten auch durch Wasserabspaltung aus 2-Hydroxy-dodecan-sulfonsäure-(1) kein Sulton erhalten. Das von F. G. BORDWELL, M. L. PETERSON und C. F. RONDESTVEDT<sup>14)</sup> beschriebene  $\beta$ -Sulton aus Styrol dürfte nur deshalb entstehen, weil eine Isomerisierung des Zwitter-Ions in diesem Falle nicht möglich ist.

Das Auftreten (s. Versuchsteil S. 741) von 2-Hydroxy-dodecansulfonat-(1) bei Sulfonierung von Dodecen-(1) mit  $\text{SO}_3$ /Dioxan unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen (etwa äquimolare Mengen Olefin und Sulfonierungsmittel, letzteres zum Olefin zugefügt) wird durch die Annahme eines Anlagerungsproduktes<sup>7)</sup> (II) von Dioxan an das Zwitter-Ion I verständlich. Die Hydrolyse von II führt zum 2-Hydroxy-sulfonat.

Wir danken Herrn D. BLUMBERG für sorgfältige experimentelle Unterstützung.

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 3945 [1954].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmpp. sind unkorrigiert)

## 1. Ausgangssubstanzen

Die normalen  $\alpha$ -Olefine mit 11, 12 und 16 C-Atomen im Molekül waren durch thermische Spaltung der Stearinsäureester der entsprechenden, gaschromatographisch reinen primären n-Alkohole hergestellt; Mindestgehalt an  $\alpha$ -Olefin 98% (IR-spektrophotometrisch bestimmt).

*Undecen-(1)-säure-(11) und Undecen-(1)-säure-(11)-methylester:* Reine *Undecensäure* wurde nach der von C. KAISER<sup>15)</sup> angegebenen Methode dargestellt. Die Veresterung der Säure erfolgte durch Erhitzen mit *Methanol*, Toluol (als Schlepptomittel) und etwas *p*-Toluolsulfonsäure. Nach Waschen mit Hydrogencarbonatlösung wurde der Methylester zunächst über eine 25-cm-Füllkörperkolonne destilliert und sodann an einer 1-m-Füllkörperkolonne fraktioniert (Rücklaufverhältnis 1:5). Ausb. 79%. Sdp.<sub>10</sub> 123–124°;  $n_D^{20}$  1.4395.

Ber. VZ\*) 283 JZ\*\*) 128  
Gef. VZ 284 JZ 128

## 2. Sulfonierung der Olefine

Als Apparatur diente ein 500-ccm-Vierhals-Rundkolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und ummanteltem Tropftrichter. Durch den Mantel des Tropftrichters und durch den Rückflußkühler wurde nach Bedarf tiefgekühlter Alkohol gepumpt (Thermostat). Außenkühlung des Reaktionskolbens erfolgte ebenfalls mit tiefgekühltem Alkohol in einem flachen Dewar-Gefäß. Alle Öffnungen waren mit CaCl<sub>2</sub>-Röhrchen verschlossen.

Flüssiges Schwefeldioxyd wurde durch Kondensation aus der Bombe erzeugt. Das Schwefeltrioxyd destillierten wir aus 40 bis 60-proz. Oleum in eine absolut trockene Vorlage, in der es rasch gewogen und mit flüss. SO<sub>2</sub> verdünnt wurde. Aus der gewogenen Menge SO<sub>3</sub> errechnen sich die benötigten Mengen SO<sub>2</sub> und Olefin.

Die Olefine müssen frei von Peroxyden sein; autoxydierte Olefine reagieren teilweise mit SO<sub>2</sub> zu Polysulfonen<sup>16)</sup>, die sich als amorphe, farblose, später braun werdende Produkte abscheiden, die Sulfonate verunreinigen und die Ausb. schmälern.

Die höhermolekularen  $\alpha$ -Olefine lösen sich in flüss. SO<sub>2</sub> nur mangelhaft; Hexadecen-(1) erstarrt sogar teilweise beim Vermischen mit dem Lösungsmittel. Dem kann durch Zufügen kleiner Mengen von anderen, SO<sub>3</sub>-beständigen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Benzin) abgeholfen werden. Ohne diesen Zusatz finden die Umsetzungen anfangs in heterogener Mischung statt.

*Sulfonierung von Undecen-(1) (Vers. 1 in Tab. 1):* 50 g (325 mMol) *Undecen-(1)* wurden durch kräftiges Rühren in 100 ccm flüss. SO<sub>2</sub> dispergiert, und eine Lösung von 28.5 g (356 mMol) SO<sub>3</sub> in 160 ccm flüss. SO<sub>2</sub> wurde bei –10° innerhalb von 7 Min. zugetropft. Als ca. 1/3 des Sulfonierungsmittels eingetragen war, wurde die Lösung homogen und färbte sich bald orange. Nach weiteren 30 Min. Rühren ließ man durch Abstellen der Kühlung das SO<sub>2</sub> langsam verdampfen, erwärmte schließlich auf 25°, zog den Rest SO<sub>2</sub> i. Vak. ab oder leitete unter Rühren Luft über den Kolbeninhalt.

Das als Rückstand verbleibende dunkle, dickflüssige Öl wurde in 1 l kaltes Wasser eingerührt und die trübe Lösung bei –20° im Kühlschrank eingefroren. Nach Wiederauftauen ließ sich der feine, farblose Niederschlag auf einer Fritte absaugen und wurde nach Trocknen

\*) VZ = Verseifungszahl.

\*\*) JZ = Jodzahl (nach KAUFMANN).

15) J. prakt. Chem. [4] 15, 273 [1962].

16) F. J. GLAVIS, D. L. RYDEN und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. 59, 707 [1937].

i. Vak. über KOH aus Normalbenzin (60–80°) umkristallisiert. Das wäbr. Filtrat wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mit einer wäbr. Aufschlämmung von  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{BaCO}_3$  geschüttelt, dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der ölige Rückstand ebenfalls in Benzin gelöst. Aus beiden Benzin-Lösungen kristallisierten zusammen 11.5 g einer festen Substanz, die später als *Sulton* identifiziert wurde; Ausb. 15%. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. vom Benzin befreit, der ölige Rückstand in Wasser emulgiert, die schwach saure Mischung gegen Phenolphthalein neutral gestellt und dann einige Std. gekocht. Bei der anschließenden Titration verbrauchte die Hydrolyse-Lösung 72.6 ccm 0.5*n* KOH, entsprechend 36.3 mMol = 8.5 g (11%) *Undecansulton*.

Auf der Lösung befanden sich einige Öltröpfchen, die ausgeäthert wurden. Es waren 2 g (4%) des eingesetzten, teilweise polymerisierten Olefins (JZ 52, für Undecen ber. JZ 164). Die Sulfonierung war also annähernd vollständig verlaufen. Die wäbr. Lösung des Sulfonierungsgemisches wurde zur Entfernung von Rest- $\text{SO}_2$  eine Zeit lang gekocht und dann mit Natronlauge neutralisiert. Nach Eindampfen zur Trockne hinterblieben 36.5 g eines gelblichen, extrem wasserlöslichen Pulvers (S. 741).

Tab. 1. Sulfonierung der  $\alpha$ -Olefine

Vers.- Nr.	C- Zahl	Olefin		$\text{SO}_3$		Mol $\text{SO}_3$ / Mol Olefin	Temp.	Mol-%Sulton		
		g (mMol)	gelöst in (ccm)	g (mMol)	gelöst in (ccm)			krist.	ölig	samt
1	C <sub>11</sub>	50 (325)	SO <sub>2</sub> (100)	28.5 (356)	SO <sub>2</sub> (160)	1.10	-10°	15	11	26
2	C <sub>11</sub>	37 (240)	SO <sub>2</sub> (70)	21.0 (262)	SO <sub>2</sub> (120)	1.10	-10°	16	11	27
3	C <sub>11</sub>	43 (280)	Äthylen- chlorid (90)	24.5 (327)	SO <sub>2</sub> (140)	1.17	-40°	7	14	21
4	C <sub>11</sub>	49 (318)	Benzin (150)	28.0 (350)	SO <sub>2</sub> (100)	1.10	-60°	7	19	26
5	C <sub>12</sub>	47 (280)	SO <sub>2</sub> (80)	24.6 (307)	SO <sub>2</sub> (140)	1.10	-10°	16	8	24
6	C <sub>12</sub>	41 (244)	Methylen- chlorid (70)	19.9 (249)	Methylen- chlorid (140)	1.02	-60°	4	25	29
7	C <sub>12</sub>	32 (191)	Äthylen- chlorid (70)	15.8 *) (197)	Äthylen- chlorid (100)	1.03	-10°	1	12	13
8	C <sub>16</sub>	71 (316)	SO <sub>2</sub> (100)	28.0 (350)	SO <sub>2</sub> (160)	1.25	-10°	13	—	—

\*) Und 17.3g Dioxan.

Tab. 1 enthält eine Auswahl der Versuchsergebnisse. In Vers. 7 wurde der  $\text{SO}_3$ -Dioxan-Komplex durch vorsichtiges Zusammenbringen der Lösungen von  $\text{SO}_3$  und von Dioxan in je 50 ccm Äthylenchlorid unter Kühlen erzeugt und als Suspension zur Dodecen-Lösung getropft. Hierbei betrug der nach Hydrolyse der Sultone übrig bleibende ölige Anteil (unsulfoniertes Olefin) 10% vom Einsatz.

Die Sulfonierungsbedingungen für Undecen-(1)-säure-(11) und ihren Methylester waren die gleichen wie bei Vers. 1. Abwesenheit von Peroxyden ist hier besonders wichtig. Aus beiden Reaktionsgemischen wurden je ca. 12% an kristallinem Sulton erhalten. Die öligen Sultone und die wasserlöslichen Sulfonierungsprodukte wurden nicht näher untersucht.

## 3. Untersuchung der kristallinen Sultone

Die aus den  $\alpha$ -Olefinen erhaltenen kristallinen wasserunlöslichen Substanzen lösen sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln mit neutraler Reaktion und werden am besten aus Benzol (60–80°) umkristallisiert. Sie entfärben weder  $\text{KMnO}_4$  in Aceton noch Brom in  $\text{CCl}_4$ , enthalten also keine olefinischen Doppelbindungen. Beim Veraschen verbrennen sie rückstandslos. Durch Erwärmen mit verd. Alkalilösung oder durch Kochen mit Wasser gehen sie allmählich unter Schaumbildung in Lösung. Dabei wird eine starke Säure gebildet, die durch Titration mit 0.1 *n* NaOH bestimmt und als Ester-Zahl (EZ) berechnet wird<sup>2)</sup>. Die in Tab. 2 zusammengestellten Werte für Analyse, Mol.-Gew. und EZ sprechen für Sultone.

Tab. 2. Kristalline 1.3-Sultone aus  $\alpha$ -Olefinen

Sulton aus	Summenformel Schmp.	Analyse				
		C	H	S	EZ	MG *)
Undecen-(1)	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ 45–46°	Ber. 56.37	9.46	13.68	239	234.4
		Gef. 56.57	9.20	13.41	240	242
Dodecen-(1)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ 51–52°	Ber. 58.03	9.74	12.91	226	248.4
		Gef. 58.25	9.62	12.96	226	256
Hexadecen-(1)	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$ 70–71°	Ber. 63.11	10.60	10.51	184	304.5
		Gef. 63.61	10.38	10.08	201	290

\*) Mol.-Gew. ebullioskop. in Benzol.

Die Schmp. sind die gleichen, die wir kürzlich für die Sultone der 3-Hydroxy-alkan-sulfonsäuren-(1) gefunden hatten<sup>2)</sup>. Misch-Schmp. mit authent. 1.3-Sultonen zeigen keine Depression. Vollkommene Übereinstimmung besteht auch hinsichtlich der IR-Spektren der Sultone aus der Olefin-Sulfonierung einerseits und der authent. 1.3-Sultone andererseits.

Bei der Hydrolyse verhielten sich die Verbindungen genau wie die 1.3-Sultone<sup>1)</sup>; die wäbr. Hydrolyse-Lösungen verbrauchten viel Permanganat und Bromwasser; mit letzterem bildete sich ebenfalls eine Trübung durch Bromsultone. Der Anteil der durch Hydrolyse entstandenen ungesättigten Sulfonsäuren wurde durch Titration mit Bromid/Bromat-Lösung zu 31 bis 34 Mol-% bestimmt. Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung wurden die Hydrolyse-Lösungen mit Perjodat/Permanganat-Reagens behandelt. Die Spaltsäuren fielen im gleichen Verhältnis an wie bei den früher untersuchten 1.3-Sultonen.

Tab. 3. Kristalline 1.3-Sultone aus Undecen-(1)-säure-(11) und Undecen-(1)-säure-(11)-methylester

Sulton aus	Summenformel Schmp.	Analyse						
		C	H	S	SZ	EZ	VZ	MG *)
Undecensäure	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ 90–91°	Ber. 49.98	7.63	12.13	212.5	212.5	425	264.3
		Gef. 50.14	7.43	12.08	214	211	425	252
Undecensäure-methylester	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ 44–45°	Ber. 51.76	7.97	11.52	—	405	405	278.4
		Gef. 51.52	8.04	11.42	—	406	406	268

\*) Mol.-Gew. ebullioskop. in Benzol.

Die Schmp. und analytischen Befunde für die aus Undecensäure und Undecensäure-methylester durch Sulfonierung entstandenen kristallinen Sultone enthält Tab. 3. Das Sulton

aus Undecensäure läßt sich am besten aus einem 1 : 1-Gemisch von Normalbenzin und Benzol umkristallisieren. Dieses Sulton bildet mit kalter verd. Natronlauge eine stark schäumende Lösung, aus der es sich bei alsbaldigem Ansäuern unverändert wieder abscheidet. Die Carboxylgruppe ist glatt titrierbar. Durch Hydrolyse entsteht eine zweibasische Säure bzw. ein Gemisch zweibasischer Säuren von teilweise ungesättigter Natur, erkennbar am Verbrauch von Brom bzw. Permanganat durch die Hydrolyse-Lösungen. Das gleiche Verhalten bei der Hydrolyse zeigte das Sulton aus Undecensäure-methylester.

#### 4. Untersuchung der wasserlöslichen Reaktionsprodukte

Die, wie unter 2. (S. 739) beschrieben, gesammelten Eindampfrückstände der wasserlöslichen Sulfonate (Natriumsalze) erwiesen sich als stark ungesättigt. Die aus den Verss. 5, 6 und 7 (Tab. 1) hervorgegangenen Sulfonate wurden IR-spektroskopisch untersucht. Alle Präparate enthalten reichlich nichtendständige, olefinische Doppelbindungen, aber Hydroxybanden zeigten sich nur bei dem Sulfonat aus Vers. 7 (Sulfonierung mit  $\text{SO}_3/\text{Dioxan}$ ) einwandfrei. Bei der Acetylierung wurde jedoch von allen 3 Sulfonat-Gemischen Acetanhydrid verbraucht. Ferner wurde der ungesättigte Anteil in diesen Sulfonaten durch Bromid/Bromat-Titration und die Lage der Doppelbindungen durch oxydative Spaltung mit Perjodat/Permanganat-Reagens und gaschromatographische Untersuchung der Spaltprodukte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Wasserlösliche Sulfonierungsprodukte

Sulfonierung von Dodecen-(1) mit	% 2-Hydroxy-sulfonat-(1)	% ungesätt. Sulfonat-(1)	Prozentuale Zusammensetzung der Dodecensulfonsäuren-(1)
$\text{SO}_3$ in flüss. $\text{SO}_2$	—	55	11 $\Delta^{1,2}$
			40 $\Delta^{2,3}$
			30 $\Delta^{3,4}$
			10 $\Delta^{4,5}$
			4 $\Delta^{5,6}$
			1 $\Delta^{6,7}$
$\text{SO}_3$ in Methylenechlorid	—	53	81 $\Delta^{2,3}$
			12 $\Delta^{3,4}$
			5 $\Delta^{4,5}$
			2 $\Delta^{5,6}$
$\text{SO}_3/\text{Dioxan}$ in Äthylenchlorid	15	52	87 $\Delta^{2,3}$
			9 $\Delta^{3,4}$
			3 $\Delta^{4,5}$
			1 $\Delta^{5,6}$

Aus dem Sulfonat-Gemisch von Vers. 7 wurden durch Umkristallisieren aus wenig Wasser 15% [bez. auf eingesetztes Dodecen-(1)] in kaltem Wasser wenig lösliches Natrium-2-hydroxy-dodecan-sulfonat-(1) erhalten und durch Analyse sowie Misch-Schmpp. von Derivaten identifiziert.

#### *Natrium-2-hydroxy-dodecan-sulfonat-(1)*<sup>3)</sup>

$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$  (288.4) Ber. C 49.97 H 8.74 Na 7.98 S 11.12  
Gef. C 50.25 H 9.03 Na 8.14 S 11.01

*S-Benzyl-isothiuroniumsalz*: Glänzende Plättchen, Schmp. 95–96°; Misch-Schmp. mit einem authent. Salz<sup>3)</sup> ohne Depression.

$C_8H_{11}N_2S]C_{12}H_{25}O_4S$  (432.6) Ber. C 55.52 H 8.39 N 6.48 S 14.82  
Gef. C 55.82 H 8.66 N 6.72 S 14.71

*S-[p-Brom-benzyl]-isothiuroniumsalz*: Glänzende Plättchen, Schmp. 181–182°; Misch-Schmp. mit authent. Salz<sup>3)</sup> ohne Depression.

$C_8H_{10}BrN_2S]C_{12}H_{25}O_4S$  (511.5) Ber. C 46.96 H 6.90 Br 15.62 N 5.48 S 12.53  
Gef. C 47.23 H 6.99 Br 15.41 N 5.21 S 12.32

Aus den Sulfonaten aller anderen Versuche konnten keine reinen, kristallisierten Natriumsalze erhalten werden. Zahlreiche Versuche zur Trennung der Gemischkomponenten als Erdalkali-, Blei-, *p*-Toluidin-, Benzidin- oder *S*-Benzyl-isothiuroniumsalze blieben erfolglos.