

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung
von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe
im ultravioletten Licht. V¹⁾

Über den Einfluß des Umsetzungsgrades bei der Sulfochlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe auf die Bildung von Mono-, Di- und Polysulfochloriden

VON FRIEDRICH ASINGER und HANS-JOACHIM NAGGATZ

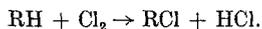
Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Das Ausmaß der simultanen Bildung von Disulfochloriden bei der Sulfochlorierung von n-Dodekan unter den Bedingungen eines 50proz. bzw. 100proz. Umsatzes wurde auf präparativem Wege ermittelt. Es wurde dabei festgestellt, daß im Gegensatz zur Chlorierung bei der Sulfochlorierung der Prozentsatz an Disubstitutionsprodukten immer niedriger gefunden wird als sich unter der Annahme einer unbeeinflussten Weiterreaktion bei der Disubstitution durch den schon vorhandenen Substituenten errechnen läßt.

Bei der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Paraffinkohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht oder in Gegenwart von radikalbildenden Substanzen bilden sich bekanntlich aliphatische Sulfochloride, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

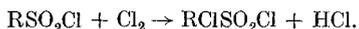
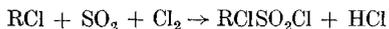
Neben der eigentlichen Sulfochlorierungsreaktion, die nach der summarischen Gleichung $RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl$ formuliert werden kann, kommt es auch zur Bildung von Alkylchloriden, indem Chlor allein in die Kohlenwasserstoffmolekel eintritt, wobei das Äquivalent an Schwefeldioxyd mit dem abziehenden Chlorwasserstoffgas verlorengeht.



Da das Chlor nicht nur in den unsubstituierten Kohlenwasserstoff, sondern auch in eine bereits gebildete Sulfochloridmolekel eintreten kann, andererseits entstandenes Alkylchlorid auch sulfochloriert werden

¹⁾ I. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 34 (1942), II. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 42 (1942), III. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 344 (1942), IV. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 191 (1944).

kann, bilden sich neben den Sulfochloriden und Alkylchloriden auch Chlorsulfosäurechloride.



Außer diesen Nebenreaktionen der sog. „Kettenchlorierung“, die zum Unterschied von der „Sulfochlorierung“ ohne gleichzeitigen Eintritt von Schwefeldioxyd verläuft und die durch die Gegenwart des ultravioletten Lichtes auf ein unvermeidliches Minimum zurückgedrängt werden kann, verläuft eine weitere Nebenreaktion, nämlich die Bildung von Di- und Polysulfochloriden. Wie bei allen Substitutionsreaktionen tritt auch bei der Sulfochlorierung bereits zu einer Zeit, wo noch ein beträchtlicher Teil unangegriffenes Ausgangsmaterial vorhanden ist, in eine Sulfochloridmolekel eine zweite und schließlich auch eine dritte Sulfochloridgruppe ein (Di- und Polysulfochloridbildung), so daß, wenn die für die Monosulfochlorierung theoretisch notwendige Menge Schwefeldioxyd und Chlor in den Kohlenwasserstoff eingeleitet wurde, ein mehr oder weniger komplexes Gemisch aus Mono-, Di- und Polysulfochloriden, Alkylchloriden, Chlormono- bzw. Disulfochloriden und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial vorhanden ist. Diese simultan verlaufende Bildung von Di- und Polysulfochloriden tritt mit steigendem Gesamtumsatz immer mehr in Erscheinung.

Die aliphatischen Sulfochloride lassen sich durch Verseifung mit Alkalihydroxydlösung in wasserlösliche Sulfonate überführen, die — die notwendige Länge des hydrophoben Restes vorausgesetzt — sehr beachtliche kapillaraktive und waschtechnische Eigenschaften aufweisen. Zu technisch interessanten, weil gut wirksamen Sulfonaten, kommt man, wenn man Mepasin²⁾ der Sulfochlorierung unterwirft, die so erhaltenen Sulfochloride (Mersole) anschließend alkalisch verseift und die Sulfonate isoliert (Mersolate).

Die Mersolate schäumen und netzen in verdünnt-wäßriger Lösung ausgezeichnet und zeigen bei Gegenwart von geeigneten Zusatzmitteln auch gute Waschwirkung für Wolle und Baumwolle.

Um aus Mepasin zu den bestwirkenden kapillaraktiven Produkten zu gelangen, die aus solchem Ausgangsmaterial mit Hilfe der Sulfochlorierungsreaktion überhaupt gewonnen werden können, müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden.

²⁾ Unter Mepasin versteht man ein durch katalytische Hydrierung völlig abgesättigtes und von sauerstoffhaltigen Verbindungen befreites Kogasin II vom Siedebereich 230–320°, entsprechend einem Paraffinkohlenwasserstoffgemisch von 12–18 C-Atomen.

Die bei bestimmten Sulfochlorierungsgraden entstehenden Di- und Polysulfochloride gehen bei der alkalischen Verseifung in die entsprechenden Sulfonate über, welche, da sie 2 und mehrere hydrophile wasserlöslichmachende Gruppen in der Molekel enthalten, ein wesentlich schlechteres Verhalten in bezug auf Netz-, Schaum- und Waschwirkung aufweisen als die Monosulfonate. In einer demnächst folgenden VII. Mitteilung, in der die Beeinflussung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Mersolaten von der Länge des mit der wasserlöslichmachenden Sulfogruppe verbundenen hydrophoben Restes erörtert wird, wird gezeigt, daß bei Verkürzung der Alkylgruppe unter eine gewisse C-Zahl diese Eigenschaften immer schlechter werden, bis sie schließlich auf ein Maß absinken, das für praktische Zwecke uninteressant ist.

Hervorragend wirkende Sulfonate sind z. B. solche, die ihre hydrophile Gruppe am Hexadekan gebunden haben. Finden sich jedoch in einem solchen Alkylrest 2 hydrophile Gruppen, so fallen die Wirkungen solcher Disulfonate sofort beträchtlich ab. Der Abfall in den kapillaraktiven Wirkungen ist zwar nicht so groß, als wenn die Alkylgruppe, in unserem Beispiel die Hexadecylgruppe, halbiert worden wäre, weil Hexadekandisulfonat immer noch bessere Wirkungen zeigt als Oktanmonosulfonat, aber solche Produkte sind technisch unbrauchbar. In noch viel stärkerem Maße trifft dies bei den Trisulfonaten zu. Es ist daher verständlich, daß die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Mersolaten stark vom Gehalt an Di- und Polysulfonaten beeinflußt werden, welcher Gehalt aber wieder vom Sulfochlorierungsgrad des Ausgangskohlenwasserstoffs abhängt.

Die Zusammenhänge zwischen den kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Mersolate mit dem Umsetzungsgrad bei der Sulfochlorierung von Mepasin werden demnächst etwas eingehender in der Mitteilung VI behandelt werden. Als Grundlage für die dort angeführten Versuche war es notwendig, zuerst das tatsächliche Ansteigen der Di- und Polysulfochloride mit steigendem Umsatz bei der Sulfochlorierung näher kennenzulernen, wobei für alle Versuche (zur Erreichung einer exakten Vergleichsmöglichkeit) immer das gleiche Kohlenwasserstoffausgangsmaterial verwendet werden mußte.

In der Praxis der Sulfochlorierung, insbesondere in den Anfängen, wurden zwei Sulfochlorierungsstufen des Mepasins eingehalten. Bei der sog. „Halbsulfochloridstufe“ wurde in das Mepasin solange Chlor und Schwefeldioxyd eingeleitet, bis etwa die Hälfte des Kohlenwasserstoffgemisches umgesetzt war, genauer gesagt, bis das Reaktionsprodukt einen Wert für das hydrolysierbare an Schwefel gebundene Chlor (Sulfo-

chloridchlor) zeigte, der ungefähr die Hälfte des theoretischen Wertes für einen vollständigen Umsatz zum Monosulfochlorid darstellte (Mersol H). Setzte man die Sulfochlorierung solange fort, bis der einen vollständigen Umsatz zum Monosulfochlorid anzeigende Wert für das hydrolysierbare Chlor erreicht war, bis das Produkt, wie man sich ausdrückte, „durchsulfochloriert“ war, dann erhielt man die „Vollsulfochloridstufe“ und das Reaktionsprodukt wurde als Mersol D bezeichnet. Dementsprechend wurden dann die Zwischenstufen je nach dem Umsatz, den der Wert für das hydrolysierbare Chlor, berechnet auf Monosulfochlorid, anzeigte, als Mersol 30, 40, 70 oder 80 angesprochen.

Verseift man z. B. ein aus Mepasin durch Sulfochlorierung hergestelltes Mersol D mit verdünnter Alkalihydroxydlösung, so tritt nicht völlige Lösung in Wasser ein, obwohl der Wert für das hydrolysierbare Chlor mit dem theoretisch für ein Monosulfochlorid zu erwartenden übereinstimmt, sondern ein beträchtlicher Teil unangegriffenen Mepasins bleibt als Unverseifbares (Neutralöl genannt) zurück. Dementsprechend müssen bestimmte Mengen Disulfochlorid im Mersol D vorhanden sein, die dann als Disulfonate in die wäßrige Lösung gehen. Das relative Mengenverhältnis der 3 Komponenten Mepasin, Monosulfochlorid und Disulfochlorid ändert sich ständig mit steigendem Umsatz, bei dessen Fortschreiten dann auch die Bildung von Tri- und Polysulfochloriden immer deutlicher in Erscheinung tritt.

Unter der Annahme, daß der schon sulfochlorierte Kohlenwasserstoff einer erneuten Sulfochlorierung weder schwieriger noch leichter zugänglich ist, eine Annahme, die mit hinreichender Genauigkeit nur bei der Substitution der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe erfüllt sein wird (denn nur dann kann in erster Näherung angenommen werden, daß der Teil der Molekel, der durch die Sulfochloridgruppe in seinem chemischen Verhalten verändert wird, im Vergleich zur ganzen Molekel in seiner Bedeutung zurücktritt), lassen sich die Anteile an Mono-, Di- und Polysubstitutionsprodukten, die bei einem bestimmten Umsetzungsgrad jeweils auftreten, rechnerisch ermitteln. Dabei ist es für die mathematische Ableitung gleichgültig, um welchen Substitutionsprozeß es sich im einzelnen handelt. Der Einfachheit halber wollen wir z. B. den Chlorierungsprozeß betrachten³⁾.

Setzt man 1 Mol eines Kohlenwasserstoffes mit x Molen Chlor um, wobei x Grammatome Chlor in die Molekel eintreten, so bleiben e^{-x} Mol Kohlenwasserstoff übrig, während $x \cdot e^{-x}$ Mole Mono- und $\frac{x^2}{2} e^{-x}$ Mole

³⁾ Die folgende mathematische Ableitung und die Aufstellung des Kurvenbildes verdanken wir Herrn Dr. H. GRÜNERT vom hiesigen Laboratorium.

Disubstitutionsprodukt entstehen⁴⁾). Allgemein ist die Menge des entstehenden Polysubstitutionsproduktes durch folgende Gleichung gegeben:

$$m p = \frac{x^p}{p!} \cdot e^{-x},$$

wobei $m p$ die molare Menge des betrachteten Polysubstitutionsproduktes im Gemisch mit den anderen Substitutionsprodukten und dem unveränderten Kohlenwasserstoff, p die Anzahl der Chloratome in der betrachteten Verbindung ist. Unter Zuhilfenahme dieser Formeln ergibt sich das in der nebenst. Abbildung angegebene Kurvenbild, das unter der obigen Voraussetzung einer nicht selektiven Reaktion allgemein für die Substitution der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe gelten kann.

Auf der Abszisse sind die Grammäquivalente Substituent aufgetragen, die in ein Mol Kohlenwasserstoff eingetreten sind, während auf der Ordinate die Molprozentage der

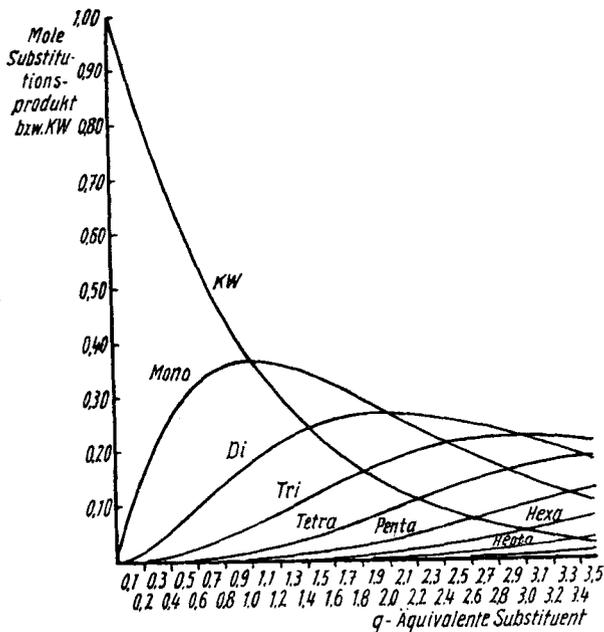


Abb. 1. Molare Verteilung von Kohlenwasserstoff, Mono-, Di- und Polysubstitutionsprodukten bei der Substitution höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe unter der Voraussetzung einer durch den eingetretenen Substituenten unbeeinflussten Weiterreaktion

einzelnen dabei entstehenden Substitutionsprodukte einschließlich des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs angegeben sind. Bei Einführung von z. B. 1 Grammatom Chlor in 1 Mol Kohlenwasserstoff durch Chlorierung mit einem Mol Chlor, bilden sich unter der obigen Voraussetzung etwa 36,8 Mol % Monochlorid, 18,4 Mol % Dichlorid, 6,1 Mol % Trichlorid, 1,5 Mol % Tetrachlorid und 0,3 Mol % Pentachlorid, während 36,8 Mol % Kohlenwasserstoff unangegriffen bleiben.

⁴⁾ e ist die Basis des natürlichen Logarithmus.

Unter der Annahme, daß in jede Molekel Kohlenwasserstoff nur 1 Chloratom eintritt, müßten 100 % Monochlorid entstehen.

Bei der Chlorierung von n-Dodekan stimmen die von einem von uns praktisch gefundenen Werte mit den theoretisch errechneten gut überein⁵⁾. Im folgenden wird der einfachste Weg, die theoretischen Werte zu berechnen, am Beispiel der Dodekanchlorierung erläutert.

Bei der Chlorierung von 2400 g = 14,1 Mol n-Dodekan (M. G. = 170) entstand ein Chlorierungsprodukt mit 8,04 % Chlor⁵⁾.

Man sucht zunächst das Molgewicht des Chlorierungsproduktes zu ermitteln, um daraus die Anzahl der Grammatome Chlor/Mol zu berechnen. In erster Annäherung verhält sich der Zuwachs des Molgewichtes durch die Chlorierung (x) zum Chlorgehalt des Chlorierungsproduktes (8,04) wie der Molgewichtszuwachs durch 1 Atom Chlor (34,5) zum theoretischen Chlorgehalt des Monochlordodekans (17,2).

$$\frac{x}{8,04} = \frac{34,5}{17,2}$$

x = 16,1 und das Molgewicht des Chlorierungsproduktes daher 186,1, in welchem 14,96 g Chlor oder 0,42 Grammatome vorhanden sind.

Nach der graphischen Darstellung besteht ein Gemisch, das 0,42 Grammäquivalente des Substituenten enthält aus

- 0,657 Molen Kohlenwasserstoff,
- 0,267 Molen Monosubstitutionsprodukt,
- 0,058 Molen Disubstitutionsprodukt,
- 0,009 Molen Trisubstitutionsprodukt.

Die aus diesen Werten sich errechnenden Gewichtsprozent für das im Gemisch vorhandene nicht umgesetzte Dodekan, das Dodekanmono-

bzw. -dichlorid sind in der Tabelle 1 mit den praktischen Werten verglichen. Man erkennt daraus eine gute Übereinstimmung.

Etwa $\frac{1}{4}$ des dodekanfreien Chlorierungsproduktes bestand aus Di- und

etwas Trichlordodekan, während der Rest Monochlordodekan darstellte. Die praktischen Werte der einzelnen Komponenten wurden durch

Tabelle 1

Gewichtsprozent an Kohlenwasserstoff, Mono- und Dichlorid, die bei der Chlorierung von Dodekan bis zu einem Gehalt von 8,04% Chlor entstehen

	berechnet	gefunden
Dodekan	60,5	59,6
Monochlordodekan	30,6	30,4
Di- und Trichlordodekan	8,8	etwa 10,0

⁵⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 668 (1942).

Rektifikation des Chlorierungsproduktes mit einer Spezial-RASCHIG-Kolonne unter Anwendung eines hohen Rücklaufverhältnisses ermittelt⁵⁾.

Bei den Sulfochlorierungsprodukten der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, die uns hier in erster Linie interessieren, ist eine Auftrennung der Reaktionsprodukte durch Rektifikation des Rohproduktes nicht möglich, da die Sulfochloride dabei auch im Hochvakuum teilweise unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Bildung von Alkylchloriden „Desulfurierung“ erleiden. Dennoch gelang es uns, auf zwei Wegen die Mengen an Disulfochloriden, die bei der Sulfochlorierung von n-Dodekan unter den Bedingungen der Halb- bzw. Vollsulfochlorierung entstehen, präparativ ziemlich genau zu erfassen.

Das eine Verfahren besteht darin, die Sulfochloride in Sulfofluoride überzuführen, die, ganz zum Unterschied von den Sulfochloriden, auffallend thermisch stabil sind, so daß mit Erfolg Mono- und Dichlorsulfofluoride durch Rektifikation voneinander getrennt werden können. Die Sulfofluoride lassen sich aus den Sulfochloriden verhältnismäßig leicht durch Erhitzen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumfluorid mit guten Ausbeuten darstellen⁶⁾.

Das andere Verfahren zur Trennung von Mono- und Disulfochloriden beruht auf der Beobachtung, daß Di- und Polysulfochloride infolge ihres höheren Sauerstoffgehaltes von Pentan nicht mehr gelöst werden. Dementsprechend kann man eine Scheidung von Mono- und Di- bzw. Polysulfochloriden dadurch vornehmen, daß man die Mischung derselben mit verhältnismäßig großen Mengen Pentan versetzt und unter Rühren auf -30° abkühlt. Unter diesen Bedingungen sind die Monosulfochloride noch glatt, die Di- und Polysulfochloride völlig unlöslich⁷⁾. Um nun die Mengen an Di- und Polysulfochloriden in Halb- und Vollsulfochloriden entsprechend Mersol H und D kennenzulernen, wurde ein einheitlicher Paraffinkohlenwasserstoff, nämlich n-Dodekan, zu diesen Sulfochlorierungsstufen umgesetzt. In den so erhaltenen Produkten wurde dann der Mono-, Di- und Polysulfochloridgehalt nach den beiden Verfahren ermittelt.

Reines n-Dodekan vom Siedepunkt 216° bei 760 mm wurde einmal halbsulfochloriert und ein anderes Mal durchsulfochloriert, d. h. das Dodekan wurde mit der für einen 50proz. bzw. 100proz. Umsatz nötigen Menge Chlor und Schwefeldioxyd im ultravioletten Licht begast. Beide Produkte wurden in die Sulfofluoride übergeführt und durch rektifizierende Destillation im Vakuum zuerst das Neutralöl (Dodekan +

⁶⁾ DAVIES u. DICK, J. chem. Soc. [London] **1932**, 483.

⁷⁾ F. ASINGER, DRP 711821 bzw. 734562.

Chlordodekan), dann das Monosulfofluorid abgetrennt. Das Disulfofluorid blieb im Rückstand. Sämtliche Produkte wurden durch Analyse als solche gekennzeichnet.

Parallel dazu wurde Dodekan ebenfalls halb- bzw. durchsulfochloriert, das nicht umgesetzte Dodekan und etwas Chlordodekan mit Hilfe von Wasserdampf im Vakuum abgetrieben und die so erhaltenen, weitgehend neutralölfreien Produkte wurden mit Hilfe der Pentanmethode in Mono- und Disulfochlorid zerlegt. Durch Vergleich der bei beiden Arbeitsweisen erhaltenen Resultate war es möglich, die Genauigkeit der rascher ausführbaren der beiden Methoden, nämlich der Pentanmethode, kennenzulernen.

In der nachstehenden Tabelle 2 sind die Resultate, die bei der vorliegenden Untersuchung erhalten wurden, kurz zusammengefaßt.

In dieser Tabelle ist nur das Verhältnis von Mono- zu Di- bzw. Polysulfochloriden, umgerechnet auf kohlenwasserstofffreies Produkt angegeben, welches hier ja in erster Linie interessiert.

Tabelle 2

Gehalt an Mono- und Disulfochloriden in halb- und vollsulfochloriertem Dodekan, ermittelt durch die Destillation der Sulfochloride bzw. durch die Pentanfällungsmethode

Ausgangsprodukt	Analyse: hydr. Chlor	Bestimmungsmethode	Mono-sulfochlorid	Di-sulfochlorid
Dodekanhalb-sulfochlorid	6,5 %	Sulfofluoriddestillation	84,4%	15,6%
Dodekanhalb-sulfochlorid	7,1 %	Pentanfällungsmethode bei -35°	82,0%	17,1%
Dodekanvoll-sulfochlorid	11,96%	Sulfofluoriddestillation	61,8%	38,2%
Dodekanvoll-sulfochlorid	12,90%	Pentanfällungsmethode bei -35°	59,0%	41,0%

Die Übereinstimmung der Werte ist sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß das für die Pentanfällungen herangezogene Dodekanhalb- bzw. -vollsulfochlorid durchweg einen höheren Gehalt an hydrolysierbarem Chlor aufwies als das für die Sulfofluoridherstellung jeweils verwendete Produkt.

Damit übereinstimmend wurde auch der Gehalt an Disulfochlorid bei der Pentanmethode etwas höher gefunden.

Aus den Werten für das hydrolysierbare Chlor beim Halb- und Vollsulfochlorid von n-Dodekan, die als Ausgangsmaterial für die Sulfo-

fluoriddestillation verwendet wurden, kann man nach der oben erwähnten mathematischen Beziehung das zu erwartende prozentuale Verhältnis von Mono- zu Disulfochlorid errechnen, und in der Tabelle 3 sind die so erhaltenen Zahlen mit den praktisch gefundenen verglichen.

Tabelle 3

Vergleich der berechneten und gefundenen Prozentsätze an Mono- und Disulfochlorid bei Halb- und Vollsulfochlorierung von n-Dodekan, bezogen auf kohlenwasserstofffreies Produkt

Ausgangs- produkt	Analyse: hydr. Chlor	% Monosulfochlorid		% Disulfochlorid	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Dodekanhalb- sulfochlorid	6,5	75	84,5	25	15,6
Dodekanvoll- sulfochlorid	11,96	54,7	61,8	45,3	38,2

Vergleicht man diese Werte miteinander, dann erkennt man, daß im Gegensatz zur Chlorierung bei der Sulfochlorierung der Prozentsatz an Disubstitutionsprodukten immer deutlich niedriger gefunden wird als sich unter der Annahme einer unbeeinflussten Weiterreaktion bei der Disubstitution durch den schon vorhandenen Substituenten errechnen läßt. Es wird also hier die Monosulfochloridbildung etwas bevorzugt.

Die Erklärung für diese Erscheinung in qualitativer Hinsicht kann folgendermaßen gegeben werden. Es ist bekannt, daß bei der Sulfochlorierung der Paraffinkohlenwasserstoffe weder vicinale noch geminale Substitution eintritt, daß also eine schon in der Molekel vorhandene Sulfochloridgruppe die Einführung einer zweiten in ihrer Nähe hemmt¹⁾. Ein ähnlicher orientierender Einfluß besteht auch bei Anwesenheit eines Chloratoms in der Kohlenwasserstoffmolekel. Bei der Sulfochlorierung von 1-Chlorbutan in Gegenwart von ultraviolettem Licht bilden sich ebenfalls keine 1,1- und 1,2-Chlorbutansulfochloride. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei der Chlorierung der Sulfochloride auf. Das Chlor wird durch die stark negative Sulfochloridgruppe mindestens in die 3-Stellung dirigiert⁸⁾. Auch wenn man keine weiteren Annahmen macht, fallen für die Weitersulfochlorierung des Dodecylmonosulfochlorids zum Disulfochlorid von den 12 C-Atomen des Dodekans etwa 3 aus und auch ein viertes ist noch in der Substitution beeinträchtigt, zumal dann, wenn die zweite Sulfochloridgruppe, wie im vorhandenen Falle, möglichst weit

⁸⁾ Vgl. H. J. HELBERGER, G. MANECKE u. H. M. FISCHER, Liebig's Ann. Chem. **562**, 23–35 (1949); A. P. TERENTJEW u. A. J. GERSCHENOWITSCH, J. allgem. Chem. (UdSSR) **85**, 208–212 (1952).

von der ersten abrücken kann. Dadurch ist die Disubstitution gegenüber der Monosubstitution etwas benachteiligt, was auch in den Versuchsergebnissen deutlich zum Ausdruck kommt. Bei Verlängerung der Kohlenstoffkette über das n-Dodekan hinausgehend, z. B. bis zum Oktadekan und höher, könnte der Disulfochloridgehalt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen sich etwas mehr dem berechneten Wert nähern. Auf Grund derartigen Betrachtungen kann man, unter Zuhilfenahme auch mathematischer Überlegungen, in der oben angegebenen Formel Korrekturen anbringen, die auf die Hemmungen bei der Disubstitution durch stark negative Funktionen Rücksicht nehmen und die den Versuch, eine Systematik in die an sich sehr unübersichtlichen Polysubstitutionsreaktionen bei den Paraffinkohlenwasserstoffen zu bringen, gestatten⁹⁾.

Versuchsteil

A. Sulfofluoriddestillation

n-Dodekan

n-Dodecylalkohol wurde bei 320° und einfacher Kontaktbelastung über einen Nickel-sulfid-Wolframsulfid-Katalysator mit Wasserstoff bei 220 Atm. zu n-Dodekan reduziert. Das Rohprodukt wurde bei normalem Druck mit Hilfe einer 50 cm langen Raschig-Kolonnen rektifiziert und die bei 216–218° siedende Fraktion, 87% des Einsatzproduktes, aufgefangen. $d_{20^\circ} = 0,748$.

1. Dodekanhalbsulfochlorid

1000 ccm Dodekan wurden in einer Quarzröhre unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe innerhalb 5¼ Stunden bei 25° mit je 30 g Chlor und 30 g Schwefeldioxyd gleichzeitig begast.

Nach dem völligen Befreien von noch gelöstem Chlorwasserstoff bzw. Schwefeldioxyd durch Evakuieren erhält man ein Produkt mit folgenden Analysenzahlen:

d_{20}	= 0,868
hydr. Chlor (Äthylatmethode) ¹⁰⁾	= 6,56; 6,45; im Mittel 6,50%
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode) ¹¹⁾	= 7,48; 7,39; im Mittel 7,43%

⁹⁾ Über das in Frage stehende Gebiet wird zu gegebener Zeit etwas ausführlicher berichtet werden.

¹⁰⁾ Das an Schwefel gebundene Chlor läßt sich, wie R. GRAF, Höchster Farbwerke, gefunden hat, leicht durch Titration mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat ermitteln. Natriumäthylatlösung reagiert momentan bei Zimmertemperatur mit dem Sulfochloridchlor und greift das „Kettenchlor“ nicht im geringsten an. Die Bestimmung wird so durchgeführt, daß man in eine alkoholische oder benzolisch-alkoholische Lösung des Sulfochlorides so lange eine durch Phenolphthalein stark rot gefärbte Natriumäthylatlösung bekannten Gehaltes einfließen läßt, bis sich die Lösung der Probe dauernd rot färbt.

¹¹⁾ Vgl. A. STEPANOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 4056 (1906). Statt des von STEPANOW verwendeten Äthylalkohols wurde von uns zur Erhöhung der Reaktionstemperatur Gärungsamylalkohol oder n-Butanol benutzt.

Kettenchlor daher	= 0,93%
Neutralöl ¹²⁾ (Unverseifbares)	= 53,6; 54,0; im Mittel 53,8%.

Aus dem hydrolysierbaren Chlor von 6,50% (theoretischer Wert für Dodekanmonosulfochlorid = 13,2%) errechnet sich ein Prozentgehalt von 49,2% Monosulfochlorid.

Dodekanhalbsulfofluorid

In einem Dreihalskolben, der einen gutwirkenden Rührer, einen Rückflußkühler und einen Tropftrichter trägt, läßt man am Wasserbad 500 g Halbsulfochlorid im Verlauf von 2½ Stunden unter lebhaftem Rühren in 500 ccm 70proz. Kaliumfluoridlösung (113,5 g KF 2 H₂O in 100 ccm Lösung) bei 70–80° eintropfen. Der inhomogene Kolbeninhalt wird hernach noch weitere 24 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt. Hierauf wird die ölige Schicht in Petroläther aufgenommen und bei schlechter Trennung die wäßrige Schicht nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird der Rückstand unter Anlegung von Unterdruck bis zur Gewichtskonstanz abgast.

Die wäßrige Schicht schäumt schwach, was auf eine geringe Verseifung der Sulfochloride während der Umsetzungsreaktion hinweist.

Das Sulfofluorid bildet ein hellgelbes Öl, das gegenüber Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung beständig ist. Ausbeute 91% der Theorie.

Analyse: $d_{20}^{\circ} = 0,851$

hydrolysierbares Chlor (Kochen m. n/2 alkohol. KOH, VOLHARD-Titration	= 0,02; 0,1; im Mittel 0,06% (dieses Chlor stammt aus der Kohlenstoffkette)
Chlor berechnet aus Verseifungszahl	= 6,50; 6,59; im Mittel 6,55% (Kettenchlor noch nicht abgezogen)
daraus berechnet Fluor	= 3,47% (der Wert f. d. Kettenchlor ist abgezogen)
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 1,36%; 1,44%; 1,22%; im Mittel 1,34%
Neutralöl (Unverseifbares)	= 57,6%; 58,8%; 58%; im Mittel 58,2%.

Aus dem Fluorwert von 3,47% (Dodekanmonosulfofluorid hat einen theoretischen Gehalt von 7,54% F) errechnet sich ein Gehalt von 46% Monosulfofluorid. Der Wert ist etwas zu niedrig und weicht von dem ursprünglich beim Halbsulfochlorid errechneten deshalb etwas ab, weil durch den Austausch des Chlors durch Fluor eine Gewichtsverminderung eingetreten und andererseits eine geringe Sulfochloridverseifung erfolgt ist.

In der folgenden Tabelle 4 ist das Ergebnis der Siedeanalyse des Halbsulfofluorids aufgeführt.

¹²⁾ Die Bestimmung des Unverseifbaren wurde nach der Petrolätherextrakt-Methode durchgeführt. Deutsche Einheitsmethode der D. G. F. [vgl. z. B. Fette und Seifen **43**, 220 (1936), ferner C. ZERBE, Mineralöle und verwandte Produkte, S. 1276, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952].

Tabelle 4

Destillation des Dodekanhalbsulfodfluorides bei 2,5 mm mit einer 35 cm langen RASCHIG-Kolonne. Einsatzprodukt 470 g

Fraktion Nr.	Siedebereich	Gesamtmenge in g	Dodekan	Chlor-dodekan	Mono-sulfodfluorid	Chlor-sulfodfluorid	Di-sulfodfluorid	Bemerkungen
1	75—80°	240	238	2,0	—	—	—	
2	80—84°	10	9,2	0,7	0,1	—	—	
3	84—117°	22,8	3,7	14,0	5,1	—	—	
4	117—136°	25,4	0,3	6,1	19,0	—	—	
5	136—138°	100,5	—	3,2	97,3	—	—	
6	138—150°	24,3	—	0,7	21,6	2,0	—	
7	147—170°	10,9	—	—	4,5	5,3	1,1	bei 0,3 mm Druck
8	—	33,9	—	—	1,7	4,4	27,8	Rückstand
Summe		467,8	251,2	26,7	149,3	11,7	28,9	
			277,9		161,0			
Prozent des Ausgangsproduktes		99,6%	59,4% ¹³⁾		34,4%		6,2%	

Aus 470 g Einsatzprodukt wurden 468 g wieder erhalten, d. s. 99,6% der Theorie. Die Destillation wurde bei 2,5 mm mit einer 35 cm langen RASCHIG-Kolonne durchgeführt. Der Gehalt an Chlordodekan im Neutralöl wurde durch Chlorbestimmung ermittelt.

Auf das neutralölfreie Produkt berechnet sich also ein Gehalt von 15,6% Disulfchlorid und 84,4% Monosulfchlorid. Das Sulfodfluorid ist dabei auf Sulfchlorid umgerechnet worden. War bereits Monosulfodfluorid in der Fraktion anwesend, so wurde durch Bestimmung des Verseifbaren der Gehalt an Sulfodfluorid festgestellt.

Die Durchführung dieser Analyse gestaltete sich folgendermaßen:

Die Probe wurde mit n/2 alkoholischer Kalilauge verseift und durch anschließende VOLHARD-Titration das gleichzeitig aus der Kette abgespaltene Chlor ermittelt.

¹³⁾ Der Wert für das Neutralöl im Sulfodfluorid von 59,4% liegt höher als derjenige des Halbsulfchlorides. Einmal ist durch den Ersatz des Chlors durch Fluor eine Gewichtsverminderung im Sulfchloridanteil eingetreten, wodurch sich prozentual der Kohlenwasserstoffanteil erhöht, zum anderen ist durch den Verlust an Sulfchlorid bei der Fluorierung ebenfalls eine geringe Anreicherung an Neutralöl eingetreten. Bei der Verseifung der Sulfchloride während der Fluorierung darf man annehmen, daß der Verlust an Mono- und Disulfchlorid etwa im gleichen Verhältnis eingetreten ist wie die Sulfchloride vorlagen. Eine eventuelle größere Verseifungsgeschwindigkeit des Disulfchloridanteils wird durch den starken Verdünnungszustand desselben wieder kompensiert. Tatsächlich stimmen auch die Werte an Mono- und Disulfchlorid, die nach der „Pentanfällungsmethode“ erhalten wurden, bei der keinerlei chemische Veränderung der Sulfchloride vor sich gehen kann, mit den durch Sulfodfluorid-Destillation erhaltenen hinreichend gut überein.

Aus der Verseifungszahl wurde ein angenommener Gehalt an hydrolysierbarem Chlor errechnet, davon das gefundene Kettenchlor abgezogen und der so erhaltene Chlorwert auf Fluor umgerechnet.

Das Verhältnis von Chlordodekan, Sulfofluorid und Chlorsulfofluorid wurde folgendermaßen festgestellt:

1. Verseifungszahl mit $n/2$ alkohol. KOH,
2. VOLHARD-Titration anschließend,
3. Fluor berechnet aus Chlor aus Verseifungszahl-Kettenchlor (vgl. oben!),
4. Gesamtkettenchlor (Amylalkoholmethode),
5. Da bezüglich der Kettenchlorierung nur ein etwa 5proz. Umsatz eingetreten ist, darf man annehmen, daß nur Monochlorierung stattgefunden hat.
6. Nach Kenntnis der nach vorstehenden Methoden ermittelten Werte errechnet man den Sulfofluoridgehalt unter der Annahme der alleinigen Bildung von Chlordodekan als Kettenchlorträger. Aus dieser angenommenen Mischung errechnet man den Fluorwert und vergleicht ihn mit den tatsächlich gefundenen. Ist dieser Wert niedriger als der gefundene, so ist dies ein Zeichen, daß nicht alles Kettenchlor als Chlordodekan vorlag, sondern daß ein Teil auch in der Sulfochloridmolekel seinen Sitz hatte. Der Prozentsatz an Chlorsulfofluorid wird dann durch Berechnung verschiedener möglicher Mischungen empirisch ermittelt. Das Verhältnis zwischen Dodekansulfofluorid, Chlorsulfofluorid und Disulfofluorid läßt sich leicht feststellen, da kein Chlordodekan mehr anwesend ist. Mit Hilfe des Chlorwertes errechnet man das Chlorsulfofluorid, während sich das Verhältnis von Mono- zu Disulfofluorid aus der Mischungsregel ergibt.

2. Das Vollsulfochlorierungsprodukt

Das Dodekanvollsulfochlorid wurde genau so hergestellt wie das Halbsulfochlorid, nur wurde die Begasungszeit des Dodekans im ultravioletten Licht von $5\frac{1}{4}$ Stunden auf $10\frac{1}{2}$ Stunden ausgedehnt.

Nach dem Abgasen zeigte das Produkt folgende Analyse:

d_{20}°	= 1,016
hydr. Chlor (Äthylatmethode)	= 11,96; 11,96; im Mittel 11,96%
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 13,40; 13,45; im Mittel 13,43%
Kettenchlor daher	= 1,47%
Neutralöl (Unverseifbares)	= 21%; 22%; im Mittel 21,5%.

Aus dem hydrolysierbaren Chlor von 11,96% (theoretischer Wert für Dodekanmonosulfochlorid = 13,2%) errechnet sich ein Gehalt von 90,6% an Monosulfochlorid.

Durch Umsatz mit 70proz. Kaliumfluoridlösung bei 75° erhält man das Sulfofluorid wieder mit 91proz. Ausbeute.

d_{20}° = 0,974
 hydrolysierbares Chlor (Kochen mit
 n/2 alkohol. KOH VOLHARD-Titra-
 tion = 0,45; 0,28; im Mittel 0,37% (Kettenchlor)
 Chlor berechnet aus Verseifungszahl = 12,42; 12,23; im Mittel 12,33%
 Fluor aus Chlor berechnet = 6,41% (Kettenchlor abgezogen).

Aus dem Fluorwert von 6,41% (theoretischer Wert für Dodekanmonosulfochlorid = 7,54%) errechnet sich ein Gehalt von 85% Monosulfofluorid.

In der nachstehenden Tabelle 5 ist das Ergebnis der Destillationsanalyse übersichtlich zusammengefaßt. Die Berechnung der einzelnen Komponenten geschah wie vorhin ausführlich erläutert.

Tabelle 5

Destillation des Dodekanvollsulfofluorides bei 2,5 mm mit einer 35 cm langen RASCHIG-Kolonne. Einsatzprodukt 310 g

Fraktion Nr.	Siedebereich	Gesamtmenge in g	Dodekan	Chlor-dodekan	Mono-sulfofluorid	Chlor-sulfofluorid	Di-sulfofluorid	Bemerkungen
1	75—80°	54,7	54,2	0,5	—	—	—	
2	80—85°	11,3	10,9	0,4	—	—	—	
3	85—115°	6,7	2,5	3,6	0,6	—	—	
4	115—133°	23,7	0,4	11,3	12,0	—	—	
5	133—142°	96,1	—	4,0	86,4	5,7	—	
6	142—155°	8,7	—	—	6,0	2,7	—	
7	154—170°	22,0	—	—	2,5	13,0	6,5	0,3 mm Druck
8	195°	45,4	—	—	—	7,1	38,3	1,2 mm Druck
9	—	36,8	—	—	—	—	36,8	Rückstand
Summe		305,4	68,0	19,8	107,5	28,5	81,6	
			87,8		136			
Prozent des Ausgangsproduktes		98,5%	28,8%		44,5%		26,7%	

Auf das neutralölfreie Produkt errechnet sich also ein Gehalt von 38,2% Disulfochlorid und 61,8% Monosulfochlorid.

B. Die Pentanfällungsmethode

1. Dodekanhalbsulfochlorid

Ein durch Halbsulfochlorierung von Dodekan hergestelltes Produkt von der $d_{20} = 0,884$ und einem Gehalt an 7,1% hydrolysierbarem Chlor (Äthylatmethode) wurde durch Ausblasen mit Wasserdampf im Vakuum vom Neutralöl weitgehend befreit¹⁴⁾.

¹⁴⁾ Bei diesem Ausblasevorgang tritt keinerlei Verseifung der Sulfochloride ein.

d_{20}°	= 1,0905
hydr. Chlor (Äthylatmethode)	= 14,2%
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 15,75%
Kettenchlor daher	= 1,55%
Neutralöl (Unverseifbares)	= 2,7%.

263 g dieses Produktes wurden mit 1400 ccm Pentan versetzt und unter Rühren auf -35° abgekühlt und absetzen gelassen. Es bilden sich 2 Schichten, von denen die obere das Monosulfochlorid in Pentan gelöst enthält, während die untere aus dem Disulfochlorid vermischt mit etwas Monosulfochlorid besteht.

Obere Schicht nach Abdestillieren des Pentans	= 210 g
hydrolysierbares Chlor (Äthylatmethode)	= 13,25% berechnet für Dodekanmonosulfochlorid 13,2%
untere Schicht	= 50 g
hydrolysierbares Chlor	= 18,6% berechnet für Dodekansulfochlorid 19,2%.

Die untere Schicht wurde abermals mit 300 ccm Pentan bei -35° behandelt. Die neue obere Schicht wiegt 5 g und enthält 13,35% hydr. Chlor, während die untere Schicht 45 g wiegt und 19,45% hydrolysierbares Chlor aufweist.

Aus 263 g wurden also insgesamt erhalten:

- 215 g Monosulfochlorid mit 13,3% hydr. Chlor, berechnet 13,2%, d. s. 82% d. Th.
- 45 g Disulfochlorid mit 19,45% hydr. Chlor, berechnet 19,2%, d. s. 17,1% d. Th.

2. Dodekanvollsulfochlorid

Ein durch Sulfochlorierung von Dodekan erhaltenes Vollsulfochlorid mit der $d_{20}^{\circ} = 1,027$ und dem hydrolysierbaren Chlor (Äthylatmethode) von 12,9% wurde im Vakuum mit Wasserdampf ausgeblasen und zeigte dann folgende Analyse:

d_{20}°	= 1,1318
hydr. Chlor (Äthylatmethode)	= 16,1%
Gesamtchlor (Amylalkoholmethode)	= 17,8%
Kettenchlor daher	= 1,7%
Neutralöl (Unverseifbares)	= 3,2%.

1415 g dieses Dodekansulfochloridgemisches wurden mit 8 l Pentan versetzt und unter Rühren auf -35° abgekühlt.

obere Schicht 703 g 13,5% hydr. Chlor berechnet f. Monosulfochlorid 13,2%
untere Schicht 709 g 18,25% hydr. Chlor berechnet f. Disulfochlorid 19,2%.

Nach abermaligem Behandeln der unteren Schicht mit 5 l Pentan bei -35° erhält man 138 g obere Schicht mit 13,6% hydrolysierbarem Chlor und 558 g untere Schicht mit 20,1% hydrolysierbarem Chlor. Der höhere Gehalt an hydrolysierbarem Chlor in der unteren Schicht weist auf einen gewissen Gehalt an Trisulfochlorid hin.

Insgesamt wurden erhalten

841 g Monosulfochlorid mit 13,35% hydr. Chlor = 59%
558 g Disulfochlorid mit 20,1 % hydr. Chlor = 41%.

Die Arbeit wurde in den Jahren 1941—1942 ausgeführt.

Leuna (Krs. Merseburg), Hauptlaboratorium der Leunawerke.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1954