

DIE ISOMERENBILDUNG BEI DER PHOTOCHEMISCHEN SULFOCHLORIERUNG  
UND SULFOXYDATION VON CARBONSAUREN UND CARBONSAUREDÉRIVATEN

Friedrich Asinger, Bernhard Fell und Axel Commichau <sup>1)</sup>  
Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

(Received 19 April 1966)

Im Zuge unserer Arbeiten über die Substitutionsreaktionen bei den Paraffinkohlenwasserstoffen <sup>2)</sup> untersuchten wir den Einfluß, den die Carboxylgruppe und ihre Abwandlungsprodukte wie die Estergruppe, die Carbonsäurechloridgruppe, die Säureanhydridgruppe und die Nitrilgruppe auf den Eintritt der Sulfochlorid- bzw. Sulfonsäuregruppe bei der Sulfochlorierung und Sulfoxydation ausüben. Wir führten die Untersuchungen am Beispiel der Propionsäure und der Buttersäure sowie einiger Derivate derselben durch. Die Essigsäure und ihre Derivate wurden nur auf ihr Verhalten bei der Sulfoxydation geprüft.

Über die Sulfoxydation von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten ist bisher außer in einigen sehr allgemein gehaltenen Patenten bzw. Patentanmeldungen <sup>3)</sup> nur in einer Arbeit von Topchiev und Mitarbb. <sup>4)</sup> berichtet worden. Diese Autoren fanden bei der Sulfoxydation von Capron-, Önanth- und Laurinsäure nur eine Substitution in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe. Dieser Befund widerspricht allen bisher bekannten Ergebnissen bei radikalischen Substitutionsreaktionen in der aliphatischen Chemie <sup>5)</sup>.

Die Sulfochlorierung von Carbonsäuren wurde bereits von Kharasch und Mitarbb. <sup>6)</sup> ausgeführt. Sie sulfochlorierten z.B. Buttersäure, konnten aber wegen der Schwierigkeiten bei der analytischen Bestimmung der isomeren Sulfobuttersäuredichloride keine Angaben über die Verteilung des Substituenten im Carbonsäuremolekül machen.

Die Ergebnisse unserer Sulfoxydations- und der Sulfochlorierungsversuche mit Propion- und Buttersäure bzw. deren Derivaten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Ein Vergleich der Werte in den Tabellen 1 und 2 zeigt, daß der Einfluß des Substituenten im Molekül auf die Zweitsubstitution bei der Sulfochlorierung größer ist als bei der Sulfoxydation. Der dirigierende Einfluß der einzelnen Substituenten steigt für beide Reaktionen in der Reihe  $-\text{COOH} < -\text{CO})_2\text{O} \approx -\text{COOCH}_3 < -\text{COCl}$  an. Lediglich die Nitrilgruppe zeigt hier bei Sulfochlorierung und Sulfoxydation ein unterschiedliches Verhalten. Wie man aus dem Verhältnis der relativen Reaktivitäten der Wasserstoffatomtypen eines Alkans bei der Sulfochlorierung ( $H_{\text{prim.}}:H_{\text{sek.}}:H_{\text{tert.}} = 1:3:4$ ) <sup>5)</sup> und der Sulfoxydation ( $H_{\text{prim.}}:H_{\text{sek.}}:H_{\text{tert.}} = 1:30:130$ ) <sup>7)</sup> erkennen kann, verläuft die Sulfochlorierung weniger selektiv als die Sulfoxydation. Es ist deshalb überraschend, daß im Falle der substituierten Alkane die Sulfoxydation weniger selektiv verläuft. Anscheinend wirkt sich der induktive Effekt der Carboxylgruppe (bzw. des Derivates derselben) auf den elektrophilen Angriff des jeweiligen Radikals bei der Sulfoxydation und Sulfochlorierung sehr stark unterschiedlich aus <sup>8)</sup>.

Der Einfluß, den der induktive Effekt eines Substituenten auf den Verlauf einer radikalischen Substitutionsreaktion ausübt, ist, wie aus vielen Arbeiten hervorgeht, außerordentlich groß. Der radikalische Angriff eines Chloratoms z.B. sollte bei einem Alkylchlorid, einem Nitril, einer Carbonsäure, einem Ester oder einem Säurechlorid bevorzugt in  $\alpha$ -Stellung erfolgen, da hier

TABELLE 1

Isomerenbildung bei der Sulfoxydation der Propion-<sup>\*</sup>  
und Buttersäure und einiger Derivate dieser Säuren

	Substitutionsprodukt [%]		Ausbeute [g/Stde.]	Relative Reaktivitäten	
	$\alpha$ -	$\beta$ -		$H_A : H_B$	$[\text{:H}_A]$
$C_2H_5COOH$	4	96	3	0.06 : 1	
$C_2H_5COCl$	47	53	4	1.3 : 1	
$(C_2H_5CO)_2O$	56	44	7	2.5 : 1	
$C_2H_5COOCH_3$ **	0	100	2	0 : 1	
-----					
$C_3H_7COOH$ ***	1	88	15	0.14 : 11.5 : 1	
$C_3H_7COCl$	10	58	12	0.5 : 2.8 : 1	
$(C_3H_7CO)_2O$	16	72	25	1.8 : 8.7 : 1	
$C_3H_7COOCH_3$ **	0	84	12	0 : 7.6 : 1	
$C_3H_7CN$	13	65	18	0.9 : 4.4 : 1	

\* Einsatz und Reaktionsbedingungen wie weiter unten beschrieben

\*\* Bei der Sulfoxydation der Methylester entstand wenig Formaldehyd als Nebenprodukt; vgl. hierzu die Sulfoxydation von Essigsäuremethylester Seite 5

\*\*\* Im Reaktionsprodukt wurden etwa 10 % Propansulfonsäure-(f) gefunden, die durch Decarboxylierung von  $\alpha$ -Sulfobuttersäure entstanden waren; sie wurden bei der Berechnung der relativen Reaktivitäten nicht berücksichtigt.

TABELLE 2

Isomerenbildung bei der Sulfochlorierung der Propion-  
und Buttersäure und einiger Derivate dieser Säuren\*

	Substitutionsprodukt [%]			Ausbeute [g/Stde.]	Relative Reaktivitäten $H_{\alpha} : H_{\beta} : H_{\gamma}$
	$\alpha$ -	$\beta$ -	$\delta$ -		
$C_2H_5-COOH$	0	100	-	30 **	
$C_2H_5-COCl$	0	100	-	32	
$(C_2H_5CO)_2O$	0	100	-	30	
$C_2H_5-COOCH_3$	0	100	-	17	
$C_2H_5-CN$	0	100	-	8	
-----					
$C_3H_7-COOH$	0	57	43	30	0 : 2 : 1
$C_3H_7-COCl$	0	28	72	30	0 : 0.6 : 1
$(C_3H_7CO)_2O$	0	51	49	42	0 : 1.6 : 1
$C_3H_7-COOCH_3$	0	53	47	40	0 : 1.7 : 1
$C_3H_7-CN$	0	14	86	15	0 : 0.3 : 1

\* Einsatz und Reaktionsbedingungen wie weiter unten beschrieben

\*\* Das Sulfochlorierungsprodukt der Propionsäure fällt als inneres Sulfocarbon-säureanhydrid an.

durch Abspaltung eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms ein resonanzstabilisiertes Radikal entsteht. Tatsächlich beobachtet man aber nur die Bildung einer geringen Menge an  $\alpha$ -chloriertem Produkt<sup>9)</sup>. Der induktive Effekt des Substituenten behindert die Chlorierung in  $\alpha$ -Stellung ganz außerordentlich stark, während die Stabilisierung des  $\alpha$ -Radikals durch Mesomerie mit dem Substituenten ohne Wirkung bleibt.

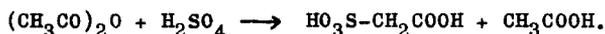
Die Tatsache, daß die primär gebundenen  $\gamma$ -Wasserstoffatome der Buttersäure(derivate) bei der Sulfochlorierung häufiger substituiert werden als bei der Sulfoxydation, zeigt, daß im Kohlenwasserstoffteil der Carbonsäure wieder die gleichen Verhältnisse herrschen wie bei den reinen Alkanen: Auf Grund der geringeren Selektivität der Sulfochlorierung für die einzelnen Wasserstoffatomtypen eines Alkans werden die primär gebundenen Wasserstoffatome der Methylgruppe (die  $\gamma$ -Wasserstoffatome) hier relativ häufiger substituiert als bei der Sulfoxydation.

Bei der Sulfoxydation der Essigsäure, die ähnlich wie die Reaktion mit den höheren Carbonsäuren durchgeführt wurde, entstand keine Sulfoessigsäure, sondern nur Methansulfonsäure neben sehr viel Schwefelsäure (ca. 60 %, bez. auf gebildete Methansulfonsäure), die ja immer als Nebenprodukt der Sulfoxydation in einer Menge von ca. 10-20 % gebildet wird. Die Methansulfonsäure entsteht durch Decarboxylierung von primär gebildeter Sulfoessigsäure, die entweder schon in statu nascendi oder während der Reaktion und der anschließenden Aufarbeitung zerfällt.

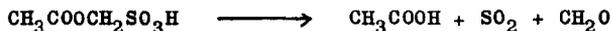
Bei der Sulfoxydation von Acetylchlorid konnte dagegen in guter Ausbeute Sulfoessigsäurechlorid erhalten werden, das durch Hydrolyse mit Wasser in die Sulfoessigsäure übergeführt werden konnte.

Die Sulfoxydation von Essigsäureanhydrid führt mit guten Ausbeuten direkt zur Sulfoessigsäure. Daneben entsteht wenig Methan-

sulfonsäure durch Decarboxylierung der Sulfoessigsäure bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. Weiterhin setzt sich die bei der Sulfoxydation immer bildende Schwefelsäure mit dem Acetanhydrid über die Stufe der Acetylschwefelsäure zur gewünschten Sulfoessigsäure um <sup>10)</sup>, so daß diese Verbindung ihre Entstehung dem Ablauf zweier Reaktionen verdankt:



Bei der Sulfoxydation von Essigsäuremethylester wurde kein Sulfoessigsäuremethylester gebildet. Statt dessen konnte die Bildung von Formaldehyd (Paraformaldehyd) nachgewiesen werden. Dieser ist durch Sulfoxydation der alkoholischen Methylgruppe des Esters und anschließenden Zerfall der gebildeten Verbindung gemäß der Gleichung



entstanden <sup>11)</sup>.

Acetonitril schließlich konnte ebenfalls nicht sulfoxydiert werden.

Bereits in einer früheren Arbeit über die Sulfoxydation der niedermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe konnten wir den starken Einfluß der Temperatur oder eines Lösungsmittels auf das Verhältnis der relativen Reaktivitäten der einzelnen Wasserstoffatomtypen eines Paraffins feststellen <sup>7)</sup>. Ähnliches beobachteten wir auch bei der Sulfoxydation der Buttersäure bei verschiedenen Temperaturen, wie aus den Werten der Tabelle 3 hervorgeht.

Die Verwendung eines Lösungsmittels hat auch bei der Sulfoxydation der Buttersäure einen deutlichen Einfluß auf die Isomerenbildung. Während die Sulfoxydation der reinen Buttersäure bei 17° ein Reaktivitätsverhältnis  $H_\alpha : H_\beta = 1 : 12$  ergab, fanden wir bei der Sulfoxydation einer 10-proz. Lösung von Butter-

säure in Tetrachlorkohlenstoff unter sonst gleichen Bedingungen ein Verhältnis von  $H_{\gamma} : H_{\beta} = 1 : 6$ .

TABELLE 3

Temperatureinfluß auf die relativen Reaktivitäten der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Wasserstoffatome der Buttersäure bei deren Sulfoxydation\*

Temp.	17°C	40°C	70°C	96°C
Rel. Reakt. $H_{\gamma} : H_{\beta}$	1 : 12	1 : 9	1 : 3	1 : 1

\* Reaktionsbedingungen: 400 ccm Buttersäure, UV-Lampe Q 700 der Quarzlampen GmbH., Hanau, 10 l  $SO_2$  und 5 l  $O_2$  pro Stde.

Durchführung der Versuche, Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsprodukte:

Die Sulfoxydationsversuche wurden in einer etwa 4 cm weiten und 50 cm hohen Röhre aus Quarzglas durchgeführt. Als UV-Lichtquelle diente eine im Abstand von 15 cm von der Reaktionsröhre aufgestellte Quecksilberdampflampe Q 700 der Quarzlampen GmbH., Hanau/Main ( $\lambda_{max} = 366 \text{ m}\mu$ ). Mit Hilfe einer ins Reaktionsgemisch eintauchenden Kühlschlange wurde die Temperatur bei 17°C gehalten. In das Reaktionsgefäß wurden etwa 450 ccm der Carbonsäure bzw. des Carbonsäurederivates eingefüllt und unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht 5-6 Stdn. lang mit einem Gemisch von 10 l/Stde.  $SO_2$  und 5 l/Stde.  $O_2$  begast. Danach wurde das gesamte Reaktionsprodukt i.Vak. der Wasserstrahlpumpe entgast und nicht umgesetztes Ausgangsprodukt abdestilliert. Der Rückstand bzw. ein Teil desselben wurde, wenn von den freien Carbonsäuren ausgegangen worden war, direkt mit Diazomethan

verestert und gaschromatographisch untersucht <sup>12)</sup> oder im Falle der Carbonsäurederivate mit Kalilauge quantitativ verseift, in diese Lösung dann ein trockener Chlorwasserstoffstrom bis zur Sättigung eingeleitet, vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltriert und schließlich durch Eindampfen i.Vak. von der Salzsäure befreit. Die weitere Verarbeitung erfolgte dann wie bereits beschrieben <sup>12)</sup>.

Die Sulfochlorierung wurde in der gleichen Apparatur wie die Sulfoxydation ausgeführt. Um die Nebenreaktion der Sulfurylchloridbildung zurückzudrängen, wurden 150 g der Carbonsäure (bzw. des Carbonsäurederivates) mit 300 g Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und bei 17°C mit einem Gemisch von 8 l/Stde. Chlor und 10 l/Stde. Schwefeldioxid begast. Als Strahlenquelle diente die bereits genannte UV-Lampe Q 700. Vom Reaktionsprodukt wurde ähnlich wie bei der Sulfoxydation Lösungsmittel und nicht umgesetztes Ausgangsprodukt abdestilliert, der Rückstand durch längeres Kochen mit Wasser hydrolysiert und die so erhaltenen Sulfo-carbonsäuren mit Diazomethan verestert und gaschromatographisch analysiert.

Die Aufarbeitung des Sulfoxydationsproduktes der Essigsäure erfolgte so, daß zuerst im Wasserstrahlvakuum die nicht umgesetzte Essigsäure abgetrennt wurde. Das zurückbleibende Rohsulfoxydationsprodukt wurde dann mit der zur Fällung der Schwefelsäure nötigen Menge Barytlauge versetzt, abfiltriert und die Methansulfonsäure durch Eindampfen des Filtrats und Destillation rein gewonnen.

- 1) Teil der Dissertat. A. Commichau, Techn. Hochschule Aachen, 1965, zugleich IV. Mittel. der Reihe "Über die gemeinsame Einwirkung von Schwefeldioxid und Sauerstoff auf gesättigte Kohlenwasserstoffe"; III. Mittel.: Chem. Ber. 98, 2154 [1965].
- 2) vgl. z.B. F. Asinger und B. Fell, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 17, 74 [1964] und 18, 273 [1965].
- 3) DBP 907 053 vom 22.3.1954 der Farbwerke Hoechst, Erf. G. Cramer und K. Schimmelschmidt, (C.A. 49, 4009 [1955]); DBP 918 444 vom 27.9.1954 der Farbwerke Hoechst, Erf. E. Fischer (C.A. 52, 13782 [1958]).
- 4) L. G. Evgen'eva, A. V. Topchiev und G. M. Tsiguro, Tr. Mosk. Inst. Neft'ekhim. i Gas. prom. 44, 114 [1963] (C.A. 60, 9137 [1964]).
- 5) vgl. z.B. F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe S. 591 ff, Akademie-Verlag Berlin 1956.
- 6) M. S. Kharasch, T. H. Chao und H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2393 [1940].
- 7) F. Asinger, B. Fell und A. Commichau, Chem. Ber. 98, 2154 [1965].
- 8) vgl. auch F. Asinger, B. Fell und H. Scherb, Chem. Ber. 96, 2831 [1963].
- 9) vgl. z.B. H. Singh u. J. M. Tedder, Chem. Communications 1, 5 [1965].
- 10) C. J. Malm, L. J. Tanghe u. J. T. Schmitt, Ind. Engng. Chem. 53, 363 [1961].
- 11) W. M. Lauer und C. M. Langkammerer, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2360 [1965].
- 12) E. Bendel, B. Fell, A. Commichau, H. Hübner und W. Meltzow, J. Chromatog. 19, 277 [1965].