

ÜBER HÖHERMOLEKULÄRE ALIPHATISCHE SULFONSÄUREN*

VII. PAPIERCHROMATOGRAPHIE DER SULFONATE SOWIE EINIGER ALKYL-SULFATE

F. PÜSCHEL UND D. PRESCHER**

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (D.D.R.)

(Eingegangen den 7. August 1967)

Für die Untersuchung der Sulfonsäuregemische, die bei der Sulfonierung von α -Olefinen entstehen¹, war es notwendig, ein geeignetes chromatographisches System zu finden, das die Identifizierung und Trennung der Gemische ermöglicht. Über die uns interessierenden höhermolekularen aliphatischen Sulfonate lagen bisher, mit Ausnahme des Dodecansulfonats^{4c}, keine papierchromatographischen Untersuchungen vor. Über die Trennung höhermolekularer Alkylsulfate und Alkylarylsulfonate mittels wässrigen Alkohols auf unbehandeltem bzw. mit Hexadecanol imprägniertem Papier hatten HOLNESS UND STONE² bzw. FRANKS^d berichtet. BORECKÝ⁴ chromatographierte Alkylsulfate C_{10} - C_{18} in Methanol-Ammoniak-Gemischen (teilweise unter Zusatz von Ameisensäure) auf mit Dodecanol imprägniertem Papier.

HOMOLOGE REIHEN ALIPHATISCHER SULFONATE

Das von BORECKÝ für die Alkylsulfate benutzte Lösungsmittelsystem Methanol-Ammoniak (1:1), kurz MA 11, erwies sich auch für die Identifizierung von Alkylsulfonaten als brauchbar. Im Gegensatz zu BORECKÝ arbeiteten wir nicht bei der schwierig zu handhabenden Temperatur von 35–36° und auch nicht nach der absteigenden Methode, sondern entwickelten die Chromatogramme über Nacht aufsteigend bei Zimmertemperatur. Auf diese Weise gelang es uns, aliphatische Sulfonate der Kettenlänge C_{10} - C_{18} zu identifizieren und zu trennen. In einigen Fällen ist MA 11/aufsteigend auch für die Kettenlänge C_8 anwendbar (Octan- und 2-Hydroxyoctansulfonat). Die Fig. 1–7 zeigen neben einer Reihe primärer Alkylsulfate homologe Sulfonatereihen, die mit MA 11/aufsteigend getrennt wurden.

Beim Bestrahlen mit U.V.-Licht weisen die mit Pinakrytolgelblösung besprühten Chromatogramme gelb, orange und braun gefärbte Sulfonateflecken auf. Innerhalb einer homologen Reihe ändert sich mit steigendem Molekulargewicht die Farbe der Flecken von orange nach gelb (Fig. 1–7). Der Übergang erfolgt in den verschiedenen homologen Reihen bei verschiedenen Kettenlängen, d.h. er ist abhängig von der zusätzlichen funktionellen Gruppe, die das Sulfonat trägt. Wie

* V. und VI. Mitt., siehe Lit. 1 und 9.

** Teil der Dissertation von D. PRESCHER.

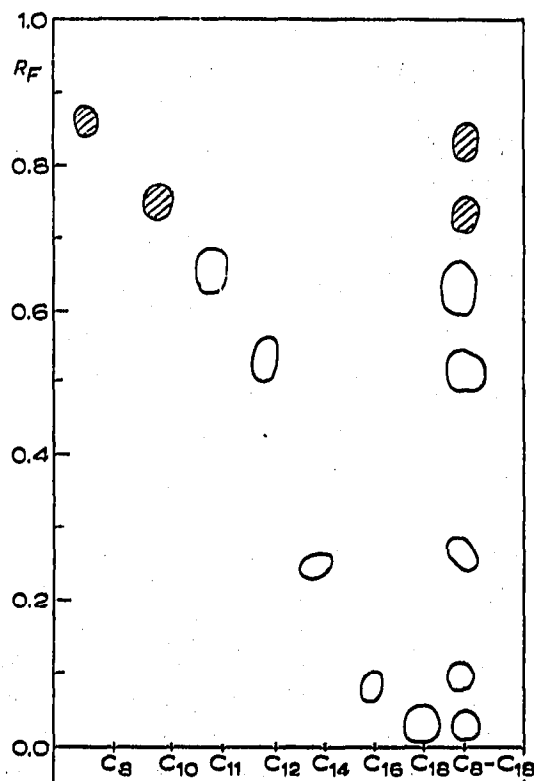
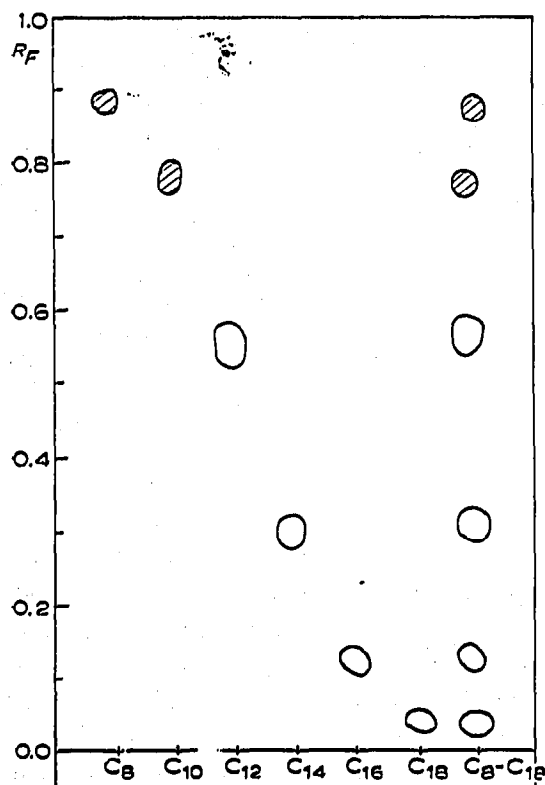


Fig. 1. Na-*n*-Alkylsulfate, MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

Fig. 2. Na-*n*-Alkansulfonate, MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

Tabelle I zeigt, bewirkt eine Hydroxylgruppe eine Verschiebung des Übergangs zu niederen Kettenlängen, Doppelbindung und Oxogruppe aber das Gegenteil.

In den Gemischen beeinflussen sich die verschiedenen Sulfonate gegenseitig, so dass es zu kleinen oder auch grösseren Differenzen im R_F -Wert gegenüber den reinen Substanzen kommen kann. Eine grössere Konzentration der aufgetragenen

TABELLE I

ABHÄNGIGKEIT DES FARBEWECHSELS VOM SULFONATTYP

Sulfonattyp	Auftreten der gelben Farbe bei der Kettenlänge C_n
Na-Alkansulfonate	C_{11}
Na-Alken-(2)-sulfonate	C_{12}
Na-2-Hydroxyalkansulfonate	C_{10}
Na-3-Hydroxyalkansulfonate	C_8 *
Na-2-Oxo-alkansulfonate	C_{13} **
Na-3-Oxo-alkansulfonate	C_{14} **

* Von dieser Reihe waren die niederen Glieder nicht vorhanden.

** Die Kettenlänge C_{13} stand nicht zur Verfügung.

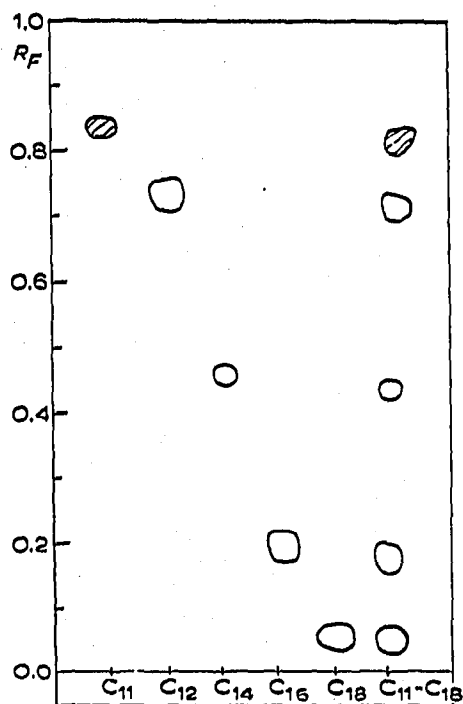


Fig. 3. Na-*n*-Alken-(2)-sulfonate, MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

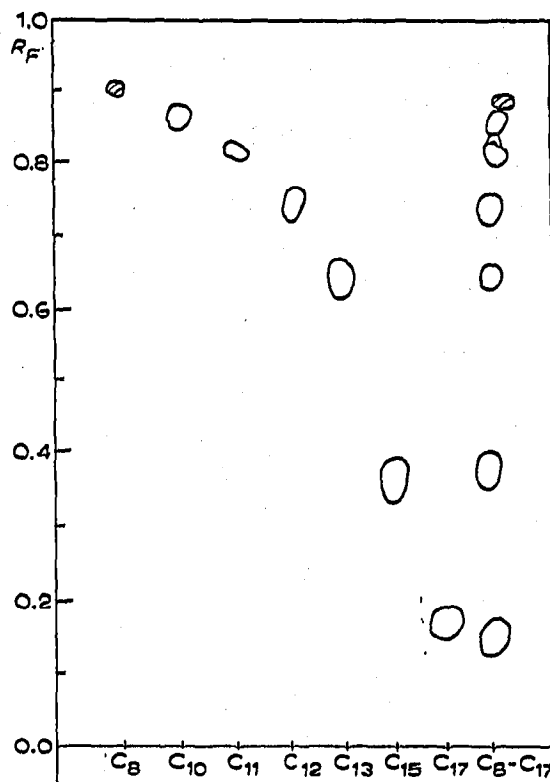


Fig. 4. Na-2-Hydroxy-*n*-alkansulfonate. MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

Substanzen führt zu kleineren R_F -Werten, weil dann die Flecken zum Start hin verlängert werden. Es wurden deshalb stets 20–30 μg Substanz aufgetragen. Auch die Imprägnierung des Papiers kann eine Schwankung der R_F -Werte hervorrufen. Allgemein ist es deshalb beim Arbeiten mit imprägnierten Papieren zweckmässig, bei Stoffen unbekannter Struktur Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen.

In den Reihen der weniger polaren Alkan- und Alkensäulfonate weisen die Glieder mit der Kettenlänge C_{18} unbefriedigende R_F -Werte auf. Durch Veränderung der mobilen Phase erhielten wir das Lösungsmittelgemisch Methanol-Ammoniak (3:2), kurz MA 32, mit dem wir auch die C_{18} -Sulfonate zufriedenstellend chromatographieren konnten. Eine weitere Erhöhung der R_F -Werte dieser Sulfonate wird erreicht, wenn man zur Imprägnierung des Papiers statt der üblichen 5%igen Dodecanollösung eine Lösung von 1% Dodecanol in Benzol verwendet. Dadurch gelingt es, die Flecken der C_{18} -Sulfonate in den optimalen Trennbereich der Papierstreifen zu verschieben (Tabelle II).

Für Sulfonate im Kettenlängenbereich C_8 – C_{10} eignen sich dagegen stark imprägnierte Papiere besser. So konnten wir z.B. die Natrium-1-hydroxyalkan-2-sulfonate C_8 , C_{10} und C_{12} am besten auf Papieren trennen, die mit einer 20%igen Dodecanollösung imprägniert waren (MA 11/absteigend; R_F 0.84; 0.74; 0.47). Sie haben jeweils einen etwas höheren R_F -Wert als die isomeren Natrium-2-hydroxyalkan-1-sulfonate.

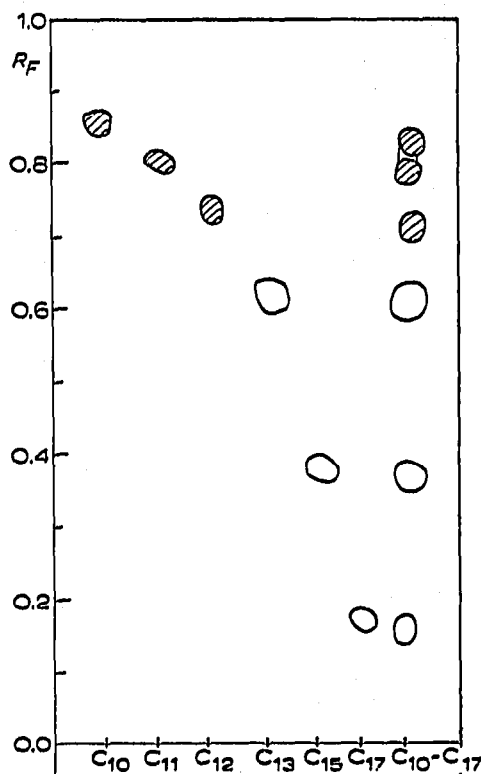
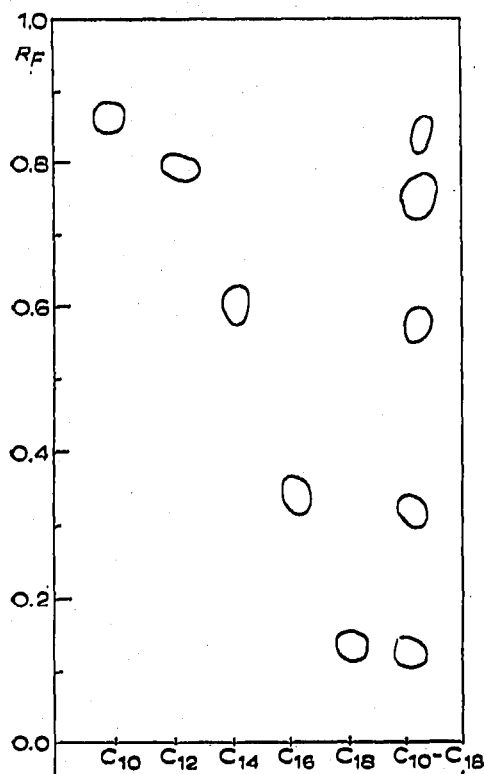


Fig. 5. Na-3-Hydroxy-*n*-alkansulfonate, MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Gelbe Flecken.

Fig. 6. Na-2-Oxo-*n*-alkansulfonate, MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

TABELLE II

R_F-WERTE HÖHERMOLEKULARER SULFONATE UNTER VERSCHIEDENEN BEDINGUNGEN

Sulfonate	MA 11/aufsteig.		MA 32/aufsteig.
	5%ige Dodecanollösung	5%ige Dodecanollösung	1%ige Dodecanollösung
Na-Tetradecen-(2)-	0.46	0.55	
Na-Hexadecen-(2)-	0.19	0.38	0.67
Na-Octadecen-(2)-	0.05	0.22	0.53
Na-Tetradecan-	0.25	0.51	
Na-Hexadecan-	0.08	0.34	0.60
Na-Octadecan-	0.03	0.20	0.46
Na-3-Hydroxy-C ₁₆ -	0.34		0.79
Na-3-Hydroxy-C ₁₈ -	0.13		0.66

SULFONATE GLEICHER KETTENLÄNGE

Bei der papierchromatographischen Untersuchung von Sulfonaten gleicher Kettenlänge und unterschiedlicher funktioneller Gruppen ist die Anwendung mehrerer Trennsysteme vorteilhaft, je nachdem, welche Kettenlänge vorliegt. Die optimale Trennwirkung der genannten Systeme MA 11/aufsteigend (Dodecanolkonzentration

5%), MA 32/aufsteigend (Dodecanolkonzentration 5%) und MA 32/aufsteigend (Dodecanolkonzentration 1%) wird bei den Kettenlängen C_{14} , C_{16} und C_{18} erreicht. Für Trennungen von Sulfonaten der Kettenlänge C_{11} bzw. C_{12} eignet sich das System MA 11/absteigend mit einer Imprägnierlösung von 20% bzw. 5% Dodecanol besser. So wurde mit MA 11/absteigend (Dodecanolkonzentration 20%) ein Gemisch von Na-2-Hydroxyundecan-, Na-Undecen-(2)- und Na-Undecansulfonat gut aufgetrennt (R_F 0.57; 0.47; 0.35).

Fig. 8 zeigt als Beispiel die mit MA 11/absteigend (Dodecanolkonzentration 5%) gelungene Auftrennung eines Sulfonatgemisches der Kettenlänge C_{12} sowie die PC-Analyse eines Sulfonierungsansatzes aus Dodecen-(1) mit Schwefeltrioxid in flüssigem Schwefeldioxid und anschließender alkalischer Hydrolyse. Neben ungesättigten und Hydroxysulfonaten fanden wir in solchen Sulfonierungsansätzen Disulfonate. Ausserdem scheinen höhermolekulare Sulfonate mit einer Kettenlänge C_{24} und darüber enthalten zu sein (Fleck auf der Startlinie). Ähnliche Chromatogramme erhielten wir mit Sulfonierungsansätzen von Tetradecen-(1) und Hexadecen-(1). Mit Hilfe dieser Methode ist es also möglich, Mono- und Disulfonate voneinander zu unterscheiden. Die Disulfonate geben sich durch den hohen R_F -Wert und die braune Farbe ihrer Flecken zu erkennen (über die Isolierung von Disulfonaten aus Sulfo-

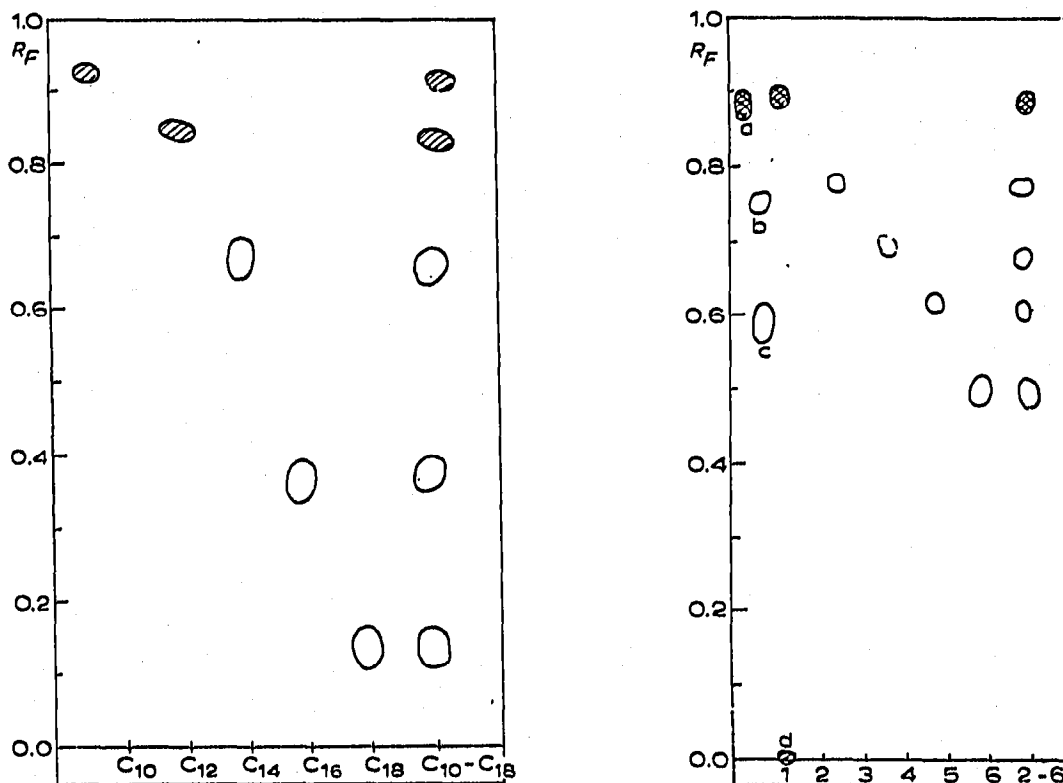


Fig. 7. Na-3-Oxo-*n*-alkansulfonate, MA 11/aufsteigend, 5%ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

Fig. 8. Sulfonatgemische, MA 11/absteigend, 5%ige Dodecanollösung. (1) Sulfonierungsprodukte aus Dodecen-(1): a = Dodecandisulfonate, b = Na-3-Hydroxy-dodecansulfonat, c = Na-Dodecensulfonate; d = Sulfonate $\geq C_{24}$; (2) Dodecandisulfonat; (3) Na-3-Hydroxy-dodecansulfonat; (4) Na-2-Hydroxy-dodecansulfonat; (5) Na-Dodecen-(2)-sulfonat; (6) Na-Dodecansulfonat. Helle Flecken gelb, einfach schraffierter Fleck orange, doppelt schraffierte Flecken braun.

nierungsgemischen und die Herstellung definierter Disulfonate wird in einer weiteren Arbeit berichtet werden).

Die Auftrennung von Sulfatierungsprodukten geradkettiger α -Olefine wird in Fig. 9 wiedergegeben. Neben dem 2-Sulfat, das immer den niedrigsten R_F -Wert besitzt, sind noch weitere Isomere vorhanden. Ausserdem tritt auch hier, ebenso wie bei der Sulfonierung (Fig. 8), eine höhermolekulare Verbindung auf, die am Start zurückbleibt. An einem Gemisch reiner stellungsisomerer n -Hexadecylsulfate wurde eine Auftrennung in die Bestandteile versucht. Gegenüber MA 11 erhielten wir mit MA 32 höhere R_F -Werte und grössere Differenzen zwischen den R_F -Werten der Isomeren. Aber selbst im günstigsten Trennbereich (erreicht durch Imprägnierung mit 2.5 %iger Dodecanollösung) gelingt nur eine Auftrennung des Gemisches der fünf Isomeren in vier Flecke, die miteinander verbunden sind (Fig. 10). Jedoch lassen sich auf diese Weise Hexadecylsulfat-(1) und die isomeren sekundären Sulfate unterscheiden. Ferner sind die Hexadecylsulfate-(3), -(5) und -(8) durch die Farbe ihrer Flecken gegenüber den 1- und 2-Isomeren erkennbar. Die unterschiedliche Färbung der Flecken trotz gleichen Molekulargewichts der Isomeren ist auf die Stellung der Sulfatgruppe im Molekül zurückzuführen. Mit der Wanderung der Sulfatgruppe in die Molekülmitte ist eine Verkürzung der Hauptvalenzkette verbunden, die sich in der Färbung der Flecke bemerkbar macht.

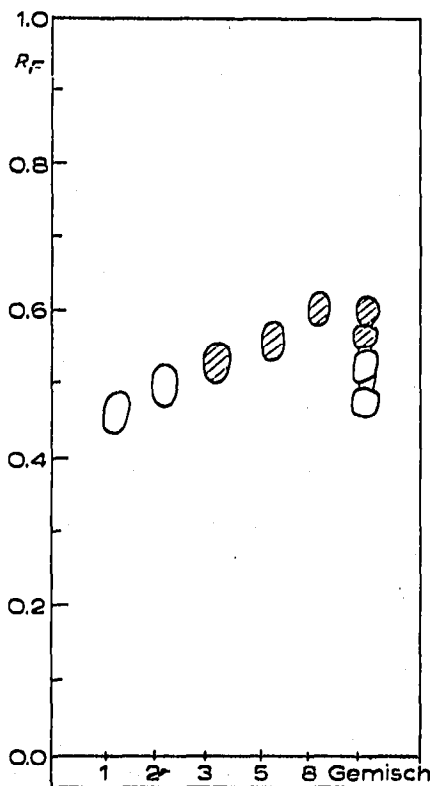
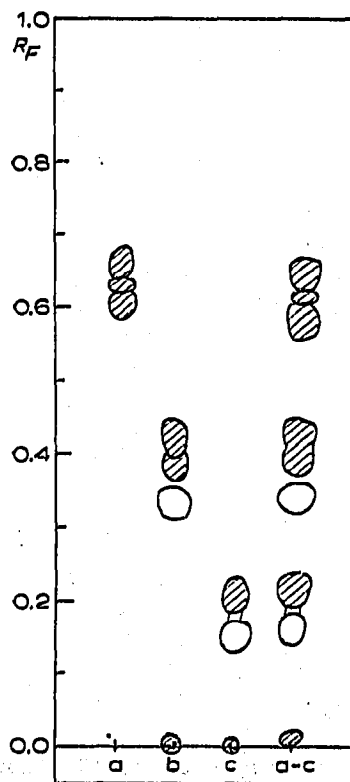


Fig. 9. Sulfatierungsgemische, MA 11/aufsteigend, 5 %ige Dodecanollösung. a = Ausgangsolefin Dodecen-(1); b = Ausgangsolefin Tetradecen-(1); c = Ausgangsolefin Hexadecen-(1). Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

Fig. 10. Stellungsisomere Na- n -Hexadecylsulfate-(x), ($x = 1, 2, 3, 5, 8$). MA 32/aufsteigend; 2.5 %ige Dodecanollösung. Helle Flecken gelb, schraffierte Flecken orange.

Alkansulfonate und Alkylsulfate gleicher Kettenlänge ergeben im Gemisch auf Grund ihrer sehr ähnlichen R_F -Werte jeweils nur einen Fleck.

GEMISCHE HOMOLOGER REIHEN

Alkan- und Alkensäulfonate sind, auch bei Vorhandensein mehrerer Kettenlängen, trennbar. Hydroxyalkan- und Alkensäulfonate, die Hauptbestandteile von Olefin-Sulfonierungsprodukten, lassen sich, wie am Beispiel von C_{11} und C_{12} (Fig. 8) gezeigt wurde, in Sulfonatgemischen gleicher Kettenlänge deutlich unterscheiden. Liegen jedoch mehrere Kettenlängen nebeneinander vor, so ist diese Unterscheidung nicht mehr möglich, da die Sulfonate kritische Paare bilden (z.B. 3-OH- C_{14} und Δ^2 - C_{12} , 3-OH- C_{16} und Δ^2 - C_{14}).

Gute Ergebnisse konnten mit Sulfatierungsgemischen geradzahlig, unverzweigter α -Olefine erreicht werden, die in mehrere Fleckengruppen entsprechend den Kettenlängen aufgetrennt wurden (Fig. 9, Gemisch a-c). Damit ergibt sich z.B. die Möglichkeit, Sulfatierungsprodukte von Ziegler-Olefinen papierchromatographisch zu trennen.

SCHLUSSBEMERKUNG

Für die Chromatographie aliphatischer Sulfonate stehen zwei Lösungsmittelgemische zur Verfügung, die man nach der auf- oder absteigenden Methode und bei unterschiedlichem Imprägnierungsgrad des Papiers benutzen kann, je nach Kettenlänge des zu untersuchenden Materials. Homologe Reihen aliphatischer Sulfonate können im Bereich von C_{10} - C_{18} identifiziert und getrennt werden, wobei eine Kettenlängendifferenz von zwei C-Atomen durchaus nicht immer notwendig ist. Mono- und Disulfonate werden voneinander deutlich unterschieden. Die genannten Systeme sind geeignet, Aufschluss über Sulfonierungs- und Sulfatierungsgemische zu geben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Substanzen

Über die Herstellung der folgenden Sulfonate berichten die jeweils angeführten Arbeiten:

- Na-Alkansulfonate⁵
- Na-Alken-(2)-sulfonate^{9,9}
- Na-2-Hydroxy-alkansulfonate^{7,9}
- Na-3-Hydroxy-alkansulfonate^{8,9}
- Na-2-Oxo-alkansulfonate^{7,9}
- Na-3-Oxo-alkansulfonate^{8,9}
- Na-1-Hydroxy-alkan-2-sulfonate^{7,10}
- Na-*n*-Hexadecylsulfate-(x)¹¹.

Die Sulfonierung der α -Olefine wurde mit Schwefeltrioxid in flüssigem Schwefeldioxid bei -10° durchgeführt¹², woran sich eine Hydrolyse der Sulfone durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali anschloss.

Die Sulfatierung der Olefine erfolgte mit Schwefelsäure (96 %ig) bei 0° bis +10°, die Aufarbeitung nach Neutralisation und alkalischer Hydrolyse mit Benzin und Äthanol in bekannter Weise.

Chromatographie

Chromatographiepapier der Fa. Schleicher u. Schüll 2043 b Mgl wird durch eine 5 %ige Lösung von Dodecanol in Benzol (w/w) durchgezogen und an der Luft getrocknet (bei MA 11/absteigend wird auch eine 20 %ige, bei MA 32/aufsteigend eine 2.5 bzw. 1 %ige Dodecanollösung verwendet).

Als mobile Phasen dienen die Systeme:

MA 11: Methanol-Ammoniak (25 %) = 1:1 (w/w), gesättigt mit Dodecanol.

MA 32: Methanol-Ammoniak (25 %) = 3:2 (w/w), gesättigt mit Dodecanol.

Es wird bei Zimmertemperatur gearbeitet und zwar mit MA 11 nach der auf- und absteigenden, mit MA 32 nach der aufsteigenden Methode. Die Entfernung Start-Front beträgt bei 16 Std. Laufzeit für:

MA 11/absteigend (20 % Dodecanol) *ca.* 18 cm

MA 11/absteigend (5 % Dodecanol) *ca.* 45 cm

MA 11/aufsteigend (5 % Dodecanol) *ca.* 30 cm

MA 32/aufsteigend (5 % Dodecanol) *ca.* 30 cm

MA 32/aufsteigend (1 % Dodecanol) *ca.* 34 cm.

Die entwickelten Papierchromatogramme werden nach dem Trocknen an der Luft mit einer 0.05 %igen wässrigen Lösung von Pinakryptolgelb¹³ besprüht und sofort danach unter der Quarzlampe betrachtet. Gelb, orange und braun gefärbte Flecken werden dabei auf bläulich-grün fluoreszierendem Untergrund sichtbar. Manche Flecken treten erst nach längerer U.V.-Bestrahlung auf, während andere schon bald wieder verschwinden, wenn das Papier trocknet. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 1–5 µg. Gewöhnlich werden 20–30 µg Sulfonat in wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösungen aufgetragen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die papierchromatographische Identifizierung und Trennung aliphatischer Sulfonate (Alkan-, Alken-, 2- und 3-Hydroxyalkan-, 2- und 3-Oxoalkansulfonate; C₁₀–C₁₈) und einiger Alkylsulfate mit Methanol-Ammoniak-Gemischen auf mit Dodecanol imprägnierten Papieren berichtet.

Homologe Reihen von Sulfonaten, ihre Gemische und Mischungen von Sulfonaten gleicher Kettenlänge mit verschiedener funktioneller Gruppe werden untersucht. Das Verfahren eignet sich für die Analyse von Sulfonierungs- und Sulfatierungsgemischen.

SUMMARY

The present paper reports the paper chromatographic identification and separation of aliphatic sulphonates (alkane-, alkene-, 2- and 3-hydroxyalkane-, 2- and 3-oxo-alkane-sulphonates; C₁₀–C₁₈) and some alkyl sulphates on papers impregnated

with dodecanol using methanol-ammonia solvent systems. Several homologous series of sulphonates, their mixtures, and mixtures of sulphonates of the same chainlength but with different functional groups are examined. This method is useful for the analysis of mixtures of sulphonation and sulphation products.

LITERATUR

- 1 F. PÜSCHEL, *Tenside (München)*, 4 (1967) 286.
- 2 H. HOLNESS UND W. R. STONE, *Nature*, 176 (1955) 604.
- 3 F. FRANKS, *Nature*, 176 (1955) 693; *Analyst*, 81 (1956) 390.
- 4 J. BORECKÝ, (a) *Chem. Ind. (London)*, (1962) 265; (b) *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 2761; (c) *ibid.*, 28 (1963) 229.
- 5 R. M. REED UND H. V. TARTAR, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 570.
- 6 C. KAISER UND F. PÜSCHEL, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2926.
- 7 F. PÜSCHEL UND C. KAISER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2903.
- 8 F. PÜSCHEL UND C. KAISER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2917.
- 9 F. PÜSCHEL, *Tenside (München)*, 4 (1967) 320.
- 10 J. K. WEIL, F. D. SMITH UND A. J. STIRTON, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2950.
- 11 F. PÜSCHEL, *Tenside (München)*, 3 (1966) 71.
- 12 F. PÜSCHEL UND C. KAISER, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 735.
- 13 J. BORECKÝ, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 612.

J. Chromatog., 32 (1968) 337-345