

CHROM. 4976

Dünnschichtchromatographie von Sulfonsäureestern

Das Auffinden geeigneter chromatographischer Verfahren war Voraussetzung für die Aufklärung der bei der Sulfonierung von α -Olefinen mit Schwefeltrioxid¹ entstehenden Reaktionsprodukte. Der wasserlösliche Anteil des Sulfonierungsgemisches konnte mit Erfolg papierchromatographisch aufgetrennt werden². Für die wasserunlöslichen Verbindungen, die ein Gemisch von 1,3- und 1,4-Alkansultonen mit offenkettigen Sulfonsäureestern darstellen³, wurde die im Folgenden beschriebene Methode gefunden.

Experimentelles

Die Trennung von Sulfonsäureestern, wie sie in den Sulfonierungsprodukten der α -Olefine vorliegen, gelingt dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel G (Merck; Schichtdicke 0.25 mm, Substanzmenge 20 μ g). Als Laufmittel wird ein Äther-Benzin (Sdp. 60–70°)-Gemisch (8:2) benutzt. Zur Detektion der Verbindungen werden die Platten mit einer 0.2%igen alkoholischen Lösung von 2,7-Dichlorfluorescein besprüht und im UV-Licht betrachtet. Dabei treten gelb gefärbte Flecken auf gelbgrünem Grund auf.

Ergebnisse

Die verschiedenartigen Sulfonsäureester, die bei der Sulfonierung von α -Olefinen mit Schwefeltrioxid neben Sulfonsäuren gebildet werden, konnten bisher nicht vollständig aufgetrennt und identifiziert werden. Nur die relativ leicht kristallisierenden höhermolekularen 1,3-Alkansultone⁴ und einige 1,4-Alkansultone^{3,5} sind aus dem Sulfoniergemisch isoliert worden. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie gelingt es nun, wie in Fig. 1 am Beispiel des wasserunlöslichen Teils einer Dodecen-(1)-Sulfonierung gezeigt wird, sowohl 1,3-Sultone und 1,4-Sultone nebeneinander zu unterscheiden als auch weitere Sulfonsäureester nachzuweisen.

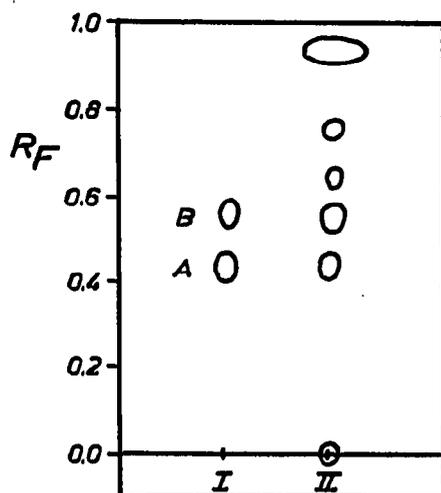


Fig. 1. Dünnschichtchromatographie von Sulfonsäureestern. (I) Sultone: A = Dodecan-1,3-sulton und B = Dodecan-1,4-sulton; (II) wasserunlöslicher Anteil einer Dodecen-(1)-Sulfonierung.

Die *n*-Alkansultone der Kettenlängen C_{10} bis C_{16} ergeben bei der Chromatographie keinen wesentlichen Unterschied im R_F -Wert. So ist es dünnschichtchromatographisch möglich, sämtliche 1,3- und 1,4-Sultone im Kettenlängenbereich C_{10} - C_{16} in je einem Fleck zu vereinigen und beide Flecken voneinander getrennt zu erhalten, auch wenn die Konzentration bedeutend erhöht wird. Das ist vorteilhaft für die Analyse von Sulfonierungsprodukten technischer Gemische von Olefinen mit verschiedenen Kettenlängen. Hierbei erfolgt die Trennung der Sultone nach ihrer Ringgröße. Der Fleck, der in Fig. 1 in Frontnähe erscheint, entspricht einem Gemisch von überwiegend Dodecensulfonsäuredodecylester mit wenig Dodecen³. Drei Sulfonsäure-alkylester: Dodecansulfonsäure-1-dodecylester (I), Dodecansulfonsäure-*sec.*-dodecylester (II) und Dodecensulfonsäure-*sec.*-dodecylester (III), die durch Umsetzung von Sulfonsäurechloriden mit den entsprechenden Alkoholen gewonnen wurden³, ergeben den gleichen Fleck in Frontnähe wie die Sulfonierungsprodukte ohne eine Differenzierung ihrer R_F -Werte. Bemerkenswert ist jedoch, dass die beiden Ester sekundärer Alkohole (II und III) im Gegensatz zu dem Sulfonsäureester des primären (I) eine hydrolytische Zersetzung auf der Kieselgelplatte erleiden können, die sich durch das Auftreten eines zusätzlichen Flecks am Start (Sulfonsäuren) bemerkbar macht. Diese Zersetzung der Ester findet nur beim Lagern der mit Substanz beladenen DC-Platte an der Luft statt, jedoch nicht, wenn die Platte sofort nach Auftragen der Substanzen in die mit dem Laufmitteldampf gesättigte Entwicklungskammer gestellt wird. Der bei den Sulfonierungsprodukten in Fig. 1 am Start erscheinende Fleck beruht ebenfalls auf einer Sulfonsäureesterzersetzung.

Die zwei in Fig. 1 zwischen den Flecken für Dodecensulfonsäuredodecylester und 1,4-Sulton erscheinenden Flecke werden auf Grund der IR-Spektren entsprechender säulenchromatographischer Fraktionen und der Eigenschaften (GC, PC, DC, IR) der Hydrolyseprodukte der wasserunlöslichen Sulfonierungsanteile als Dodecendisulfonsäure-didodecylester und Sultondodecansulfonsäuredodecylester angesehen³.

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

FRITZ PÜSCHEL
DIETRICH PRESCHER

1 F. PÜSCHEL, *Tenside (München)*, 3 (1966) 71.

2 F. PÜSCHEL UND D. PRESCHER, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 337.

3 D. PRESCHER, *Dissertation*, Humboldt-Universität, Berlin, 1970.

4 F. PÜSCHEL UND C. KAISER, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 735.

5 D. M. MARQUIS, S. H. SHARMAN, R. HOUSE UND W. A. SWEENEY, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 43 (1966) 607.

Eingegangen am 9. April 1970; geänderte Fassung am 5. August 1970

J. Chromatog., 53 (1970) 395-396