

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und AXEL COMMICHAU¹⁾

Über die gemeinsame Einwirkung von Schwefeldioxid und Sauerstoff
auf gesättigte Kohlenwasserstoffe, III^{2,3)}

Über die Isomerenverteilung bei der photochemischen Sulfoxy- dation niedermolekularer geradkettiger und verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 26. Januar 1965)

Durch photochemische Sulfoxydation von geradkettigen und verzweigten niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen mit 3 bis 6 C-Atomen wurde die relative Reaktionsgeschwindigkeit von primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatomen ermittelt. Dabei ergab sich bei +17° ein Verhältnis der relativen Reaktivitäten der einzelnen Wasserstoffatom-Typen von

$$H_{\text{prim.}} : H_{\text{sek.}} : H_{\text{tert.}} = 1 : 30 : 130$$

Ferner konnte gezeigt werden, daß die Isomerenbildung in überraschend starkem Ausmaß von den angewandten Reaktionsbedingungen abhängig ist.

Bei der vor kurzem durchgeführten Untersuchung über die Sulfoxydation des n-Heptans³⁾ konnten wir zeigen, daß eine statistische Verteilung der Sulfogruppe über alle sekundären Methylengruppen des Kohlenwasserstoffs stattfindet. Damit konnten die Angaben von TOPTSCHJEW und Mitarbb.⁴⁾ richtiggestellt werden, die über eine ausschließliche Bildung von Heptan-sulfonsäure-(2) bei der gleichen Reaktion berichtet hatten.

Bei der quantitativen Untersuchung des entstehenden Heptansulfonsäuregemisches zeigte es sich, daß die primäre Heptan-sulfonsäure-(1) in wesentlich geringerer Menge entstand, als man aus dem Verhältnis der relativen Reaktivitäten von primärem zu sekundärem Wasserstoffatom von ungefähr 1 : 3.3 errechnen konnte. Dieses Verhältnis stellt sich sowohl bei der Chlorierung⁵⁾ als auch bei der Sulfochlorierung⁶⁾, der Nitrierung⁷⁾ oder der Chlorphosphonylierung⁸⁾ der n-Paraffine immer ein.

Im Falle der Sulfoxydation fanden wir aber, daß das sekundäre Wasserstoffatom einer Methylengruppe etwa 30mal häufiger substituiert wird als das primäre einer Methylgruppe. Um diese von den bisher ermittelten Regelmäßigkeiten abweichende

1) A. COMMICHAU, Teil der Diplomarb., Techn. Hochschule Aachen 1963.

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

3) II. Mittel.: F. ASINGER, B. FELL und S. POTTKÄMPER, Chem. Ber. **97**, 3092 [1964].

4) A. W. TOPTSCHJEW, G. M. ZIGURO und G. W. GRJASNOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **113**, 1302 [1957], C. **1959**, 1458.

5) F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

6) F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 191 [1944].

7) H. B. HASS, E. T. MCBEE und P. WEBER, Ind. Engng. Chem. **33**, 1138 [1941]; F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 73 [1944].

8) G. GEISELER, F. ASINGER und M. FEDTKE, Chem. Ber. **93**, 765 [1960].

Besonderheit näher zu studieren, wurden zuerst die niederen, unter Normalbedingungen gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe Propan, Butan und Isobutan in die Sulfoxydationsreaktion eingesetzt. Da diese gegenüber den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen prozentual mehr primäre Wasserstoffatome besitzen, sollte durch den relativ größeren Gehalt an endständigem Substitutionsprodukt im Reaktionsgemisch eine genauere Bestimmung der relativen Reaktivitäten der einzelnen Wasserstoffatome möglich sein.

Die Substitutionsverhältnisse bei diesen Kohlenwasserstoffen waren von uns bisher durch das Fehlen einer sicheren und einfachen Analysenmethode für die niedermolekularen isomeren Alkansulfonsäuren noch nicht untersucht worden.

Durch Verestern mit Diazomethan nach J. J. KIRKLAND⁹⁾ lassen sich neuerdings Sulfonsäuren jedoch leicht und quantitativ in die entsprechenden Methylester überführen, die gaschromatographisch glatt analysiert werden können. Anhand von Testgemischen der präparativ hergestellten reinen und isomerenfreien niedermolekularen aliphatischen Sulfonsäure-methylester konnte gezeigt werden, daß sich diese ohne Schwierigkeiten quantitativ gaschromatographisch analysieren lassen¹⁰⁾.

Die Sulfoxydation erfolgte am zweckmäßigsten durch Einleiten der Reaktionspartner im gewünschten Mengenverhältnis in Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von ultraviolettem Licht als Initiator. Die später untersuchten niedermolekularen, unter Normalbedingungen flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffe Pentan, 2,2-Dimethylbutan und 2,3-Dimethylbutan wurden ohne Lösungsmittel sulfoxydiert. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Sulfoxydation der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Tab. 1. Sulfoxydation von Propan, Butan und Isobutan.
Reaktionsbedingungen: 20 l Kohlenwasserstoff, 10 l SO₂, 5 l O₂/Stde.,
Temperatur 17°; Lösungsmittel CCl₄; UV-Lampe 700 W

Sulfoxydierter Kohlen- wasserstoff	Alkansulfonsäuren (Gew.-%)			relative Reaktivität H _{prim.} : H _{sek.} : H _{tert.}
	prim.	sek.	tert.	
Propan	13.0	87.0	—	1 : 20
Butan	4.7	95.3	—	1 : 30
Isobutan	6.3	—	93.7	1 : 130

Auffallend ist die bevorzugte Bildung der tertiären Sulfonsäure bei der Sulfoxydation des Isobutans. Im Gegensatz hierzu wird bei der Sulfochlorierung dieses Kohlenwasserstoffs sowie anderer verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe das tertiäre Sulfochlorid überhaupt nicht gebildet¹¹⁾, obwohl bei beiden Reaktionen der einleitende Radikalschritt nach den bisherigen Vorstellungen gleich ist.

Die Ergebnisse der in Tab. 1 aufgeführten Versuche lassen bei den niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen eine Abhängigkeit der relativen Reaktivitäten

⁹⁾ Analytic. Chem. **32**, 1388 [1960].

¹⁰⁾ E. BENDEL, B. FELL, A. COMMICHAU, H. HÜBNER und W. MELTZOW, J. Chromatogr. [Amsterdam], im Druck.

¹¹⁾ F. ASINGER und F. EBENEDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 344 [1942]; F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. **91**, 2130 [1958]; R. B. SCOTT und M. S. HELLER, J. org. Chemistry **20**, 1159 [1955].

der verschiedenen Wasserstoffatome von der Kettenlänge des Alkans vermuten. Tatsächlich zeigt sich dies abermals bei der Sulfoxydation des Pentans (vgl. Tab. 2). Ein solcher Effekt bei grundsätzlich gleichen Kohlenwasserstofftypen ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Vor einiger Zeit berichteten J. F. BLACK und E. F. BAXTER¹²⁾, daß verzweigte Paraffinkohlenwasserstoffe wie 2,3-Dimethyl-butan und 2,2-Dimethyl-butan bei der Initiierung der Reaktion durch γ -Strahlen aus einer ⁶⁰Co-Quelle nicht sulfoxydiert werden und daß 2,3-Dimethyl-butan sogar die Sulfoxydation eines n-Alkans zu inhibieren vermag. Sie folgerten aus diesen Ergebnissen, daß tertiäre Wasserstoffatome die Sulfoxydation inhibieren und primäre Wasserstoffatome nicht angegriffen werden.

Wie auf Grund der Ergebnisse beim Isobutan zu erwarten war, stellten wir dagegen fest, daß bei der durch UV-Licht initiierten Reaktion diese Isoalkane ebenso wie die geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe in vergleichbaren Ausbeuten der Sulfoxydation zugänglich sind (Tab. 2).

Tab. 2. Sulfoxydation von Pentan, 2,3-Dimethyl-butan und 2,2-Dimethyl-butan^{*)}.
Reaktionsbedingungen: 10 l SO₂, 5 l O₂/Stde.; Temperatur 17°; UV-Lampe 700 W

Sulfoxydierter Kohlenwasserstoff	Ausbeute (g/Stde.)	Alkansulfonsäuren (Gew.-%)				Relative Reaktivität	
		prim.	sek.-(2)	sek.-(3)	tert.	H _{prim.} : H _{sek.} : H _{tert.}	
Pentan	19	2.5	66.0	31.5	—	1 : 39	
2,3-Dimethyl-butan	11	5.7	—	—	94.3	1 : 100	
2,2-Dimethyl-butan	8	17.9**)	—	82.1	—	1 : 28	

^{*)} Bezüglich der gaschromatographischen Analyse vgl. l. c.¹⁰⁾.

^{**)} 12.1% 2,2-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(1) + 5.8% 2,2-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(4). Die kapillargaschromatographisch erhaltenen Werte sind unkorrigiert.

Zu den Resultaten der Tab. 2 muß bemerkt werden, daß sich vor allem bei der Bestimmung der überwiegend vorhandenen tertiären Sulfonsäure schon kleine Fehler stark auf das Verhältnis der relativen Reaktivitäten der Wasserstoffatome auswirken. Es konnte jedoch auch hier wiederum die außerordentlich bevorzugte Substitution des tertiären Wasserstoffatoms bei der Sulfoxydation bewiesen werden.

Die unterschiedlichen Ergebnisse von BLACK und BAXTER¹²⁾ und uns sind möglicherweise auf die Wirkung der γ -Strahlen zurückzuführen. Wir werden demnächst diese Frage durch Verwendung von γ -Strahlen aus einer 5000-Curie-⁶⁰Co-Quelle bei der Sulfoxydation der verschiedenen Kohlenwasserstoffe untersuchen.

Weitergehende Untersuchungen bei der Sulfoxydation der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe haben ergeben, daß die relativen Reaktivitäten der Wasserstoffatome und somit die Verteilung der isomeren Sulfonsäuren bei sonst gleichen Bedingungen vom Lösungsmittel und bei Anwendung des gleichen Lösungsmittels außerordentlich stark von der Temperatur¹³⁾ abhängig sind, wie die Tab. 3 und 4 am Beispiel des Propane und der Chlormethane zeigen.

¹²⁾ Proc. second U. N. inter. Conf. peaceful Uses atomic Energy, Geneva 1958 29, 162, C. A. 54, 22324 [1960]; Oil Gas J. 56 (Nr. 37 vom 15. Sept.), 115 [1958].

¹³⁾ Bei der photochemischen Chlorierung von Butan mit gasförmigem Chlor in Nitromethan als Lösungsmittel verschiebt sich das Verhältnis der relativen Reaktivitäten H_{prim.} : H_{sek.} im Temperaturbereich von 0 bis 68° nur von 1 : 3.1 auf 1 : 2.7; vgl. z. B. C. WALLING und M. F. MAYAHI, J. Amer. chem. Soc. 81, 1485 [1959].

Tab. 3. Sulfoxydation von Propan in Polychlormethanen.
Reaktionsbedingungen: 20 / Propan, 10 / SO₂, 5 / O₂/Stde.; Temperatur 17°;
UV-Lampe 700 W

Lösungsmittel	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂
relative Reaktivität H _{prim.} : H _{sek.}	1 : 20	1 : 12	1 : 10

Tab. 4. Sulfoxydation von Propan in Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen.
Reaktionsbedingungen: 20 / Propan, 10 / SO₂, 5 / O₂/Stde.; UV-Lampe 700 W

Temperatur °C	17	25	40	55	67
relative Reaktivität H _{prim.} : H _{sek.}	1 : 20	1 : 18	1 : 15	1 : 8	1 : 2

Diese bis jetzt bei keiner Substitutionsreaktion der Paraffine beobachtete starke Abhängigkeit der Isomerenbildung von den Reaktionsbedingungen wird weiterverfolgt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Photochemische Sulfoxydation: Die Durchführung der Versuche erfolgte in einem Quarzrohr (4 × 50 cm), welches mit einem innenliegenden Schlangenkühler, Gaseinleitungsrohr mit Fritte und Thermometer versehen war. Bei der Sulfoxydation der niedermolekularen gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurde das Reaktionsgefäß mit 500 ccm Lösungsmittel gefüllt und das Reaktionsgemisch im angegebenen Mengenverhältnis mit der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit eingeleitet. Bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen wurde kein Lösungsmittel verwendet, Verdampfungsverluste wurden laufend ersetzt. Die Gase wurden über geeichte Rotameter dosiert und mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Für den Kohlenwasserstoff wurde statt Schwefelsäure 20-proz. Oleum verwendet, um alle olefinischen Verunreinigungen, die starke Inhibitoren der Sulfoxydation sind, zu entfernen. Das vom Kohlenwasserstoff mitgenommene SO₃ wurde durch alkalische Adsorption aus dem Gasstrom beseitigt.

Das Reaktionsgemisch wurde nach mehrstündiger Reaktionszeit i. Vak. der Wasserstrahlpumpe vom Lösungsmittel, nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff und gelöstem Schwefeldioxid befreit und anschließend verestert.

Die *Umsetzung der Sulfonsäuren mit Diazomethan* zu den Methylestern erfolgte nach einer Vorschrift von KIRKLAND⁹⁾. 1 g des meist dunkel gefärbten Sulfoxydationsproduktes wird in 2 g Methanol und 5 g Äther gelöst und zu einer aus 4 g Nitrosomethylharnstoff bereiteten Diazomethan-Lösung in Äther bei -20° gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und mehrstündigem Stehenlassen wird vom ausgeschiedenen Polymethylen abfiltriert, Äther und überschüssiges Diazomethan abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch analysiert¹⁰⁾.

n-Alkylsulfonsäure-methylester: Die Darstellung der als Eichsubstanzen für die Gaschromatographie benötigten reinen isomerenfreien n-Alkylsulfonsäure-methylester erfolgte mit Ausnahme der tertiären Ester durch Umsetzung der entsprechenden Sulfochloride mit Natriummethylat in Methanol.

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer wird bei -15° zu einer Lösung von 1 Mol *Alkylsulfochlorid* in 250 ccm absol. Methanol langsam eine konz. methanol. Lösung von genau 1 Mol *Natriummethylat* gegeben. Der Endpunkt der Reaktion wird an der Rotfärbung von Phenolphthaleinpapier festgestellt. Dann werden 250 ccm Benzol zugefügt, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abzentrifugiert und nach Abdekantieren der

Salzrückstand in wenig Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wird mehrmals mit Benzol extrahiert. Die Extrakte werden mit der methanol. Esterlösung vereinigt. Nach Rektifikation über eine 60 cm lange verspiegelte Vakuummantelkolonne (\varnothing 30 mm) mit Glaswendelfüllkörpern (\varnothing 3 mm) werden die Ester mit den in Tab. 5 angegebenen Werten erhalten. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 80% d. Th.

Tertiäre Sulfonsäure-methylester des Isobutans und des 2.3-Dimethyl-butans: Tert.-Butylmercaptan (Fluka AG.) stand käuflich zur Verfügung, 2-Mercapto-2.3-dimethyl-butan konnte in Anlehnung an Literaturvorschriften¹⁴⁾ aus dem tertiären Chlorid über das Isothiuroniumsalz in schlechter Ausbeute hergestellt werden.

Die Mercaptane wurden ohne weitere Reinigung mit Perhydrol zu den tertiären Sulfonsäuren oxydiert¹⁵⁾.

Zu einer Lösung von 50 mMol der tertiären *Sulfonsäure* in 80 ccm Äther und 20 ccm Methanol wird langsam bei 0° eine aus 15.5 g (150 mMol) Nitrosomethylharnstoff bereitete äther. *Diazomethan*-Lösung zugetropft. Nach mehrstündigem Aufbewahren werden die Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert und der Ester im Ölpumpen-Vakuum über eine kurze Kolonne mit Glaswendel-Füllung rektifiziert. Physikalische Daten vgl. Tab. 5.

Tab. 5. Physikalische Daten und Elementaranalysen der Alkansulfonsäure-methylester

-methylester	Sdp. [°C/Torr]	n_D^{20}	d_4^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H S
Propan-sulfonsäure-(1)-	68.0/2.2	1.4257	1.1663	C ₄ H ₁₀ O ₂ S (122.2)	Ber. 34.76 7.29 23.21 Gef. 35.1 7.31 23.1
Propan-sulfonsäure-(2)-	65.3/3.7	1.4239	1.1581		Gef. 34.8 7.28 23.1
Butan-sulfonsäure-(1)-	62.0/0.7	1.4303	1.1264	C ₅ H ₁₂ O ₂ S (136.2)	Ber. 39.45 7.95 21.07 Gef. 39.4 7.92 21.1
Butan-sulfonsäure-(2)-	71.3/2.6	1.4313	1.1270		Gef. 39.3 7.86 21.1
Pentan-sulfonsäure-(1)-	96.4/2.2	1.4339	1.0871	C ₆ H ₁₄ O ₂ S (150.2)	Ber. 43.35 8.49 19.29 Gef. 43.3 8.60 19.5
Pentan-sulfonsäure-(2)-	98.0/5.2	1.4349	1.1000		Gef. 43.4 8.50 19.6
Pentan-sulfonsäure-(3)-	78.8/2.5	1.4382	1.1094		Gef. 43.6 8.40 19.4
2-Methyl-propan-sulfonsäure-(1)-	73.2/2.6	1.4290	1.1178	C ₅ H ₁₂ O ₂ S (136.2)	Ber. 39.45 7.95 21.07 Gef. 39.8 7.50 20.8
2-Methyl-propan-sulfonsäure-(2)-	56.0/3.0	1.4287	1.1230		Gef. 39.7 7.69 21.0
2.3-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(1)-	77/0.5	—	—	C ₇ H ₁₆ O ₂ S (164.3)	Ber. 46.63 8.96 17.79 Gef. 45.7 8.6 15.2
2.3-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(2)-	52/0.4	—	—		Gef. 44.0 6.9 17.3

Die Sulfonsäureester des 2.2-Dimethyl-butans wurden noch nicht präparativ rein dargestellt. Das Gaschromatogramm des veresterten Reaktionsproduktes der Sulfoxydation von 2.2-Dimethyl-butan zeigte drei Peaks. Der größte, 82.1% der Gesamtmenge betragende Peak wurde dem sekundären 2.2-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(3)-methylester, der zweite Peak (12.8% der Gesamtmenge) dem primären 2.2-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(1)-methylester zugeordnet. Der kleinste Peak schließlich (5.8% der Gesamtmenge) wurde als 2.2-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(4)-methylester angesehen, da zur Bildung dieser Sulfonsäure nur drei primäre H-Atome, verglichen mit neun im Falle der 2.2-Dimethyl-butan-sulfonsäure-(1), zur Verfügung stehen.

¹⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band IX, S. 14, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955; Qualitative Organic Chemistry (A. I. VOGEL), 3. Aufl., S. 497, Longmans Verlag, London 1957.

¹⁵⁾ H. J. BACKER und P. L. STEDEHOUDER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 437 [1933].