

Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Uwe Guhr¹⁾

Zur Frage der Isomerenbildung bei der Sulfatierung stellungs- und konfigurationsisomerer höhermolekularer n-Olefine

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. Juli 1966)



Die stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene wurden mit konz. Schwefelsäure sulfatiert und die Isomerenverteilung sowohl in den sich bildenden Alkylsulfaten als auch in dem nicht umgesetzten Olefin bestimmt. Läßt man das Olefin mit einem Unterschub oder höchstens mit der äquimolaren Menge an Schwefelsäure so reagieren, daß die Schwefelsäure dem Olefin zugefügt wird, bilden sich vornehmlich die aufgrund der Doppelbindungs-lage im eingesetzten Olefin zu erwartenden Alkylsulfat-Isomeren. Wird hingegen das Olefin der Säure zugefügt bzw. ist diese am Ende im Überschub vorhanden, so bildet sich unabhängig von der Doppelbindungs-lage und der Konfiguration des Ausgangs-olefins stets das gleiche Isomeren-gemisch sekundärer Alkylsulfate. Das Ausmaß der Bindungs-isomerisierung im nicht umgesetzten Olefin entspricht etwa der Isomerenverteilung im Sulfat-estergemisch.



Bei der Reaktion eines Olefins mit Schwefelsäure werden im allgemeinen nicht nur die Monoalkylsulfate, in denen die Stellung der Sulfat-esterguppe durch die Lage der Doppelbindung im Ausgangs-olefin festgelegt ist, sondern auch stellungs-isomere sekundäre n-Alkylsulfate gebildet. Daneben entstehen durch Addition der Monoalkylschwefelsäuren an ein zweites Olefinmolekül auch Dialkylsulfate; weiterhin können, bei sachgemäßer Ausführung der Reaktion allerdings nur in geringem Ausmaße, Oxydations- und Polymerisationsprodukte gebildet werden^{2,3)}.

Die Sulfatierung der Olefine spielt technisch eine bedeutende Rolle. Bei geeigneter Länge der Kohlenwasserstoffkette besitzen die Alkalisalze der Monoalkylsulfate kapillaraktive Eigenschaften und finden als wertvolle Wasch- und Textilhilfsmittel Verwendung (z. B. Teepol der Firma Shell)^{2,4)}.

Kooijmann³⁾ untersuchte systematisch die Bildung von Mono- und Dialkylsulfat, SO₂ und Polymerprodukten bei der Addition von Schwefelsäure verschiedener Konzentration an n-Dodecen-(1) und n-Hexadecen-(1) bei 20°, wechselnden Molverhältnissen Säure:Olefin und unterschiedlichen Reaktionszeiten. Baumgarten^{5,6)} fand erstmals die Isomerenbildung bei der Sulfatierung. Er tropfte 100-proz. Schwefelsäure bei 0° in Dodecen-(1) unter Einhaltung eines Molverhältnisses von 2:1 und kurzer Verweilzeiten ein und beobachtete mit

¹⁾ Teil der Dissertat. U. Guhr, Techn. Hochschule Aachen 1966.

²⁾ F. Asinger, Chemie und Technologie der Monoolefine, S. 603, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

³⁾ P. L. Kooijmann, Proc. Congr. pure and appl. Chem. [London] 11, 499 (1947).

⁴⁾ E. E. Gilbert, Sulfonation and Related Reactions, Interscience Publishers, a Division of J. Wiley u. Sons, Inc., New York 1965; E. E. Gilbert und E. P. Jones, Ind. Engng. Chem. 51, 1148 (1959).

⁵⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 977 (1942).

⁶⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 213 (1943).

Hilfe eines nicht sehr exakten Analysenverfahrens (unterschiedliche Löslichkeit der stellungs-isomeren Natriumdodecylsulfate in Chloroform), daß sich das ausschließlich erwartete n-Dodecylsulfat-(2) nur zu 45% bildete, während der Rest aus einem Gemisch von Natriumdodecylsulfaten mit weiter innenständiger Sulfatestergruppe bestand. *Clippinger*⁷⁾ berichtete kürzlich, daß unter den gleichen Bedingungen wie oben, ausgehend von n-Dodecen-(1), bei einem Molverhältnis Säure:Olefin = 0.5:1 und Zugabe der Säure zum Olefin sämtliche isomeren n-Dodecylsulfate entstehen, bei einem solchen von 2:1 hingegen zu 97% n-Dodecylsulfat-(2) gebildet wird. Der Autor⁷⁾ glaubt, daß die überschüssige Schwefelsäure in der Lage ist, das durch Protonierung des α -Olefins entstandene Carbonium-Ion mit der Ladung auf dem zweiten Kohlenstoffatom zu stabilisieren, so daß hier fast ausschließlich das 2-Alkylsulfat gebildet wird.

Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Isomerenbildung bei der Sulfatierung eines Olefins durch das Säure/Olefin-Verhältnis und die Art der Einwirkung der Komponenten aufeinander wäre nun von großer praktischer Bedeutung, da z. B. ein Alkylsulfat-(2) andere physikalische und waschtechnische Eigenschaften besitzt als ein Alkylsulfat-Isomeres mit weiter innen angeordneter Sulfatestergruppe. Die überraschenden und nach den bisherigen Erkenntnissen⁸⁾ auf dem Gebiet der Bindungs-isomerisierung bei Monoolefinen durch Protonensäuren wenig überzeugenden Versuchsergebnisse von *Clippinger* veranlaßten uns daher, die Sulfatierung der Olefine erneut und systematisch zu studieren. Wir setzten unter streng vergleichbaren Bedingungen die reinen stellungs- und *cis-trans*-isomeren n-Octene in die Reaktion ein und analysierten alle gebildeten Produkte sehr sorgfältig.

Variiert wurden dabei die Reaktionstemperatur, das Olefin/Schwefelsäure-Verhältnis und die Art der Reaktionsführung. Einmal wurde das Olefin vorgelegt und unter heftigem Rühren die gewählte Menge Schwefelsäure eingetropt, zum anderen wurde umgekehrt das Olefin zur Säure gegeben. Beide Verfahren führen, wie die Experimente ergaben, zu völlig verschieden zusammengesetzten Alkylsulfat-Isomeren-gemischen. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß unsere Erkenntnisse in direktem Gegensatz zu den Ergebnissen von *Clippinger* stehen.

Tab. 1. Zusammensetzung der bei der Sulfatierung von n-Dodecen-(1) und n-Octen-(1) mit 96-proz. Schwefelsäure erhaltenen sekundären n-Dodecyl- bzw. n-Octylsulfatgemische *)

Vers.-Nr.	Olefin	Molverhältnis H ₂ SO ₄ : Olefin	Zusammensetzung [%] des Alkylsulfatgemisches **)	
			Sulfat -(2)	RSO ₄ Na übrige sek. Alkylsulfate
1	Dodecen-(1)	1.95:1	55	45
2	Dodecen-(1)	0.39:1	90	10
3	Octen-(1)	2.74:1	61	39
4	Octen-(1)	1.90:1	63	37
5	Octen-(1)	0.55:1	84	16

*) Konstante Reaktionsbedingungen: Temp. 0°, Reaktionsdauer 10 Min., Rührgeschwindigkeit 3000 Upm, vorgelegt wird das Olefin, zugetropt die Säure innerhalb von 5 Min.

**) Ermittelt durch gaschromatographische Analyse der aus den Alkylsulfaten durch saure Hydrolyse erhaltenen Alkohole.

⁷⁾ *E. Clippinger*, Ind. Engng. Chem., Proc. Res. Develop. **3** (1), 3 (1964).

⁸⁾ Vgl. z. B. *F. Asinger* und *B. Fell*, Erdöl Kohle — Erdgas — Petrochem. **19**, 258 (1966).

Man erkennt aus der Tab. 1 sehr deutlich, daß bei der Sulfatierung eines α -Olefins durchaus bevorzugt Alkylsulfat-(2) gebildet werden kann. Allerdings muß hierfür im Gegensatz zu den Angaben von Clippinger⁷⁾ mit einem Olefinüberschuß statt mit einem Schwefelsäureüberschuß gearbeitet und so verfahren werden, daß man die Schwefelsäure zum Olefin tropft. Wird das Olefin mit mehr als der äquimolaren Menge an Säure behandelt, so enthält das Alkylsulfatgemisch einen großen Anteil an Isomeren mit weiter innen stehender Sulfatestergruppe.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse von Sulfatierungsversuchen mit allen theoretisch möglichen stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octenen in Abhängigkeit von der Schwefelsäuremenge, mit der das vorgelegte Olefin umgesetzt wurde, zusammengefaßt.

Tab. 2. Zusammensetzung der bei der Sulfatierung der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene mit 96-proz. Schwefelsäure gewonnenen Octylsulfate *)

Olefin	Molverhältnis H ₂ SO ₄ : Olefin	% Ausb. Monoalkyl- sulfat **)	Zusammensetzung [%]					
			n-Octylsulfat-****)			n-Octanol-*****)		
			-(2)	-(3)	-(4)	-(2)	-(3)	-(4)
n-Octen-(1)	0.1—0.9:1	—	88	10	2	90	9	1
n-Octen-(1)	1.4:1	71	69	21	10	60	27	13
n-Octen-(1)	2.7:1	76	64	24	12	54	29	17
trans-n-Octen-(2)	0.1—0.9:1	—	53	40	7	39	54	7
trans-n-Octen-(2)	1.4:1	71	61	24	15	51	31	18
trans-n-Octen-(2)	2.7:1	76	63	24	13	55	29	16
cis-n-Octen-(2)	0.1—0.9:1	—	50	42	8	42	55	3
cis-n-Octen-(2)	1.4:1	76	61	25	14	53	30	17
cis-n-Octen-(2)	2.7:1	76	63	22	14	51	31	18
trans-n-Octen-(3)	0.1—0.9:1	—	15	48	37	11	51	38
trans-n-Octen-(3)	1.4:1	71	55	26	19	47	32	21
trans-n-Octen-(3)	2.7:1	71	64	23	13	53	29	18
cis-n-Octen-(3)	0.1—0.9:1	—	10	47	43	37	43	20
cis-n-Octen-(3)	1.4:1	65	25	40	35	17	46	37
cis-n-Octen-(3)	2.7:1	73	64	23	13	52	30	18
trans-n-Octen-(4)	0.1—0.9:1	—	9	24	67	10	25	65
trans-n-Octen-(4)	1.4:1	71	45	29	26	36	34	30
trans-n-Octen-(4)	2.7:1	76	65	22	13	52	29	19
cis-n-Octen-(4)	0.1—0.9:1	—	9	22	69	9	22	69
cis-n-Octen-(4)	1.4:1	71	43	30	27	34	35	31
cis-n-Octen-(4)	2.7:1	71	64	23	13	51	31	18

*) Konstante Reaktionsbedingungen: Temp. 0°, Reaktionsdauer 10 Min., Rührgeschwindigkeit 3000 Upm; vorgelegt wurde das Olefin und die Säure innerhalb 3—5 Min. zugetrofft.

**) Bezogen auf Olefin; Summe aus direkt gebildetem Monoalkylsulfat und dem durch alkalische Hydrolyse des Dialkylsulfats erhaltenen Monoalkylsulfat, Rest Monoolefine und Polymerprodukte.

****) Durch Bestimmung der aus der sauren Verseifung praktisch quantitativ erhaltenen Alkoholgemische.

*****) Aus der alkalischen Verseifung des Dialkylsulfates.

Die bei der Sulfatierung neben den Monoalkylsulfaten gebildeten Dialkylsulfate wurden bei der Aufarbeitung der Versuchsgemische mit verd. Natronlauge bei 80° zu Monoalkylsulfat und Alkohol verseift. Die Zusammensetzung dieses Alkoholanteils ist in den Tab. 2, 5, 6 und 8 gesondert aufgeführt. Die Monoalkylsulfate schließlich wurden durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure praktisch quantitativ in die entsprechenden Alkohole übergeführt und deren Zusammensetzung dann gaschromatographisch bestimmt. Zurückgewonnenes nicht umgesetztes Olefin wurde gaschromatographisch analysiert.

Bezüglich der Isomerenbildung lassen sich die mit einem definierten Olefin durchgeführten Versuche in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören die Versuche, bei denen das Olefin vorgelegt und mit weniger als der stöchiometrischen Menge an Schwefelsäure behandelt wurde. Hier steht die Produktzusammensetzung in

eindeutigem Zusammenhang mit der Lage der Doppelbindung im Ausgangsolefin. Die geometrische Konfiguration ist dagegen ohne Einfluß auf die Isomerenbildung. Eine Ausnahme bildet hier in gewissem Umfang das n-Octen-(3), bei dem die Konfigurationsisomeren deutlich verschieden zusammengesetzte Isomerengemische ergeben. Eine Sonderstellung der 3-Olefine konnte von uns auch schon bei anderen Olefinreaktionen beobachtet werden⁹⁾.

Zur zweiten Gruppe sind die Versuche zu zählen, bei denen das Olefin mit einem großen Säureüberschuß umgesetzt wurde. Hier wird unabhängig vom eingesetzten Olefinisomeren und von der Reaktionsführung immer das gleiche thermodynamisch stabile Alkylsulfat-Isomerengemisch erhalten.

Eine Zwischenstellung bezüglich der Isomerenbildung nimmt schließlich die dritte Gruppe von Versuchen ein, bei denen das Olefin mit nur wenig mehr als der theoretisch notwendigen Schwefelsäuremenge behandelt wurde. Hier ist das Ausmaß der Isomerisierung deutlich größer als beim Arbeiten mit Säuremangel, erreicht aber nicht das durch großen Säureüberschuß bewirkte Gleichgewichtsgemisch.

Der Reaktionsverlauf bei der Sulfatierung eines Olefins erscheint damit klar. Bei der Zugabe einer unterschüssigen, maximal äquimolaren Menge an Schwefelsäure zu vorgelegtem und damit immer überschüssigem Olefin wird bei niedrigen Reaktionstemperaturen ein relativ einheitliches, in seiner Zusammensetzung praktisch nur von der Lage der Doppelbindung im Ausgangsolefin abhängiges Alkylsulfat-Isomerengemisch erhalten. Die zu beobachtende geringfügige Isomerisierung wird allein durch eine säurekatalysierte Doppelbindungsisomerisierung im Olefin (bzw. Ladungs-

Tab. 3. Isomerenverteilung im zurückgewonnenen Olefin aus der Sulfatierung der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene mit 96-proz. Schwefelsäure (vgl. Tab. 2) *)

Olefin	Molverhältnis Säure : Olefin	-(1)	Zusammensetzung [%] des zurückgewonnenen n-Octengemisches**)								
			-(2)			-(3)			-(4)		
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe
n-Octen-(1)	0.1 : 1	98	1	1	2	—	—	—	—	—	—
n-Octen-(1)	0.25 : 1	93	3	3	6	—	1	1	—	1	1
n-Octen-(1)	0.55 : 1	70	10	15	25	1	3	4	—	1	1
n-Octen-(1)	0.77 : 1	48	13	26	39	2	8	10	—	3	3
<i>trans</i> -n-Octen-(2)	0.1 : 1	—	—	99	99	—	—	—	—	—	—
<i>trans</i> -n-Octen-(2)	0.25 : 1	—	1	97	98	1	2	3	—	1	1
<i>trans</i> -n-Octen-(2)	0.55 : 1	1	6	79	85	4	9	13	1	2	3
<i>trans</i> -n-Octen-(2)	0.77 : 1	2	12	48	60	7	23	30	2	6	8
<i>cis</i> -n-Octen-(2)	0.1 : 1	—	97	1	98	1	1	2	—	1	1
<i>cis</i> -n-Octen-(2)	0.55 : 1	1	65	13	78	3	16	19	1	2	3
<i>trans</i> -n-Octen-(3)	0.1 : 1	—	—	2	2	Spur	97	97	1	1	2
<i>trans</i> -n-Octen-(3)	0.25 : 1	—	1	2	3	1	92	93	1	3	4
<i>trans</i> -n-Octen-(3)	0.55 : 1	1	5	8	13	3	72	75	3	8	11
<i>trans</i> -n-Octen-(3)	0.77 : 1	1	5	14	19	6	52	58	5	18	23
<i>cis</i> -n-Octen-(3)	0.1 : 1	—	1	Spur	1	98	1	99	1	1	2
<i>cis</i> -n-Octen-(3)	0.55 : 1	—	2	9	11	71	7	78	2	9	11
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	0.1 : 1	—	—	1	1	1	1	2	1	97	98
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	0.25 : 1	—	—	1	1	2	4	6	1	93	94
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	0.55 : 1	—	—	3	3	4	12	16	3	78	81
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	0.77 : 1	—	3	7	10	8	24	32	6	53	59
<i>cis</i> -n-Octen-(4)	0.1 : 1	—	—	Spur	Spur	2	2	4	94	1	95
<i>cis</i> -n-Octen-(4)	0.55 : 1	—	1	2	3	5	10	25	62	10	72

*) Konstante Reaktionsbedingungen: Temp. 0°, Reaktionsdauer 10 Min., Rührgeschwindigkeit 3000 Upm; vorgelegt wird das Olefin, zuge tropft die Säure.

***) Auf gaschromatographischem Wege bestimmt (s. Versuchsteil).

⁹⁾ F. Asinger, B. Fell, G. Steffan und G. Hadik, Chem. Ber. **97**, 1562 (1964) und F. Asinger, B. Fell, G. Hadik und G. Steffan, ebenda **97**, 1568 (1964).

verschiebung in dem durch Addition eines Protons an die Doppelbindung entstandenen Carbonium-Ion) bewirkt (vgl. hierzu auch das Ausmaß der Doppelbindungs-isomerisierung im nicht umgesetzten Olefin, Tab. 3). Bei Zugabe von überschüssiger Schwefelsäure bewirkt diese dann eine Stellungsisomerisierung der gebildeten sekundären Alkylsulfate zu einem thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsgemisch aller theoretisch möglichen sekundären Alkylsulfate. In diesem Gleichgewicht ist das Alkylsulfat-(2) stark bevorzugt *).

In Tab. 4 sind die Ergebnisse von Isomerisierungsversuchen definierter sekundärer n-Octylsulfate mit Schwefelsäure zusammengefaßt. Während das primäre Octylsulfat-(1), das sich bei der Sulfatierung eines Octens allerdings nie bildet, gegenüber

Tab. 4. Stellungsisomerisierung der n-Octylsulfate mit Schwefelsäure als Katalysator *)

n-Octylsulfat-	zurückgew. n-Octylsulfat [%]	Zusammensetzung [%] n-Octylsulfat-**)			
		-(1)	-(2)	-(3)	-(4)
-(1)	36	100	—	—	—
-(2)	67	—	62	24	14
-(3)	68	—	58	29	13
-(4)	72	—	64	22	14

*) Konstante Reaktionsbedingungen: Temp. 5°, Reaktionsdauer 10 Min., Katalysatorkonzentration 20 Mol-%.

**) Gaschromatographisch bestimmt nach saurer Verseifung zu den entsprechenden n-Octanolen.

Tab. 5. Isomerenbildung bei der Sulfatierung der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Octene mit 96-proz. Schwefelsäure bei -20° *)

Octen	% Ausb. Monoalkylsulfat **)	Zusammensetzung [%] n-Octanol- **) ****)					
		n-Octylsulfat- ***)			n-Octanol- **) ****)		
		-(2)	-(3)	-(4)	-(2)	-(3)	-(4)
n-Octen-(1)	37	89	10	1	90	9	1
trans-n-Octen-(2)	29	46	48	6	45	49	6
cis-n-Octen-(2)	36	50	46	4	48	46	6
trans-n-Octen-(3)	33	11	47	42	13	47	40
cis-n-Octen-(3)	28	10	46	44	9	46	45
trans-n-Octen-(4)	36	3	17	79	3	17	80
cis-n-Octen-(4)	34	4	16	81	3	17	80

*) Konstante Reaktionsbedingungen: Molverhältnis Schwefelsäure : Olefin = 0.55 : 1, Reaktionsdauer 10 Min., Rührgeschwindigkeit 3000 Upm; vorgelegt wird das mit Heptan verdünnte Olefin, zugetropft die Säure.

**) Bez. auf Olefin; vgl. Fußnoten in Tab. 2.

****) Gaschromatographisch bestimmt nach saurer Verseifung zu den entsprechenden n-Octanolen.

*****) Die Ausbeute an Alkoholen aus der alkalischen Hydrolyse des Dialkylsulfates entspricht etwa der gefundenen Monoalkylsulfatmenge, was auf die stark bevorzugte Dialkylsulfatbildung bei der Sulfatierung mit einem Schwefelsäureüberschuß hinweist.

Schwefelsäure stabil ist, werden alle sekundären Octylsulfate in das gleiche Isomeren-gemisch umgewandelt. Legt man bei der Sulfatierung nicht das Olefin, sondern die

*) Besonders bemerkenswert ist, daß die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches der sekundären Alkylsulfate ziemlich genau dem Gleichgewichtsgemisch der sekundären Alkylbenzole entspricht, das bei der Alkylierung von Benzol mit einem Olefin in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator erhalten wird^{10,11}). Darüber beabsichtigen wir, demnächst zu berichten.

¹⁰) H. Verbeek, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1966.

¹¹) J. Fernandez Bustillo, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1964.

Schwefelsäure vor, so bildet sich sofort das stabile Gleichgewichtsgemisch der sekundären Alkylsulfate, da bei dieser Arbeitsweise die Schwefelsäure immer im Überschuß vorliegt.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Sulfatierung der n-Octene bei -20° zusammengefaßt. Gegenüber den bei 0° durchgeführten Versuchen (vgl. Tab. 2) ist hier die Isomerenbildung noch weiter zugunsten der dem eingesetzten Olefin entsprechenden Sulfatierungsprodukte zurückgedrängt. Aus n-Octen-(1) z. B. erhält man 90% Alkylsulfat-(2)! Die Sulfatierung der n-Octene bei 50° dagegen führt sofort zum thermodynamischen Gleichgewicht, unabhängig davon, ob Olefin oder Schwefelsäure vorgelegt wird⁸⁾ (vgl. Tab. 6). Bei der höheren Temperatur findet nicht nur eine durchgreifende Doppelbindungsisomerisierung beim eingesetzten Olefin statt (vgl. Tab. 7), sondern auch eine Stellungsisomerisierung der Octylsulfate selbst. Katalysator für diese Reaktionen ist wahrscheinlich die Monoalkylschwefelsäure selbst, die bei der höheren Temperatur eine ähnliche katalytische Wirksamkeit besitzt wie die Schwefelsäure bereits bei 0° .

Tab. 6. Isomerenbildung bei der Sulfatierung von *trans*-n-Octen-(4) und einem n-Octen-Isomerengemisch mit 96-proz. Schwefelsäure bei 50° *)

Octen	% Ausb. Monoalkyl- sulfat **)	Zusammensetzung [%]					
		n-Octylsulfat-****)			n-Octanol- **)		
		- (2)	- (3)	- (4)	- (2)	- (3)	- (4)
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	53	58	24	18	46	33	21
Octen-Isomerengemisch ****)	53	60	24	16	51	30	19

*) *Konstante Reaktionsbedingungen*: Molverhältnis Schwefelsäure : Olefin = 0.55 : 1, Reaktionsdauer 10 Min., Rührgeschwindigkeit 3000 Upm; vorgelegt wird das Olefin, zugetropft die Säure.

***) vgl. Fußnoten in Tab. 2.

****) Gaschromatographisch bestimmt nach saurer Verseifung zu den entsprechenden Octanolen.

*****) Zusammensetzung vgl. Tab. 8.

Tab. 7. Zusammensetzung des zurückgewonnenen Olefins aus der Sulfatierung von *trans*-n-Octen-(4) und einem n-Octen-Isomerengemisch mit 96-proz. Schwefelsäure bei 50° (Reaktionsbedingungen s. Tab. 6)

Octen	- (1)	- (2)			Octen- - (3)			- (4)		
		<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Summe
<i>trans</i> -n-Octen-(4)	4	12	26	38	6	29	35	4	20	24
Octen-Isomerengemisch	—	12	33	45	6	28	34	3	19	22

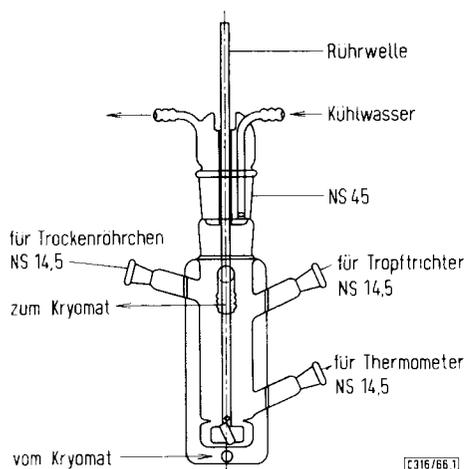
Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien

Die verwendeten *n*-Octene wurden in sehr guten Ausbeuten und in ausgezeichneter Reinheit durch Alkylierung von Acetylen in flüss. Ammoniak und anschließende partielle stereospezifische Hydrierung hergestellt¹²⁻¹⁴). Zu Test- und Vergleichszwecken wurden auch die *n*-Octanole und die *n*-Octylsulfate dargestellt¹⁵).

Die Sulfatierung der Olefine wurde in dem in der Abbild. gezeigten Rührgefäß durchgeführt. 3.6 g (32 mMol) *n*-Octen und 15 ccm *n*-Pentan wurden für die Versuche bei einem Molverhältnis Säure:Olefin = 2.7:1 oder 7.2 g (64 mMol) *n*-Octen und 10 ccm *n*-Pentan für die Versuche bei einem Molverhältnis Säure:Olefin = 1.4:1 in das Rührgefäß eingefüllt. Alle



Reaktionsgefäß zur Sulfatierung von Olefinen

Versuche mit äquimolaren Mengen an Schwefelsäure oder einem Unterschuß wurden mit 17.9 g (160 mMol) *n*-Octen ohne Pentanverdünnung durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde mit Hilfe eines Kryomaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, der Rührer langsam auf eine Geschwindigkeit von etwa 3000 Upm gebracht und dann die gewünschte Menge an Schwefelsäure so langsam zugetropft, daß die Temperatur sich nicht änderte. Nach der vorgesehenen Reaktionszeit wurde das Produkt auf Eis gegossen und das Reaktionsgefäß noch zweimal mit Eiswasser ausgespült. Das Mono- und Dialkylsulfat, nicht umgesetztes Olefin und freie Schwefelsäure enthaltende Reaktionsprodukt wurde hierauf mit verd. Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und 2.5 Stdn. auf 80° erwärmt, um vorhandenes Dialkylsulfat in Monoalkylsulfat und Alkohol zu überführen. Daraufhin wurde dreimal mit *n*-Pentan extrahiert. Die wäßr. Phase mit den Natriumsalzen der Monoalkylschwefelsäuren wurde bei 40° in einem Vakuumrotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Die Hydrolyse des erhaltenen Natriumalkylsulfatgemisches erfolgte mit 300 ccm einer etwa 6-proz. Schwefelsäure bei 120° Badtemperatur. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die vorher klare Lösung,

¹²⁾ G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin 1949 und H. Smith, Organic Reactions in liquid Ammonia, Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1963.

¹³⁾ G. Wilke und H. Müller, Chem. Ber. 89, 444 (1956).

¹⁴⁾ F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber. 97, 1555 (1964).

¹⁵⁾ F. Asinger, G. Geiseler und G. Müller, Chem. Ber. 93, 2491 (1960).

und es schied sich der *Alkohol* als Öl ab. Nach 1.5stdg. Reaktionszeit wurde abgekühlt. Die Alkohole wurden in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Alkoholgemisch wurde gaschromatographisch untersucht.

Aus dem Pentanextrakt wurde nach Abdampfen des n-Pentans das nicht umgesetzte Octen durch Destillation bei <45° und 20 Torr mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur abgetrennt. Dabei wurde der Kühler auf -30° und die Vorlage in einem Aceton/Trockeneis-Bad bei -78° gehalten. Der Destillationsrückstand mit den durch die alkalische Verseifung des Dialkylsulfats entstandenen Alkoholen wurde gaschromatographisch untersucht.

Die Zuverlässigkeit dieses Aufarbeitungsganges belegte ein als Test mit eingewogenen reinen Substanzen durchgeführter Aufarbeitungsversuch (vgl. Tab. 8). Da ein Dioctylsulfat nicht mit der geforderten Reinheit hergestellt werden konnte, wurde hierauf bei der Herstellung des Testgemisches verzichtet.

Tab. 8. Aufarbeitungsversuch mit einem Testgemisch aus Octylsulfaten, n-Octanolen und n-Octenen

Komponente	eingewogen [g]	ber. [%]	gef. [%]
n-Octylsulfat-(4)	3.584	14	13
n-Octylsulfat-(3)	6.738	26	26
n-Octylsulfat-(2)	15.716	60	62
n-Octanol-(4)	1.356	17	18
n-Octanol-(3)	2.347	30	31
n-Octanol-(2)	4.115	53	51
Zusammensetzung des n-Octen-Isomerengemisches			
	vor der Aufarbeitung	nach der Aufarbeitung	
<i>cis</i> -Octen-(2)	25	24	
<i>cis</i> -Octen-(3)	6	6	
<i>cis</i> -Octen-(4)	3	3	
Octen-(1)	7	6	
<i>trans</i> -Octen-(2)	37	36	
<i>trans</i> -Octen-(3)	17	19	
<i>trans</i> -Octen-(4)	6	8	

Stellungsisomerisierung der n-Octylsulfate mit Schwefelsäure als Katalysator: In ein 50-ccm-Becherglas wurden etwa 3 g 96-proz. *Schwefelsäure* gegeben. Nach Abkühlen mit einem Eisbad auf 0° wurden unter gleichzeitigem Rühren 2 bis 3 g des entsprechenden *n-Octylsulfates* als Natriumsalz hinzugefügt. Die schleimige Masse wurde 10 Min. gerührt, wobei ein schwacher Geruch nach SO₂ auftrat. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 30 g Eis versetzt und mit verd. Natronlauge deutlich alkalisch gemacht. Die weitere Aufarbeitung gestaltete sich, wie bereits oben beschrieben.

Die *gaschromatographische Analyse* der n-Octen-Isomeren erfolgte in der von *Bendel* und Mitarbb.¹⁶⁾ angegebenen Weise. Die n-Octanole wurden, wie schon beschrieben¹⁷⁾, gaschromatographisch analysiert.

16) E. Bendel, M. Kern, R. Janssen und G. Steffan, *Angew. Chem.* **74**, 905 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 599 (1962).

17) F. Asinger, B. Fell und R. Janssen, *Chem. Ber.* **97**, 2515 (1964).