

Zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und oberflächenaktiven Eigenschaften von Alkyl-arylsulfonaten. II

Darstellung der (1–7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate, der (2–7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate und der isomeren p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten

VON F. ASINGER, W. BERGER¹⁾, E. FANGHÄNEL¹⁾ und K. R. MÜLLER¹⁾

Inhaltsübersicht

Die optimalen Bedingungen zur Sulfonierung der isomeren (1–7)-Phenyl-n-tetradecane, der (2–7)-Benzyl-n-tridecane und der p-Di-n-alkylbenzole mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten sowie die Isolierung und die Eigenschaften (Löslichkeit, Hygroskopizität) der reinen Natriumsulfonate werden beschrieben. Die Charakterisierung der Sulfonate erfolgt durch ihre IR-Spektren, die Schmelzpunkte der S-Benzylthiuronium- bzw. der p-Toluidinsalze und zum Teil durch die Schmelzpunkte der entsprechenden Sulfanilide.

Im allgemeinen wird die Sulfonierung langkettiger Alkylbenzole in der Literatur mit rauchender Schwefelsäure (Gehalt an freiem SO₃ 6–25%) bei 35–70° innerhalb 0,5–3 Stunden durchgeführt^{2–7)}. Es zeigte sich jedoch, daß sich die in der vorangegangenen Mitteilung⁸⁾ beschriebenen Alkylbenzole unter wesentlich mildereren Bedingungen sulfonieren ließen (98–100proz.

¹⁾ Teile der Dissertationen von W. BERGER ([1–7]-Phenyltetradecan-p-sulfonate), E. FANGHÄNEL (p-Di-n-alkylbenzolsulfonate) u. K. R. MÜLLER ([2–7]-Benzyltridecan-p-sulfonate), TU Dresden 1962.

²⁾ M. OGAWA, J. chem. Soc. Japan, ind. chem. Sect. **54**, 779 (1951); vgl. C. A. **1954** 3918g.

³⁾ W. GRIESS, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **57**, 24, 168, 236 (1955).

⁴⁾ H. KÖLBEL u. P. KÜHN, Angew. Chemie **71**, 211 (1959); P. KÜHN, Dissertation, TU Berlin 1956.

⁵⁾ R. G. PAQUETTE, E. C. LINGAFELTER u. H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **65**, 686 (1943).

⁶⁾ F. W. GRAY, J. F. GERECHT u. I. J. KREMS, J. org. Chemistry **20**, 511 (1955); F. W. GRAY u. I. J. KREMS, J. org. Chemistry **26**, 209 (1961).

⁷⁾ J. J. TJEKEMA, B. PAULIS u. H. W. HUIYSER, 5. Welterdölkongreß, New York 1959, Sect. IV, Paper 21.

⁸⁾ F. ASINGER, W. BERGER, E. FANGHÄNEL u. K. R. MÜLLER, J. prakt. Chem. [4] **22**, 153 (1963).

Schwefelsäure), wodurch Oxydationsreaktionen, die unter Schwefeldioxidbildung zu dunkel gefärbten Reaktionsprodukten führen, vermieden werden konnten. Es mußte allerdings ein größerer Überschuß des Sulfonierungsmittels angewandt werden, um eine zu starke Verdünnung der Schwefelsäure durch das bei der Reaktion entstehende Wasser zu verhindern.

Versuche zur Sulfonierung der Monoalkylbenzole mit Chlorsulfonsäure ergaben ungünstige Resultate. Es entstanden verhältnismäßig große Mengen der unerwünschten o-Isomeren.

1. Darstellung der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate(Na)⁹⁾

Die (1-7)-Phenyl-n-tetradecane wurden mit 100proz. Schwefelsäure bei 40-50° und einer durchschnittlichen Reaktionszeit von 2-4 Stunden sulfoniert. Danach war eine Probe des Sulfonierungsansatzes in Wasser klar löslich.

Zur Abtrennung der Alkylbenzolsulfonsäure von der überschüssigen Schwefelsäure verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei sich die Sulfonsäuren bei einer 70-80proz. Schwefelsäure als feste bzw. ölige Phase abscheiden (vgl.¹⁰⁾¹¹⁾). Sie wurden in gereinigtem Hexan aufgenommen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum in abs. alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat neutralisiert. Nach dem Filtrieren von wenig Natriumsulfat destillierten wir den Alkohol ab und erhielten so praktisch sulfatfreie Alkylbenzolsulfonate.

Durch Extraktion der Rohsulfonate des 1- und 2-Phenyl-n-tetradecans mit abs. Äther und der Rohsulfonate der (3-7)-Phenyl-n-tetradecane mit Acetonitril¹²⁾ gelang es, das bei der Sulfonierung mit entstandene stellungsisomere o-Sulfonat und Restmengen nicht umgesetzten Alkylbenzols abzutrennen. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation der 1- und 2-PhTSNa aus wäßrigem Alkohol und der (3-7)-PhTSNa aus wenig abs. Aceton konnten die reinen p-Sulfonate gewonnen werden, wie aus den IR-Spektren der Verbindungen zu schließen ist (s. u.).

Mit zunehmender Verzweigung der Alkylkette der (1-7)-PhTSNa erhöht sich ihre Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln (z. B. Wasser, niedere Alkohole, Aceton usw.). Qualitativ läßt sich beim 5-PhTSNa ein Maximum der Löslichkeit beobachten.

⁹⁾ Als Kurzbezeichnung wird für Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonat(Na) PhTSNa eingeführt.

¹⁰⁾ H. FEILCHENFELD, *Ind. Engng. Chem.* **48**, 1935 (1936).

¹¹⁾ R. L. BURWELL u. A. D. SHIELDS, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2766 (1954).

¹²⁾ Bei diesen Sulfonaten waren auch die p-Isomeren in Äther relativ gut löslich.

Die reinen (1–7)-PhTSNa charakterisierten wir durch die IR-Spektren, durch die Schmelzpunkte der S-Benzylthiuroniumsalze (dargestellt nach¹³⁾) und durch die Schwefel- und Natriumanalysen.

Tabelle 1

Elementaranalysen der (1–7)-PhTSNa sowie Schmelzpunkte und Elementaranalyse ihrer S-Benzylthiuroniumsalze

PhTSNa C ₂₀ H ₃₃ O ₃ SNa (376,4)	% S (ber.: 8,52)	% Na (ber.: 6,11)	S-Benzylthiuroniumsulfonate		
			Schmp. °C	% S (ber.: 12,30)	% N (ber.: 5,38)
1-PhTSNa	8,51	6,12	119,5–120	12,16	5,36
2-PhTSNa	8,49	6,10	103–103,5	12,44	5,40
3-PhTSNa	8,50	6,10	92–92,5	12,37	5,54
4-PhTSNa	8,19	6,02	106,5–107,5	12,39	5,23
5-PhTSNa	8,35	6,07	111–111,5	12,70	5,25
6-PhTSNa	8,87	6,10	125–126	12,75	5,39
7-PhTSNa	8,67	6,14	157–158	12,48	5,40

Für die Lagerfähigkeit und die äußere Beschaffenheit pulverförmiger Waschmittel ist die Hygroskopizität der Verbindungen ein wichtiger Gesichtspunkt.

Das dargestellte 1-PhTSNa ist nicht hygroskopisch. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad der (2–7)-PhTSNa steigt das Wasseraufnahmevermögen an, erreicht beim 5- und 6-PhTSNa einen Höchstwert und fällt zum 7-PhTSNa wieder ab.

Tabelle 2

Wasseraufnahmevermögen der bei 105°C getrockneten (1–7)-PhTSNa in Abhängigkeit von der Zeit bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit und 25°

Sulfonat	Wasseraufnahmevermögen in % nach Stunden								
	1	2	3	5	7	10	31	50	102
1-PhTSNa	nicht hygroskopisch								
2-PhTSNa	2,4	3,8	4,3	4,8	5,1	5,2	5,4	5,5	5,7
3-PhTSNa	1,3	1,7	1,8	2,0	2,5	2,7	3,9	4,5	5,5
4-PhTSNa	3,8	5,3	6,4	7,0	7,4	7,6	7,9	8,2	8,6
5-PhTSNa	6,5	7,9	9,1	11,0	12,4	13,2	14,2	14,4	15,4
6-PhTSNa	5,0	7,5	8,6	10,7	11,7	12,6	14,6	14,6	15,6
7-PhTSNa	4,0	5,1	5,2	5,2	5,2	5,4	5,7	5,9	7,1

¹³⁾ F. MUTH in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IX, S. 449, Georg Thieme, Stuttgart 1954.

Die Versuche zur quantitativen Bestimmung der Hygroskopizität der bei 105° getrockneten (1-7)-PhTSSNa erfolgten nach 3) bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit (vgl. 14)). Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

2. Darstellung der (2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate (Na)¹⁵⁾

Die Sulfonierung der (2-7)-Benzyl-n-tridecane gelang glatt mit 100proz. Schwefelsäure bei 10-25°. Die erhaltenen Sulfonsäuren wurden, wie vorn beschrieben, isoliert. Die 2- und 7-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonsäuren sind bei Zimmertemperatur fest und im kaltem Hexan verhältnismäßig schwer löslich.

Die Ausbeuten an reinem p-Sulfonat, die wir durch Sulfonierung mit 100proz. Schwefelsäure erhielten, waren jedoch relativ gering (um 60%), und aus den Mutterlaugen konnten größere Mengen (etwa 10-30%) eines stark hygroskopischen, glasig-amorphen bis schmierigen Materials erhalten werden, das nach dem IR-Spektrum im wesentlichen o-Sulfonat darstellte.

Die Sulfonierung mit Schwefeltrioxid in flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel¹⁶⁾¹⁷⁾ ergab bedeutend höhere Ausbeuten an p-Sulfonat, während o-Sulfonat auch in den Mutterlaugen so gut wie nicht zu beobachten waren. Daher wurde diese Sulfonierungsmethode angewandt.

Zur Gewinnung der reinen p-Sulfonate aus den rohen Sulfonsäuren wurden diese in Wasser gelöst, kurze Zeit erhitzt¹⁸⁾ und nach Zugabe von Methanol mit Sodalösung neutralisiert. Die 2-, 3-, 6- und 7-TBSSNa kristallisieren aus der wäßrig-methanolischen Lösung aus, die restlichen erhielten wir durch Eindampfen. Nach 3-4maligem Umkristallisieren lagen die reinen p-Sulfonate vor, wie die IR-Spektren erkennen ließen (s. u.). Als geeignete Lösungsmittel erwiesen sich z. B. Wasser, niedere Alkohole, Aceton, Dioxan und Gemische dieser Stoffe. Ihr Lösungsvermögen nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. Die Löslichkeit der Sulfonate steigt zunächst mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Alkylkette an und erreicht ein Maximum bei den

¹⁴⁾ R. H. STOKES u. R. N. ROBINSON, *Ind. Engng. Chem.* **41**, 2013 (1949).

¹⁵⁾ Kurzbezeichnung für Benzyl-n-tridecan-p-sulfonat(Na): BTSSNa.

¹⁶⁾ F. N. BAUMGARTNER, *Ind. Engng. Chem.* **46**, 1349 (1954).

¹⁷⁾ L. LEISERSON, R. W. BOST u. R. LEBARON, *Ind. Engng. Chem.* **40**, 508 (1948).

¹⁸⁾ Wenn wir die Rohsulfonsäuren in Alkohol lösten, enthielten die gewonnenen Sulfonate stets wechselnde Mengen einer stark schwefelhaltigen Verbindung, die sich nur unter großen Verlusten durch Kristallisation abtrennen ließ und als Natriumäthylsulfat identifiziert werden konnte. Offensichtlich wird bei der Sulfonierung ein kleiner Teil der Alkylbenzolsulfonsäure in das gemischte Anhydrid mit Schwefelsäure übergeführt (vgl. auch J. E. WOODBRIGDE, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **35**, 528 [1958]), das bei der Alkohololyse in Sulfonsäure und Monoäthylschwefelsäure zerfällt. Unter bestimmten Bedingungen wurde auch bei der Darstellung der isomeren Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate diese Erscheinung beobachtet.

4- und 5-BTSNa. Aus Dioxan konnten auch diese verhältnismäßig gut löslichen Sulfonate leicht rein gewonnen werden (Kühlen der Lösung auf $+10^\circ$).

Die Sulfonate wurden durch Schwefel- und Natriumanalysen, durch die Schmelzpunkte ihrer p-Toluidinsalze¹⁹⁾ und durch ihre IR-Spektren charakterisiert.

Tabelle 3
Elementaranalysen der (2–7)-Benzyl-n-tridecan-
p-sulfonate(Na) und Schmelzpunkte ihrer p-Tolui-
dinsalze

Sulfonat $C_{20}H_{33}O_3SNa$ (376,4)	% S (ber.: 8,52)	% Na (ber.: 6,11)	Schmp. $^\circ C$ der p-Toluidinsalze
2-BTSNa	8,30	6,03	138,5–139
3-BTSNa	8,42	6,09	99–100
4-BTSNa	8,82	6,09	117–117,5
5-BTSNa	8,43	6,08	114–115
6-BTSNa	8,55	6,08	127–129
7-BTSNa	8,28	6,12	152–152,5

Weiterhin stellten wir aus dem 2-BTSNa mit Thionylchlorid in Gegenwart von Dimethylformamid nach ²⁰⁾ das Sulfochlorid dar (Schmp. 37°). Dessen Umsetzung mit Anilin ergab das bei 50° schmelzende Anilid. Zur Charakterisierung der anderen Sulfonate eignete sich diese Methode jedoch nicht, da sowohl die Sulfochloride wie die Anilide nicht kristallisierten.

Die dargestellten Sulfonate sind hygroskopisch und klumpen an feuchter Luft leicht zusammen, solange sie nicht durch mehrfache Kristallisation gereinigt sind. Vermutlich sind geringe Mengen o-Sulfonat dafür verantwortlich. Nur das 4-BTSNa verhält sich auch in reiner Form noch so, die anderen Präparate verändern sich an der Luft äußerlich nicht.

Die Resultate der quantitativen Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens der bei 105° getrockneten Sulfonate sind in der Tab. 4 angegeben.

Es ergibt sich, daß die Hygroskopizität der Sulfonate — wie schon qualitativ festgestellt — beim 4-BTSNa ein Maximum erreicht. Der von W. GRIESS³⁾ für das 6-BTSNa angegebene Wert von 14,3% Wasseraufnahme liegt wesentlich über dem von uns gefundenen. Wir führen das auf

¹⁹⁾ M. QUÆDVLIËG in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 602, Georg Thieme, Stuttgart 1953.

²⁰⁾ H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID u. H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **42**, 1653 (1959).

die von ihm verwendeten zu drastischen Trocknungsbedingungen (125°) und eine ungenügende Reinheit der von ihm verwendeten Sulfonate zurück²¹⁾.

Tabelle 4

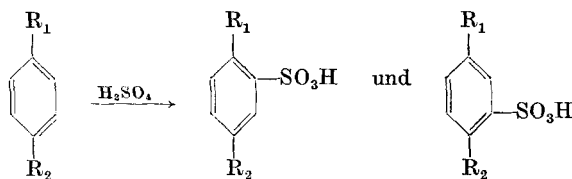
Wasseraufnahmevermögen der bei 105° getrockneten (2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate(Na) in Abhängigkeit von der Zeit bei 60% relativer Feuchtigkeit und 25°

Sulfonat	Wasseraufnahme in % nach Stunden					
	1	2	4	6	24	48
2-BTSNa	1,3	1,5	1,6	2,3	2,6	2,6
3-BTSNa	4,8	5,3	5,4	5,7	5,9	5,9
4-BTSNa	6,0	6,8	8,8	10,4	11,1	11,1
5-BTSNa	2,0	2,3	3,5	5,3	6,5	6,6
6-BTSNa	1,3	1,3	1,7	2,0	2,3	2,4
7-BTSNa	1,2	1,3	1,3	1,4	1,6	1,6

3. Darstellung der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate(Na) mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten²²⁾

Die Sulfonierung der p-Di-n-alkylbenzole erfolgte mit überschüssiger 100proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (s. o.). Die sich aus dem Reaktionsgemisch fest abscheidenden Sulfonsäuren wurden abgetrennt, mehrmals aus Hexan umkristallisiert und in abs. alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat neutralisiert. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung (z. T. auf -35°) kristallisieren die sulfatfreien p-DABSNa aus.

Ähnlich wie die (1-7)-PhTSNa und die (2-7)-BTSNa zeigen auch die p-DABSNa ein Löslichkeitsmaximum in der Mitte der isomeren Reihe, so löst sich das 1-n-Butyl-4-n-decyl-benzolsulfonat in den üblichen Lösungsmitteln (s. o.) von allen Sulfonaten am besten. Die Sulfonierung ungleich substituierter p-Di-n-alkylbenzole führt zu zwei stellungsisomeren Sulfonaten:



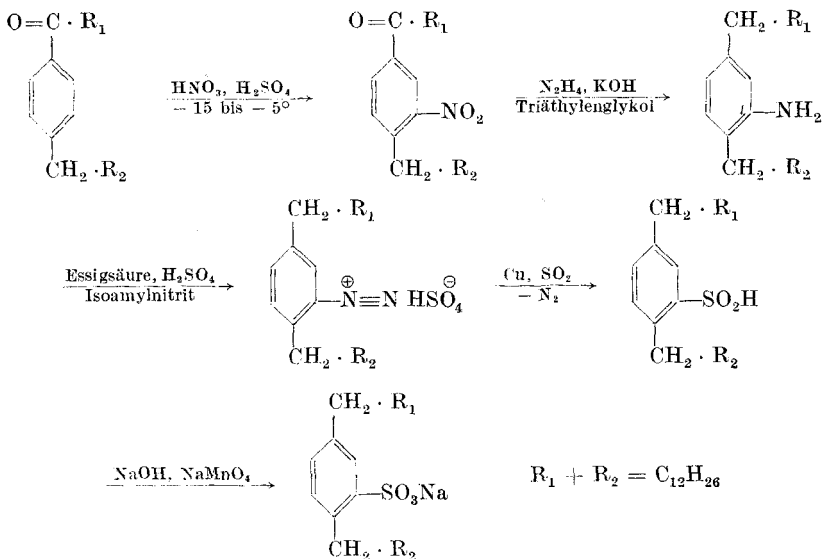
²¹⁾ Hygroskopizitätsbestimmungen an Proben, die bei 125° getrocknet waren, ergeben auch bei unseren Sulfonaten z. T. wesentlich höhere Werte (8,5% beim 6-BTSNa nach 48 Stunden).

²²⁾ Im folgenden verwendete Kurzbezeichnung: p-DABSNa.

Bei den ersten drei Gliedern der untersuchten Verbindungsreihe (s. Tab. 5) war es möglich, die anfallenden Isomerengemische durch Extraktion der Rohsulfonate mit Äther aufzutrennen. Die Sulfonate, die die Sulfogruppe in *o*-Stellung zum langen Alkylrest tragen, sind ätherlöslich, während jene mit der Sulfogruppe in *o*-Stellung zur kurzen Alkylkette in Äther schwer löslich sind. Durch fraktionierte Kristallisation wurden die grob getrennten stellungsisomeren Sulfonate weiter gereinigt.

Das Isomerenverhältnis des 1-Äthyl-4-*n*-dodecylbenzolsulfonates und des 1-*n*-Propyl-*n*-undecylbenzolsulfonates beträgt etwa 1:1, während im 1-Methyl-4-*n*-tridecylbenzolsulfonat das schwerlösliche Isomere im Überschuß vorhanden ist (Verhältnis etwa 1:2). Durch Variation der Sulfonierungsbedingungen (Erhöhung der Temperatur, wechselnder SO_3 -Gehalt der Schwefelsäure) war eine Veränderung des Verhältnisses zugunsten des leichtlöslichen Isomeren nicht zu erreichen. Die Methylgruppe schirmt ihre *o*-Stellung offensichtlich sterisch weniger ab als der *n*-Tridecylrest.

Die aus der Löslichkeit abgeleitete Struktur der stellungsisomeren Sulfonate bewiesen wir durch die Synthese des 2-Äthyl-5-*n*-dodecylbenzolsulfonates (*p*-(2,S/12)²³) sowie des 2-*n*-Dodecyl-5-äthylbenzolsulfonates (*p*-(2/12,S)²³). Die Synthese wurde auf folgendem Wege ausgeführt:



²³) Im folgenden verwendete Kurzbezeichnung. Die Zahlen drücken die Anzahl der C-Atome in den Seitenketten, das *p* die Stellung der Alkylketten zueinander aus. Das S als Abkürzung für die Sulfogruppe steht immer an der Zahl, die die zur Sulfogruppe *o*-ständige Alkylgruppe repräsentiert. Bei Isomerengemischen steht das S außerhalb der Klammer.

Tabelle 5

Elementaranalysen der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate(Na) bzw. ihrer S-Benzylthiuroniumsalze, Schmelzpunkte der S-Benzylthiuroniumsalze sowie der p-Di-n-alkylbenzolsulfonchloride und -sulfonamide

Sulfonat $C_{20}H_{33}SO_3Na$ (376,4)	% C (ber.: 63,84)	% H (ber.: 8,77)	% S (ber.: 8,52)	% Na (ber.: 6,11)	Schmp. °C d. Sulfo- chlorides	Schmp. °C d. Sulfanilides	S-Benzylthiuroniumsalze			
							Schmp. °C	% H (ber.: 64,60)	% H (ber.: 8,46)	% N (ber.: 5,38)
p-(1,S/13)	63,81	8,93	8,70	6,20	29-30	81-82	129,5-130	—	—	—
p-(1/13,S)	—	—	—	6,13	42-43	93,5-94,5	126,5-127,5	64,62	8,63	5,40
p-(2,S/12)	63,83	8,93	8,54	5,93	25-26	61,5-62,5	113,5-114,5 (114) ²⁴⁾	—	—	—
p-(2/12,S)	—	—	—	6,13	—	79-80	109-110 (110) ²⁴⁾	64,71	8,67	5,43
p-(3,S/11)	63,88	8,95	8,57	6,18	27-28	111-112	141,5-142,5	—	—	—
p-(3/11,S)	—	—	—	6,16	—	91-92	128-129	64,62	8,69	5,47
p-(4,S/10)	—	—	—	—	—	—	127,5-128,5 ²⁴⁾	—	—	—
p-(4/10)-S	—	—	—	6,18	—	95-101 ²⁵⁾	92-97 ²⁵⁾	64,50	8,62	5,34
p-(5/9)-S	—	—	—	6,00	—	90-95 ²⁵⁾	87-91 ²⁵⁾	64,10	8,60	5,49
p-(6/8)-S	—	—	—	6,12	—	94-98 ²⁵⁾	90-93 ²⁵⁾	64,32	8,79	5,45
p-(7,S/7)	—	—	—	6,19	—	110-111	114	64,72	8,58	5,23

²⁴⁾ Schmelzpunkte der durch Synthese dargestellten Verbindungen.

²⁵⁾ Schmelzpunkte nach fünfmaligem Umkristallisieren.

Die dargestellten Isomere sind mit den durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Sulfonaten identisch. Der Mischschmelzpunkt der S-Benzylthiuroniumsalze zeigt keine Depression.

Auf dem gleichen Wege wurde das 2-n-Butyl-5-n-decylbenzolsulfonat synthetisiert.

Vom p-(4/10)-S ab war es nicht mehr möglich, die Isomerengemische zu trennen, da sich mit dem Angleichen der Kohlenstoffzahl in den Seitenketten auch die Löslichkeitsunterschiede der stellungsisomeren Sulfonate stark verringerten und darüber hinaus die Sulfonate in den meisten organischen Solvenzien außerordentlich gut löslich sind (Löslichkeitsmaximum!). Durch wiederholtes Umkristallisieren aus abs. Alkohol/Acetonitril bzw. wenig abs. Alkohol wurden die Isomerengemische des p-(4/10)-S, p-(5/9)-S und des p-(6/8)-S gereinigt.

Die p-DABSNa charakterisierten wir durch ihre IR-Spektren, ihre Elementaranalyse sowie durch die Schmelzpunkte der S-Benzylthiuroniumsalze und Sulfanilide (s. o.). Die Derivate der Isomerengemische besitzen erwartungsgemäß keinen scharfen Schmelzpunkt (s. Tab. 5).

In Übereinstimmung mit den (1-7)-PhTSNa und den (2-7)-BTSNa ist auch bei den p-DABSNa ein Maximum der Hygroskopizität in der Mitte der isomeren Reihe zu beobachten (s. Tab. 6). Die stark hygroskopischen Verbindungen zerfließen beim Lagern an der Luft nicht; sie nehmen nur eine begrenzte Menge Wasser auf.

Tabelle 6

Wasseraufnahmevermögen der bei 115° getrockneten p-DABSNa in Abhängigkeit von der Zeit bei 60% relativer Luftfeuchtigkeit und 25°

Sulfonat	Wasseraufnahme in % nach Stunden								
	1	3	5	7	10	25	50	75	100
p-(1,S/13)	0,8	1,5	2,0	2,3	2,7	3,1	3,3	3,4	3,4
p-(1/13,S)	1,5	1,8	2,1	2,3	2,4	3,1	3,7	4,1	4,1
p-(2,S/12)					nicht hygroskopisch				
p-(2/12,S)	1,8	2,3	2,5	2,5	2,6	3,1	3,5	3,6	3,6
p-(3,S/11)					nicht hygroskopisch				
p-(3/11,S)	1,9	2,7	3,4	3,9	4,2	4,4	4,6	4,6	4,6
p-(4/10)-S	1,6	3,7	4,0	4,3	4,4	11,6	14,1	14,3	14,3
p-(5/9)-S	2,4	3,0	3,2	3,3	3,4	3,9	5,0	6,0	6,0
p-(6/8)-S	2,4	3,3	3,8	4,3	4,8	6,4	9,0	9,1	9,1
p-(7,S/7)	1,4	1,9	2,2	2,5	2,7	3,2	3,6	3,6	3,6

4. Diskussion der IR-Spektren

Zum Zwecke der Charakterisierung und Reinheitsprüfung der dargestellten Alkylbenzolsulfonate wurden IR-Spektren angefertigt. Sie stimmen in

allen wesentlichen Banden mit den in der Literatur^{5) 6)} veröffentlichten Spektren überein.

Das 1-PhTSNa unterscheidet sich von den (2-7)-PhTSNa dadurch, daß die unverzweigte Verbindung ein Bandendublett bei 815 und 840 cm^{-1} aufweist, bei den α -verzweigten Sulfonaten dagegen nur die zweite Bande vorhanden ist. Das deckt sich mit den Angaben von F. W. GRAY u. Mitarb.⁶⁾ über die Spektren der isomeren Phenyl-dodecan-p-sulfonate und den Befunden von P. KÜHN⁴⁾ an homologen p-n-Alkylbenzolsulfonaten.

Die dargestellten (2-7)-BTSNa zeigten wiederum ein Bandendublett (810 und 850 cm^{-1}). Diese Tatsache verwundert nicht, da ja das System $\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_3\text{H}_4-\text{CH}_2-$ sowohl bei den β -verzweigten wie bei den n-Alkylbenzolsulfonaten vorliegt, nicht aber bei den α -verzweigten.

Die von P. KÜHN⁴⁾ gegebene Zuordnung der auch bei unseren Verbindungen vorhandenen Absorption bei 1140 cm^{-1} als für die p-Substitution kennzeichnend, möchten wir bezweifeln. Wir fanden nämlich, daß diese Bande auch bei den 3 stellungsisomeren Toluolsulfonaten, nicht dagegen bei den entsprechenden Sulfochloriden und auch nicht beim 2-Benzyl-n-tridecan-p-sulfochlorid auftritt. Wir sind daher geneigt, diese Absorption der am Aromaten gebundenen Sulfogruppe zuzuordnen.

Die von F. W. GRAY u. Mitarb.⁶⁾ angegebene Absorption der o-Sulfonate beobachteten wir bei 760 cm^{-1} in noch nicht durch Kristallisation gereinigten Sulfonaten und besonders stark in den Mutterlaugen der Kristallisation. In den Spektren der reinen p-Sulfonate ist sie nicht mehr vorhanden.

Intensitätsschwache Banden bei 770-790 cm^{-1} und 1080-1090 cm^{-1} könnten auf einen geringen Gehalt an m-Isomeren hindeuten, die ja in ihren Löslichkeitseigenschaften den p-Sulfonaten wesentlich näher stehen sollten als die o-Verbindung und daher schwerer durch Kristallisation abzutrennen sind. Nach F. W. GRAY u. Mitarb. charakterisiert eine Bande bei 800 cm^{-1} die m-Substitution bei Alkylbenzolsulfonaten.

Die IR-Spektren der p-Dialkylbenzolsulfonate weisen bei 805-840 cm^{-1} und 905-920 cm^{-1} die für 1, 2, 4-Trisubstitution am Benzol typischen CH-Deformationsschwingungen auf. Es ist zu beobachten, daß die Sulfonatbanden der schwerlöslichen Isomeren (640, 1050 und 1110 cm^{-1}) um etwa 10 cm^{-1} höher liegen als die entsprechenden Banden der leichtlöslichen Isomeren.

5. Versuchsteil

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Doppelstrahl-Prismenspektrograph UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, als Suspension in Nujol bzw. z. T. nach der üblichen KBr-Preßtechnik im Bereich von 400-1300 cm^{-1} aufgenommen.

Sulfonierung der (1—7)-Phenyl-n-tetradecane mit 100proz. Schwefelsäure und Isolierung der entsprechenden (1—7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate (Natrium)

Zu 1 Mol auf 40° erwärmte 98–100proz. Schwefelsäure tropft man innerhalb von 1/2 Stunde unter Rühren 0,1 Mol Alkylbenzol zu. Dann wird bei dieser Temperatur weitere 2–4 Stunden kräftig gerührt, bis sich eine Probe des Ansatzes klar in Wasser löst. Unter Eiskühlung fügt man dem Sulfonierungsgemisch so viel Wasser zu, bis ein Schwefelsäuregehalt von 75%²⁶⁾ erreicht ist. Die abgeschiedenen Alkylbenzolsulfonsäuren werden mit 150 cm³ gereinigtem Hexan aufgenommen, die organische Phase trennt man ab und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Danach löst man die Rohsulfonsäure²⁷⁾ in abs. Äthanol, neutralisiert mit Natriumäthylat und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Die Reinigung der Rohsulfonate durch Extraktion und fraktionierte Kristallisation erfolgte wie oben bereits beschrieben.

Die gereinigten p-Sulfonate werden bei 80° im Feinvakuum über P₂O₅ getrocknet. Durchschnittliche Ausbeute 70–80%.

Sulfonierung der (2—7)-Benzyl-n-tridecane mit Schwefeltrioxid in flüssigem Schwefeldioxid und Isolierung der entsprechenden (2—7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate (Natrium)

Zu 0,15 Mol Schwefeltrioxid, gelöst in etwa 300 cm³ flüssigem Schwefeldioxid, tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß 0,1 Mol des Alkylbenzols so zu, daß die gut gerührte Mischung nur leicht siedet. Dann wird weitere 5 Stunden bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels gerührt, wonach mindestens noch 50 cm³ Schwefeldioxid vorhanden sein sollen; nötigenfalls muß man das Verdampfen zeitweise durch Kühlung mäßigen. Ist eine Probe des Reaktionsgemisches nunmehr in Wasser klar löslich, wird 150 cm³ gereinigtes Hexan und danach 160 g 80proz. Schwefelsäure zugegeben²⁸⁾. Zur Entfernung des restlichen Schwefeldioxids saugt man nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur Luft durch die Mischung, bis der Geruch des Gases nicht mehr wahrzunehmen ist. Die organische Phase wird abgetrennt und die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende Rohsulfonsäure in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst und zur Hydrolyse noch enthaltenen Schwefelsäuresulfonsäureanhydrids 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Durch Zugabe von 150 cm³ reinem Methanol nimmt die vorher schleimig-gallertartige Lösung eine normale Konsistenz an und wird dann in der Hitze mit Soda p. A. auf pH 7–8 neutralisiert. 2-, 3-, 6- und 7-BTSNa kristallisieren über Nacht bei –10° in 85–95proz. Ausbeute aus und werden bei dieser Temperatur abgesaugt. Nach dem Trocknen bei 0,1 Torr auf dem siedenden Wasserbad reinigten wir die Produkte, die noch geringe Mengen Natriumsulfat enthielten, durch weiteres Umkristallisieren. Die 4- und 5-BTSNa fielen aus der wäßrig-

²⁶⁾ Hierbei wird das bei der Sulfonierung mit entstandene Alkylbenzolsulfonsäure-Schwefelsäure-Anhydrid gespalten. Isoliert man die Sulfonsäure durch Extraktion des unverdünnten Sulfonierungsansatzes mit Hexan, so bleibt es erhalten und geht beim Auflösen in Alkohol und Neutralisieren in Alkylbenzolsulfonat und Natriumäthylsulfat über. Dessen Abtrennung bereitet große Schwierigkeiten.

²⁷⁾ Die Sulfonsäuren des 1- und 2-Phenyl-n-tetradecans sind bei Zimmertemperatur fest und können aus Hexan umkristallisiert werden.

²⁸⁾ Die übliche Anfarbungsmethode, die Sulfonsäure einfach durch völliges Verdampfen des Schwefeldioxids zu gewinnen, führt zu dunkel gefärbten Produkten, vermutlich wegen des verwendeten Überschusses an Schwefeltrioxid.

methanolischen Lösung nicht fest aus. Daher wurde hier die Lösung auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht und das anfallende Produkt durch Kristallisation gereinigt. Reinausbeuten um 80%.

Sulfonierung der p-Di-n-alkylbenzole mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten mittels Schwefelsäure und Isolierung der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate (Natrium)

a) Darstellung der Rohsulfonate

Zu einer Mischung von 50 cm³ 96proz. Schwefelsäure und 0,2 Mol Kohlenwasserstoff tropft man unter Rühren und Kühlen (Reaktionstemperatur 20°) 250 cm³ 100proz. Schwefelsäure zu und rührt hernach noch 2 Stunden. Die ausgefallene Sulfonsäure saugt man unter trockener N₂-Atmosphäre ab, nimmt sie in gereinigtem heißen Hexan auf und trennt die sich dabei noch abscheidende Schwefelsäure ab. Beim Abkühlen (bei gut löslichen Verbindungen auf -30°) kristallisiert die Sulfonsäure aus. Sie wird abgetrennt und ein zweites Mal aus Hexan umkristallisiert und danach in abs. alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat neutralisiert. Aus der in der Hitze filtrierten Lösung kristallisiert das Sulfonat in der Kälte aus (bei den gut löslichen Verbindungen auf -35° abkühlen). Die Mutterlauge dampft man im Vakuum zur Trockne (Rückstand).

b) Reinigung der Rohsulfonate ohne Isomerentrennung

Der Rückstand wird aus wenig abs. Alkohol umkristallisiert (Kühlung auf -35°) und das gewonnene Produkt mit der ersten Sulfonatfraktion vereinigt. Die Mutterlauge verwirft man. Das p-(6/8)-S und das p-(7,8/7) kristallisiert man mehrmals aus wenig abs. Alkohol um, das p-(4/10)-S und das p-(5/9)-S aus einer Mischung von abs. Alkohol und Acetonitril. Die Ausbeute an Reinsulfonat beträgt etwa 70-80%.

c) Reinigung der Rohsulfonate unter Isomerentrennung

Die erste Kristallfraktion und der Rückstand werden getrennt mit abs. Äther ausgezogen, bis im Äther keine merkliche Sulfonatmenge mehr gelöst ist. Das in Äther schwer lösliche Produkt wird mehrmals aus abs. Alkohol umkristallisiert. Die durch Verdampfen des Äthers gewonnenen leicht löslichen Isomere werden im Falle des p-(2/12,S) sowie des p-(3/11,S) viermal aus abs. Alkohol umkristallisiert. Die ätherlösliche Fraktion des p-(1/13)-Sulfonates löst man in abs. Aceton. Das sich beim langsamen Abkühlen hauptsächlich abscheidende schwer lösliche Sulfonat nutschts man ab und prüft mit Äther seinen Gehalt an leicht löslichem Sulfonat. Diese Reinigungsoperation wird mit abnehmender Lösungsmittelmenge und stärkerer Kühlung zweimal wiederholt. Danach verdampft man das Aceton und kristallisiert das zurückbleibende Sulfonat mehrmals aus abs. Alkohol um. Die in Äther leicht löslichen Isomere werden stets unter trockener N₂-Atmosphäre abgesaugt.

Nitrierung der n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketone

(Modifizierte Vorschrift nach²⁹⁾)

Zur Darstellung der 1-Nitro-2-n-alkyl-5-acylbenzole werden 0,25 Mol n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-keton bei 10° in 150 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und mit einem Nitrierge-

²⁹⁾ B. B. CAESON u. R. H. HAZEN, Org. Syntheses, Wiley & Sons, Inc. London, Coll. Vol. II, 434 (1943).

misch aus 10 cm³ konz. Salpetersäure (Dichte 1,4) 5 cm³ rauchender Salpetersäure (Dichte 1,5) und 25 cm³ konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur zwischen -15 und -5° nitrirt. Ausbeute 80%.

Tabelle 7

Elementaranalyse und Schmelzpunkte der 1-Nitro-2-n-alkyl-5-acylbenzole

1-Nitro-2-n-alkyl-5-acylbenzol C ₂₀ H ₃₁ NO ₃ (333,5)	Schmp. °C	% C (ber.: 72,04)	% H (ber.: 9,31)	% N (ber.: 4,20)
1-Nitro-2-äthyl-5-lauroylbenzol	44–45	71,79	9,30	4,16
1-Nitro-2-n-dodecyl-5-acetylbenzol	38–38,5	72,30	9,58	4,51
1-Nitro-2-butyl-5-decanoylbenzol	27	72,49	9,52	4,42

Reduktion der 1-Nitro-2-n-alkyl-5-acylbenzole zu den 1-Amino-2,5-di-n-alkylbenzolen

Die Darstellung der Amino-di-n-alkylbenzole erfolgte durch HUANG-MINLON-Reduktion (s. Darstellung der n-Alkyl- und p-Di-n-alkylbenzole in Mitteilung I⁸).

In Abänderung der dort gegebenen Vorschrift setzt man pro Mol Nitroketon 7 Mol Hydrazinhydrat ein. Die Hydrazonbildung und gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppe wird ohne Ätzkali durchgeführt. Dieses setzt man der Reaktionsmischung vor dem Abdestillieren des Reaktionswassers zu. Man arbeitet wie beschrieben weiter. Die erhaltenen Amine werden unter N₂-Atmosphäre im Feinvakuum destilliert. Ausbeute 50–60%.

Tabelle 8

Physikalische Konstanten der 1-Amino-2,5-di-n-alkylbenzole, Schmelzpunkte und Elementaranalyse der entsprechenden Acetanilide

Aminoverbindung	Sdp. °C/Torr (Schmp.)	Schmp. °C d. Acetanilids	Acetanilid, C ₂₂ H ₃₇ ON (331,6)		
			% C (ber.: 79,71)	% H (ber.: 11,25)	% N (ber.: 4,23)
1-Amino-2-äthyl-5-n-dodecylbenzol	179–180/0,8 (26,5°)	102	79,59	11,34	4,41
1-Amino-2-n-dodecyl-5-äthylbenzol	179–180/0,8	103,5	79,28	11,28	4,40
1-Amino-2-n-butyl-5-n-decylbenzol	169/0,2	102,5	79,84	11,40	4,22

Darstellung der 2,5-Di-n-alkylbenzolsulfonate über die 2,5-Di-n-alkylphenyl-diazoniumsalze (modifizierte Vorschrift nach³⁰⁾)

a) 2,5-Di-n-alkylanilin-hydrogensulfate

Zur äthanolischen Lösung des 2,5-Di-n-alkylanilins gibt man unter Kühlung die äquimolare Menge 96proz. Schwefelsäure. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus einer Mischung von abs. Alkohol und Äther umkristallisiert.

b) 2,5-Di-n-alkylbenzolsulfonate

In einem ERLLENMEYER-Kolben wird 0,05 Mol Aminhydrogensulfat in 150 cm³ 95proz. Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam mit 0,06 Mol Isoamylnitrit diazotiert. Die Diazoniumlösung gibt man in eine bei 0° mit Schwefeldioxid gesättigte 10proz. Schwefelsäure. Unter ständigem Einleiten von SO₂ und Rühren wird portionsweise Kupferpulver zugesetzt, wobei N₂-Entwicklung auftritt. Bewirkt weiterer Zusatz von Kupfer keine Gasentwicklung mehr, nutschts man das Metall ab und extrahiert es dreimal mit Äther. Der nach dem Abtreiben des Äthers verbleibende Rückstand wird in 300 cm³ 4proz. Natronlauge aufgenommen und mit wäßriger Natriumpermanganatlösung bis zur bleibenden Violettfärbung versetzt. Man entfärbt die Lösung mit Natriumbisulfid, saugt den ausgefallenen Braunstein ab und kocht ihn zweimal mit Wasser aus. Aus diesen Auszügen und dem Filtrat wird durch Zusatz von Natriumchlorid das entstandene Sulfonat ausgesalzen. Das p-(2,S/12) wird abgesaugt, getrocknet und aus abs. Alkohol mehrmals umkristallisiert. Das p-(2/12,S) und das p-(4,S/10) gewinnt man durch mehrmaliges Ausäthern der natriumchloridgesättigten Lösung. Der Ätherextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet und danach das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Rohsulfonat kristallisiert man aus Alkohol/Acetonitril um. Die Ausbeute schwankt zwischen 30 und 50%.

³⁰⁾ L. GATTERMANN in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IX, S. 321, Georg Thieme, Stuttgart 1955.

Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Universität.
Aachen, Institut für chemische Technologie der Rhein.-Westfälischen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1963.