

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und HELMUT SCHERB¹⁾

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht, XI²⁾

Über die Zusammensetzung der Sulfochlorierungsprodukte von n-Hexan-sulfochlorid-(1)

Aus dem Institut für Technische Chemie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 30. März 1963)

Bei der Sulfochlorierung von n-Hexan-sulfochlorid-(1) wird kein geminales und vicinales Disulfochlorid gebildet; auch am dritten Kohlenstoffatom ist die Zweitsubstitution noch stark behindert. Vom vierten Kohlenstoffatom an erfolgt die Zweitsubstitution wieder nach statistischen Gesetzmäßigkeiten. Die Untersuchung der bei der Sulfochlorierung von n-Hexan-sulfochlorid-(1) als Nebenprodukte entstehenden x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) zeigt analoge Verhältnisse.

Wie bei allen anderen Substitutionsreaktionen höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe tritt auch bei der Sulfochlorierung mit steigendem Umsatz Di- und Polysubstitution immer deutlicher hervor³⁾.

Unter Annahme einer durch den Erstsubstituenten unbeeinflussten Zweitsubstitution sollte nach 50-proz. Umsatz des Paraffinkohlenwasserstoffs bei der Sulfochlorierung ein Gemisch aus 68 Mol-% Monosulfochlorid, 20 Mol-% Disulfochlorid und 12 Mol-% höhersulfochlorierten Produkten vorliegen⁴⁾, berechnet auf das Umsetzungsprodukt.

Nach unseren früheren Arbeiten enthielten die Disulfochlorierungsprodukte von Propan, n-Butan, Isobutan und n-Dodecan weder geminale noch vicinale Anteile⁵⁻⁸⁾. Die erste Sulfochloridgruppe im Molekül verhindert also eine Zweitsubstitution am gleichen und am benachbarten Kohlenstoffatom. Der Anteil an mehrfach sulfochloriertem Produkt liegt deshalb stets niedriger als der unter der Annahme einer unbeeinflussten Weiterreaktion errechnete⁹⁾. Einen ähnlichen Einfluß wie die Sulfochloridgruppe übt ein Chlorsubstituent aus⁹⁾.

Bei der Sulfochlorierung des 1-Chlor-butans tritt das geminale Disubstitutionsprodukt nicht auf; die Bildung des 2-Sulfochlorids ist umstritten^{10,11)}. 2-Chlor-propan konnte nicht

1) Teil der Dissertat. H. SCHERB, Techn. Hochschule Aachen 1962.

2) X. Mitteil.: F. ASINGER und G. FREITAG, J. prakt. Chem. [4], 7 (5-6) 21 [1959].

3) Vgl. F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, 1. Aufl., S. 395-476 und 650-654, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

4) F. ASINGER und H.-J. NAGGATZ, J. prakt. Chem. [4] 2, 37 [1955].

5) F. ASINGER, W. SCHMIDT und F. EBENEDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 34 [1942].

6) F. ASINGER, F. EBENEDER und E. BÖCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 42 [1942].

7) F. ASINGER und F. EBENEDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 344 [1942].

8) F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 191 [1944].

9) Vgl. I. c. 3), S. 676-680.

10) H. J. HELBERGER, G. MANECKE und H. M. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 562, 23 [1949].

11) A. P. TERENTJEFF und A. J. GERSCHENOWITSCH, J. allg. Chem. (russ.) 23, 208 [1953], C. A. 48, 2569 [1954].

sulfochloriert werden¹¹⁾. Auch bei der Chlorierung von Butan-sulfochlorid-(1) erhielten L. HORNER und L. SCHÄFER¹²⁾ keine geminale und nur 0.3% vicinale Substitution, während die 3- und 4-Chlor-Verbindung zu 36% und 64% gebildet wurden. Unter Berücksichtigung dieser und unserer im folgenden geschilderten Resultate kann man annehmen, daß die Ergebnisse von HELBERGER und Mitarbb.¹⁰⁾ bezüglich der vicinalen Substitution auf einem Irrtum beruhen.

Wir wählten als Modell für das Studium der Zweifachsulfochlorierung das Hexan-molekül, weil es schon als repräsentativ für längerkettige Paraffinkohlenwasserstoffe gelten kann, die Analyse der zu erwartenden Disubstitutionsprodukte aber noch einfach möglich ist. Bei der Sulfochlorierung von n-Hexan können neben den drei isomeren Monosulfochloriden sechs isomere Disulfochloride gebildet werden, da eine geminale oder vicinale Disubstitution nicht eintritt.

Eine Vereinfachung erreichten wir dadurch, daß wir vorerst von reinem n-Hexan-sulfochlorid-(1) ausgingen, bei dessen weiterer Sulfochlorierung nur noch vier Disulfochloride entstehen können. Daneben untersuchten wir auch die Zusammensetzung der in geringen Mengen anfallenden x-Chlor-n-hexansulfochloride-(1).

Die Sulfochlorierung des n-Hexan-sulfochlorids-(1) wurde in einer Quarzapparatur unter intensiver Bestrahlung mit ultravioletem Licht vorgenommen. Chlor und Schwefeldioxyd im Verhältnis 1:1.25 wurden in einer für einen 50- bzw. 67-proz. Umsatz (sog. „Halb- bzw. Zweidrittelsulfochlorierung“) berechneten Menge entweder in das reine n-Hexan-sulfochlorid-(1) oder in dessen Tetrachlorkohlenstofflösung eingeleitet. Ohne die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gingen über 50% des eingesetzten Chlors und Schwefeldioxyds durch Sulfurylchloridbildung verloren. Der Verlust ging auf 25% zurück, wenn in Tetrachlorkohlenstofflösung sulfochloriert wurde.

Das Produkt der „Zweidrittelsulfochlorierung“ (in Klammern „Halbsulfochlorierung“) des n-Hexan-sulfochlorids-(1) in Tetrachlorkohlenstoff enthielt nach Entfernung des Sulfurylchlorids 50.8 (75.9) Mol-% Ausgangsmaterial, 42.9 (20.3) Mol-% 1.x-Disulfochlorid und 6.3 (3.8) Mol-% x-Chlor-n-hexan-sulfochlorid-(1).

Die Zusammensetzung der Gemische konnte aus dem Gehalt an Gesamtchlor und hydrolysierbarem Chlor ermittelt werden¹³⁾. Aus bereits oben erwähnten Gründen war nicht mit der Bildung von faßbaren Mengen an dreifach substituierten n-Hexan-derivaten zu rechnen.

Die präparative Auftrennung des Sulfochlorierungsproduktes in unumgesetztes Sulfochlorid, n-Hexan-disulfochloride-(1.x) und x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) erfolgte adsorptionschromatographisch an einer Kieselgelsäule. Die früher mit gutem Erfolg angewandte Methode der Trennung der längerkettigen Mono- von den Polysulfochloriden^{4,14)} durch Behandeln des Gemisches mit tiefgeköhltem n-Pentan (ca. -30°) scheiterte vor allem an der geringen Löslichkeit des n-Hexan-sulfochlorids-(1).

Die quantitative Zusammensetzung des so isolierten n-Hexan-disulfochlorid-(1.x)-Isomerengemisches wurde durch gaschromatographische Analyse der mittels ther-

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 635, 31 [1960].

¹³⁾ Vgl. I. c. 3), S. 416.

¹⁴⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. F. ASINGER) Dtsch. Reichs-Pat. 711821 (7. 10. 1941), C. 1942 I, 1448; I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. F. ASINGER und W. SCHMIDT) Dtsch. Reichs-Pat. 734562 (19. 4. 1943), C. 1943 II, 1426.

mischer Desulfurierung leicht zugänglichen 1.x-Dichlor-n-hexane ermittelt. Die als Nebenprodukt entstehenden x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) wurden entsprechend in die 1.x-Dichlor-n-hexane übergeführt und gaschromatographisch analysiert.

Bereits HORNER und SCHÄFER¹²⁾ gelang die gaschromatographische Analyse von 1.x-Dichlor-n-hexanen an einer Dioctylphthalat-Kolonne (30% auf Sterchamol). Wir verwendeten mit sehr gutem Erfolg eine 180 cm-Kolonne mit 8 Gew.-% β,β' -Imino-dipropionitril auf Chromosorb R.

Die Desulfurierung aliphatischer Sulfochloride erfolgt durch Erhitzen auf 170–190°. Das entstehende Chloralkan enthält das Chloratom am gleichen Kohlenstoffatom, an dem vorher die Sulfochloridgruppe gebunden war^{3,8,10,11,15,16}). Während das primäre n-Hexan-sulfochlorid-(1) bei 123°/16 Torr noch ohne merkliche Zersetzung destillierbar ist, spalten die sekundären n-Hexan-sulfochloride bereits bei 90–100° teilweise Schwefeldioxyd ab. Für die Desulfurierung der isomeren n-Dodecansulfochloride erwies sich bezüglich Geschwindigkeit und Selektivität die Umsetzung bei 140–150° als optimal⁸⁾.

Bei der thermischen Desulfurierung von Sulfochloriden tritt immer als Nebenreaktion eine Dehydrochlorierung auf^{16–20)}. Synthetisches n-Hexan-disulfochlorid-(1.5) und -(1.6) sowie das aus dem Sulfochlorierungsprodukt des n-Hexan-sulfochlorids-(1) säulenchromatographisch abgetrennte Gemisch der isomeren n-Hexan-disulfochloride-(1.x) wurden in siedendem *trans*-Dekalin desulfiert. Die entstehenden Gase, SO₂ und HCl, wurden bestimmt wie im Versuchsteil (S. 2838) beschrieben und ergaben den in Tab. 1 bzw. 2 aufgeführten Desulfierungs- bzw. Dehydrochlorierungsgrad (Prozentsatz der bei vollständiger Zersetzung des Sulfochlorids zu erwartenden Menge an Schwefeldioxyd bzw. Chlorwasserstoff). Geschwindigkeitsunterschiede bei den einzelnen Disulfochloriden sind nur noch schwer festzustellen.

Tab. 1. Desulfurierung von n-Hexan-disulfochloriden in siedendem *trans*-Dekalin (185°)

Zeit (Stdn.)	n-Hexan-disulfo- chlorid-(1.6)	% Desulfierungsgrad	
		n-Hexan-disulfo- chlorid-(1.5)	n-Hexan-disulfochloride-(1.x) aus der Säulenchromatographie
0.5	76.1	78.1	81.0
1	89.4	91.0	92.2
1.5	93.4	94.5	95.0
2	95.1	96.3	96.2
3	97.2	97.6	97.4
5	98.1	98.5	98.3
10	99.2	99.5	99.5

Deutliche Unterschiede zeigen die einzelnen Disulfochloride in ihrem Dehydrochlorierungsgrad (Tab. 2). Wie aus den Tab. 1 und 2 ersichtlich, nehmen Desulfurierung und Dehydrochlorierung den gleichen zeitlichen Verlauf. Die Desulfurierung in siedendem Dekalin ist in etwa fünf Stunden praktisch vollständig. Von diesem Zeitpunkt an wird auch nur noch

15) I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. P. HEROLD und F. ASINGER) Dtsch. Reichs-Pat. 740677 (9. 9. 1943), C. A. 40, 5887 [1946].

16) G. GEISELER und H. REINHARDT, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 28, 24 [1961].

17) G. GEISELER und R. KUSCHMIERS, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 28, 33 [1961].

18) D. H. R. BARTON und A. J. HEAD, Trans. Faraday Soc. 46, 114 [1950].

19) D. H. R. BARTON, A. J. HEAD und R. J. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1951, 2039.

20) H. F. HERBRANDSON, W. S. KELLY und J. VERSNELL, J. Amer. chem. Soc. 80, 3301 [1958].

geringe Chlorwasserstoffbildung beobachtet. Werden die reinen 1.x-Dichlor-n-hexane in Dekalin fünf Stunden unter Durchleiten eines Stickstoffstromes auf die Desulfierungstemperatur erhitzt, so erfolgt nur eine minimale Abspaltung von Chlorwasserstoff. Das bestätigt die Befunde anderer Autoren^{16,17)}, daß die Chlorwasserstoffabspaltung nicht aus bereits gebildetem Alkylhalogenid, sondern während der Desulfierung erfolgt.

Tab. 2. Dehydrochlorierung von n-Hexan-disulfochloriden in siedendem *trans*-Dekalin (185°)

Zeit (Stdn.)	n-Hexan-disulfo- chlorid-(1.6)	% Dehydrochlorierungsgrad	
		n-Hexan-disulfo- chlorid-(1.5)	n-Hexan-disulfochloride-(1.x) aus der Säulenchromatographie
0.5	3.5	14.4	11.4
1	6.2	17.6	15.2
1.5	7.9	19.8	17.1
2	9.2	20.9	18.2
3	11.3	22.5	19.6
5	13.2	23.7	20.5
10	13.4	24.7	21.7

Die starken Unterschiede im Dehydrochlorierungsgrad des 1.5- und 1.6-Disulfochlorids lassen bereits erkennen, daß die Zusammensetzung der bei der Desulfierung des n-Hexan-disulfochlorid-(1.x)-Gemisches entstehenden Dichlor-n-hexane nicht mehr der ursprünglichen Zusammensetzung der Disulfochloride entspricht. Durch den hohen Dehydrochlorierungsgrad der Disulfochloride mit einer sekundären Sulfochloridgruppe werden im Desulfierungsprodukt die entsprechenden Dichlor-n-hexane zu niedrig gefunden. Es darf aber angenommen werden, daß dieser große Unterschied lediglich zwischen dem n-Hexan-disulfochlorid-(1.6) mit seinen zwei primären Sulfochloridgruppen und den übrigen Disulfochloriden mit je einer primären und einer sekundären Sulfochloridgruppe besteht, daß sich jedoch letztere untereinander im Dehydrochlorierungsgrad nur wenig unterscheiden. Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Dichlor-n-hexane im Desulfierungsgemisch kann daher entsprechend dem unterschiedlichen Dehydrochlorierungsgrad der eingesetzten Sulfochloride korrigiert werden.

Die Brauchbarkeit der Desulfierungsmethode für die Aufklärung der Isomerenverteilung bei der Disulfochlorierung wurde mit einem Testgemisch von n-Hexan-disulfochlorid-(1.5) und -(1.6), das unter den gleichen Bedingungen wie die Versuchsgemische desulfiert wurde, geprüft.

Bei zweistündiger Desulfierung des n-Hexan-disulfochlorid-(1.x)-Gemisches aus der Sulfochlorierung von n-Hexan-sulfochlorid-(1) in der doppelten Menge Dekalin enthält das Desulfierungsprodukt die entsprechenden Dichlor-n-hexane in folgender Zusammensetzung:

1.3-Dichlor-n-hexan	3.6 %	1.5-Dichlor-n-hexan	36.4 %
1.4-Dichlor-n-hexan	34.4 %	1.6-Dichlor-n-hexan	25.6 %

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dehydrochlorierung bei der Desulfierung der einzelnen n-Hexan-disulfochloride ergibt sich daraus die Zusammensetzung des ursprünglichen Disulfochloridgemisches:

n-Hexan-disulfochlorid-(1.3)	3.7 %	n-Hexan-disulfochlorid-(1.5)	37.6 %
n-Hexan-disulfochlorid-(1.4)	35.6 %	n-Hexan-disulfochlorid-(1.6)	23.1 %

Aus den gefundenen Werten können die relativen Reaktivitäten (*R*) der Wasserstoffatome in n-Hexan-sulfochlorid-(1) bei der Zweitsulfochlorierung in Abhängigkeit von ihrer Stellung im Molekül berechnet werden.

(6) (5) (4) (3) (2) (1)

Für das Molekül CH₃—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—SO₂Cl soll gelten (Di = Disulfochlorid):

$$R_6 : R_5 : R_4 : R_3 = \frac{\% \text{ 1.6-Di }}{3} : \frac{\% \text{ 1.5-Di }}{2} : \frac{\% \text{ 1.4-Di }}{2} : \frac{\% \text{ 1.3-Di }}{2}$$

Setzt man den Wert *R*₆ für die relative Reaktivität der Wasserstoffatome an der endständigen Methylgruppe gleich 1, so ergibt sich für die übrigen Wasserstoffatome folgende Relation:

$$R_6 : R_5 : R_4 : R_3 = 1 : 2.45 : 2.31 : 0.24$$

Die bereits in früheren Untersuchungen⁵⁻⁸⁾ gemachte Feststellung, daß bei der Sulfochlorierung weder geminale noch vicinale Disulfochloride gebildet werden, fand auch bei der Sulfochlorierung von n-Hexan-sulfochlorid-(1) ihre Bestätigung.

Selbst am dritten Kohlenstoffatom ist die Substitution noch sehr stark behindert, während vom vierten Kohlenstoffatom an wieder eine statistische Substitution erfolgt.

Bei der Sulfochlorierung von n-Hexan-sulfochlorid-(1) entstehen durch die als Nebenreaktion ablaufende Kettenchlorierung x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1). Ihre Desulfurierung liefert genau wie bei den Disulfochloriden die entsprechenden 1,x-Dichlor-n-hexane.

Die Desulfurierung der säulenchromatographisch isolierten isomeren x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) wurde wie bei den Disulfochloriden in siedendem *trans*-Dekalin vorgenommen und war nach zwei Stunden beendet. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes läßt keinen eindeutigen Schluß zu, ob in dem Gemisch auch 1,2-Dichlor-n-hexan vorhanden ist; sein Anteil müßte unter einem Prozent liegen. Die Auswertung des Chromatogramms erfolgte daher nur für die übrigen Dichlor-n-hexane. Für das ursprüngliche Gemisch der x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) ergibt sich folgende Zusammensetzung:

3-Chlor-n-hexan-sulfochlorid-(1)	9.9 %
4-Chlor-n-hexan-sulfochlorid-(1)	35.0 %
5-Chlor-n-hexan-sulfochlorid-(1)	35.8 %
6-Chlor-n-hexan-sulfochlorid-(1)	19.3 %

Hieraus ergeben sich die relativen Reaktivitäten (*R'*) der Wasserstoffatome des n-Hexan-sulfochlorids-(1) bei der Kettenchlorierung zu:

$$R'_6 : R'_5 : R'_4 : R'_3 = 1 : 2.78 : 2.72 : 0.77$$

Auch die Kettenchlorierung ist am dritten Kohlenstoffatom noch stark gehemmt, allerdings in einem geringeren Ausmaß als die Sulfochlorierung. Vom vierten Kohlenstoffatom an erfolgt die Kettenchlorierung wieder rein statistisch.

Die gaschromatographischen Untersuchungen, an denen sich in dankenswerter Weise auch Herr cand. phys. W. MELTZOW beteiligte, wurden in der analytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. ELISABETH BENDEL durchgeführt.

Herzlich danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, aus deren Mitteln der Gaschromatograph beschafft wurde, für die Förderung dieser Arbeit.

Unser besonderer Dank gilt dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN für die gesamte Finanzierung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

n-Hexan-sulfochlorid-(1) wurde nach der Rhodanidmethode von T. B. JOHNSON und J. B. DOUGLAS²¹⁾ in bereits früher beschriebener Weise⁵⁾ synthetisiert.

n-Hexan-disulfochlorid-(1.6) wurde ebenfalls nach der Rhodanidmethode gemäß einer Vorschrift von G. GEISELER und F. ASINGER²²⁾ dargestellt.

n-Hexan-disulfochlorid-(1.5): 61.0 g (250 mMol) 1.5-Dibrom-*n*-hexan (Darstellung s. S. 2839), 58.3 g (600 mMol) Kaliumrhodanid und 250 ccm 95-proz. Äthanol werden unter Rühren 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wird die Hauptmenge des Alkohols bei ca. 100 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird mit soviel Wasser versetzt, daß sich die anorganischen Salze vollständig lösen. Das zurückbleibende Öl nimmt man in Äther auf, schüttelt die wäßr. Phase dreimal mit Äther aus und wäscht die vereinigten Ätherlösungen so lange mit Wasser, bis dieses mit Eisen(III)-salz keine Rhodanidreaktion mehr zeigt. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Man erhält 49 g blaßgelbes Öl (98 % d. Th.), n_D^{20} 1.5216.

$C_8H_{12}N_2S_2$ (200.3) Ber. C 47.96 H 6.04 N 13.98 S 32.01

Gef. C 47.8 H 6.1 N 14.1 S 32.3

Um eine Umlagerung der Rhodan- in die Isorhodangruppe zu vermeiden, wird das Rohprodukt direkt oxydierend chloriert. 40.0 g (200 mMol) des Produktes liefern, unter kräftigem Rühren in 400 ccm Wasser suspendiert und in der üblichen Weise mit Chlor behandelt, 43.3 g eines blaßgelben Öls, das — wie eine Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors und des Gesamtchlors zeigt — nur zu 55 % aus *n*-Hexan-disulfochlorid-(1.5) besteht. Der Rest ist 5-Chlor-*n*-hexan-sulfochlorid-(1), entstanden durch Umlagerung der sekundären Rhodangruppe zur Isorhodangruppe, die bei der oxydativen Chlorierung kein Sulfochlorid, sondern Alkylchlorid ergibt.

Die Trennung der beiden Komponenten wird an Kieselgel, Korngröße 0.05—0.20 mm (Fa. Merck, Darmstadt, für Chromatographie), vorgenommen, das man vor der Verwendung 24 Stdn. bei 140° trocknet. Als Chromatographiersäule dient eine mit 15 g des getrockneten Kieselgels gefüllte 50-ccm-Bürette mit senkrechtem Auslauf. Auf die Säule werden zunächst 30 ccm Petroläther (63—80°) gegeben. Nachdem der überschüss. Petroläther durchgeflossen ist, werden 3.0 g des Gemisches *n*-Hexan-disulfochlorid-(1.5)/5-Chlor-*n*-hexan-sulfochlorid-(1) in 5 ccm Benzol aufgegeben. Es wird mit Petroläther/Benzol (4 : 1) bei einer Tropfgeschwindigkeit von 20 Tropfen pro Min. eluiert (10-ccm-Fractionen). Am Gewicht des Eindampfrückstandes der Fractionen läßt sich bereits die Trennung erkennen. Eine Kontrolle bietet der Brechungsindex und die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors durch Titration mit Natriummethylatlösung. Nach vollständiger Abtrennung der Erstkomponenten werden mit reinem Benzol insgesamt 1.58 g (52.7 % des Einsatzgewichtes) Disulfochlorid eluiert, n_D^{20} 1.5083.

$C_6H_{12}Cl_2O_4S_2$ (283.2) Ber. Cl 25.04 S 22.64 Gef. Cl 25.1 S 22.4

Sulfochlorierung von *n*-Hexan-sulfochlorid-(1)

Halbsulfochlorierung ohne Lösungsmittel: 185 g (1000 mMol) *n*-Hexan-sulfochlorid-(1) werden in einem Quarzrohr mit Gaseinleitungsfritte, Thermometer und Kühlschlange unter Bestrahlung mit einem Heraeus-Quarzbrenner Q 400 innerhalb von 60 Min. mit 35.5 g (500 mMol) Chlor und 40 g (625 mMol) Schwefeldioxyd begast. Die Temperatur steigt trotz Innenkühlung auf etwa 35—40° und sinkt nach einiger Zeit wieder ab. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch i. Vak. bei 50° unter Hindurchsaugen eines feinen Luft-

²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2548 [1939].

²²⁾ Chem. Ber. **89**, 1100 [1956].

stromes von gelösten Gasen und gebildetem Sulfurylchlorid befreit. Es verbleiben 205 g Reaktionsprodukt, nicht umgesetztes Sulfochlorid, n-Hexan-disulfochloride-(1.x) und x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) enthaltend, n_D^{20} 1.4686. Das Rohprodukt enthält 21.4% Gesamtchlor, 20.7% hydrolysierbares Chlor, 18.7% Schwefel und dementsprechend 0.7% Kettenchlor.

Zweidrittelsulfochlorierung in Tetrachlorkohlenstoff: In eine Lösung von 92.3 g (500 mMol) n-Hexan-sulfochlorid-(1) in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff, welche sich in einem Quarzrohr mit Gaseinleitungsfritte, Thermometer und Kühlschlange befindet, werden innerhalb von 60 Min. 23.6 g (330 mMol) Chlor und 26.7 g (416 mMol) Schwefeldioxyd unter Bestrahlung mit einem Heraeus-Quarzbrenner Q 400 eingeleitet. Die Temperatur wird durch Innenkühlung auf etwa 20° gehalten. Aufarbeitung wie vorstehend ergibt 114 g Sulfochloridgemisch, n_D^{20} 1.4862. Das Rohprodukt enthält 23.1% Gesamtchlor, 22.1% hydrolysierbares Chlor, 20.0% Schwefel und dementsprechend 1.0% Kettenchlor.

Die säulenchromatographische Trennung der Sulfochlorierungsprodukte wird an Kieselgel, 0.05–0.20 mm (Fa. Merck, Darmstadt, für Chromatographie), vorgenommen. 240 g des 24 Stdn. bei 140° getrockneten Kieselgels werden unter Verwendung eines Vibrators in eine Säule eingefüllt; Innendurchmesser der Säule 23 mm, Füllhöhe 105 cm.

Auf die Säule werden zunächst 500 ccm Petroläther (63–80°) und nach vollständigem Eindringen bzw. Durchlaufen von dessen überschüss. Anteil 60.0 g Sulfochlorierungsprodukt (aus der Zweidrittelsulfochlorierung von n-Hexan-sulfochlorid-(1) in Tetrachlorkohlenstoff) aufgegeben. Das Chromatogramm wird mit Petroläther (63–80°) entwickelt (1 l, 9 Stdn.), bis im Eluat die ersten Anteile des nicht umgesetzten Sulfochlorids auftreten. Hierauf wird mit Petroläther/Benzol (3:1) weiter eluiert (2 l, 18 Stdn.), bis das gesamte n-Hexan-sulfochlorid-(1) aus der Säule entfernt ist (Eluat-Fractionen zu 100 ccm). Am Gewichtsverlauf der Eindampfrückstände läßt sich die Trennung gut verfolgen. Eine Kontrolle bieten ferner der konstante Brechungsindex von n_D^{20} 1.4574 für das 1-Sulfochlorid und die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors. Wenn das Monosulfochlorid vollständig eluiert ist, werden mit 1.3 l Petroläther/Benzol (1:1) die x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1) und schließlich mit reinem Benzol die n-Hexan-disulfochloride-(1.x) eluiert (Eluat-Fractionen zu 100 ccm). Auch hier ist die Trennung am Gewichtsverlauf der Eindampfrückstände zu erkennen. Laufzeit des Chromatogramms 55 Stdn., Lösungsmitteldurchsatz 6100 ccm. Vom eingesetzten Produkt wurden 59.4 g (99%) wiedergewonnen. Diese teilen sich in folgender Weise auf:

	g	Gew.-%	Mol.-%
n-Hexan-sulfochlorid-(1)	25.0	42.0	51.9
x-Chlor-n-hexan-sulfochloride-(1)	3.5	5.9	6.1
n-Hexan-disulfochloride-(1.x)	30.9	52.1	42.0

Desulfurierung von n-Hexan-disulfochloriden

Beschreibung der Apparatur: In einen 50-ccm-Spitzkolben, versehen mit einem als Rückflußkühler wirkenden 30-ccm-Liebig-Kühler, wird das Sulfochlorid/Lösungsmittel-Gemisch gebracht. Durch den Kühler führt bis auf den Kolbenboden ein Kapillarrohr zum Einleiten von Stickstoff, am oberen Ende des Kühlers befindet sich eine Ableitung für die Desulfurierungsgase. Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff werden durch den Stickstoffstrom aus der Apparatur gespült und durch zwei Waschflaschen mit Natronlauge/Wasserstoffperoxyd geleitet. Der Stickstoff wird vor Eintritt in die Desulfurierungsapparatur durch 30-proz. alkalische Pyrogallollösung und konz. Schwefelsäure sowie schließlich durch einen Rotamesser zur Dosierung geleitet. Während der Desulfurierung hängt der Kolben in einem Öl-Thermostaten, dessen Temperatur auf 5° (±0.5°) über der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels eingestellt wird.

Durchführung der Versuche: In den Desulfurierungskolben werden 283.2 mg (1.00 mMol) *n*-Hexan-disulfochlorid und 5 ccm *trans*-Dekalin gebracht. Die Waschflaschen zur Adsorption der Desulfurierungsgase werden mit je 25 ccm 0.1 *n* NaOH, 2.5 ccm Perhydrol und 50 ccm Wasser beschickt. Hierauf wird durch die Apparatur ein konstanter Stickstoffstrom von 2 l/Stde. geleitet. Die Meßzeit beginnt mit dem Einsetzen des Kolbens in das vorgeheizte Ölbad. Durch einen Dreiweghahn wird nach Ablauf der jeweiligen Meßzeit der Gasstrom auf das nächste Waschflaschenpaar umgeschaltet. Die überschüss. Natronlauge in den Waschflaschen wird mit 0.1 *n* HNO₃ gegen Methylorange zurücktitriert und so die Gesamtmenge an Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff bestimmt. Die austitrierte Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Lauge und erhitzt bis zum Verschwinden der Indikatorfarbe. Nach dem Abkühlen wird die farblose Lösung mit Salpetersäure angesäuert und das Chlorid nach VOLHARD bestimmt. Aus der Differenz der beiden Titrationswerte ergibt sich der Verbrauch für Schwefeldioxyd. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 (S. 2833) und Tab. 2 (S. 2834) wiedergegeben.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wird die Desulfurierung in der gleichen Apparatur mit einer Einwaage von 2 g Disulfochlorid in 4 ccm Dekalin vorgenommen. Nach entsprechenden Desulfurierungszeiten wird der Kolben aus dem Ölbad genommen, abgekühlt und das Reaktionsprodukt zweimal mit je 5 ccm konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die so vorbereitete Probe gelangt zur Gaschromatographie.

Analyse eines Testgemischs: (60.3% *n*-Hexan-disulfochlorid-(1.5) und 39.7% *n*-Hexan-disulfochlorid-(1.6)).

Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Dichlor-*n*-hexane im Desulfurierungsprodukt: 55.8% 1.5-Dichlor-*n*-hexan und 44.2% 1.6-Dichlor-*n*-hexan.

Berücksichtigt man, daß durch die unterschiedliche Dehydrochlorierung nur 91% des 1.6-Disulfochlorids und 79% des 1.5-Disulfochlorids in Form ihrer Dichloride wiedergefunden werden, so ergibt sich die Zusammensetzung des ursprünglichen Disulfochloridgemisches zu

59.2% *n*-Hexan-disulfochlorid-(1.5)

40.8% *n*-Hexan-disulfochlorid-(1.6)

Die Desulfurierungsmethode kann also für die Aufklärung der Isomerenverteilung mit Erfolg angewandt werden, wenn das Ausmaß der Dehydrochlorierung mit in Rechnung gesetzt wird. Die relativen Fehler betragen im vorliegenden Fall -1.8% für das 1.5- und +2.8% für das 1.6-Disulfochlorid.

1.x-Dichlor-*n*-hexane

1.2-Dichlor-*n*-hexan wurde nach H. BROCHET²³⁾ erhalten durch Einleiten von Chlor in eine auf -50° gekühlte Tetrachlorkohlenstofflösung von *n*-Hexen-(1), dargestellt aus *n*-Propylmagnesiumbromid und Allylbromid nach einer Vorschrift von H. SEIFERT²⁴⁾.

1.3-, 1.4-, 1.5- und 1.6-Dichlor-*n*-hexan wurden durch Umsetzung der entsprechenden Hexandiole mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Analogie zu einer Vorschrift von W. GERRARD²⁵⁾ dargestellt.

Die physikalischen und chemischen Daten der erhaltenen 1.x-Dichlor-*n*-hexane gibt Tab. 3 wieder.

²³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 7, 569 [1892].

²⁴⁾ Mh. Chem. 79, 210 [1948].

²⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 9.

Tab. 3. Physikalische und chemische Daten der durch Chlorierung von *n*-Hexen-(1) mit Chlor bzw. durch Umsetzung der entsprechenden *n*-Hexandiole mit Thionylchlorid erhaltenen 1.*x*-Dichlor-*n*-hexane

1.x-	Sdp./Torr	n_D^{20}	Elementaranalyse			Ausb. % d. Th.	Reinheit lt. Gas- chromatogramm
			Gef. *)				
			C	H	Cl		
1.2-	59°/9	1.4497	46.6	7.8	45.6	68	99.8
1.3-	65—67°/15	1.4484	46.8	7.9	45.5	73	97.9
1.4-	73—75°/15	1.4552	46.7	7.8	45.6	80	98.8
1.5-	80—80.5°/15	1.4530	46.5	8.0	45.7	80	99.4
1.6-	78°/9	1.4572	46.5	7.8	45.6	81	100.0

*) C₈H₁₂Cl₂ (155.1) Ber. C 46.47 H 7.80 Cl 45.72Nach Lit.: 1.2-Dichlor-*n*-hexan¹⁷⁾: Sdp.₇₆₀ 172—174°;1.5-Dichlor-*n*-hexan²⁶⁾: Sdp.₁₀ 74—78°;1.6-Dichlor-*n*-hexan²⁷⁾: Sdp.₈ 79°, n_D^{20} 1.4565.

1.5-Dibrom-*n*-hexan wurde aus *n*-Hexan-diol-(1.5) durch Umsetzung mit Phosphortribromid in Analogie zu einer von N. KORNBLUM und J. H. EICHER²⁸⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt.

n-Hexan-diole-(1.*x*)

n-Hexan-diol-(1.6) stand als käufliches Produkt der Fa. Fluka AG, Buchs (Schweiz), zur Verfügung. Die 1.3-, 1.4- und 1.5-Isomeren wurden nach E. v. RUDLOFF²⁹⁾ durch Reduktion der entsprechenden Ketocaprönsäure-methylester oder -äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Ausbeuten, Siedepunkte und Brechungsindizes der so erhaltenen Hexandiole bietet Tab. 4.

Tab. 4. Ausbeuten, Siedepunkte und Brechungsindizes für *n*-Hexandiole, erhalten durch Reduktion von 1 Mol (158 g) der entsprechenden Ketocaprönsäure-äthylester mit LiAlH₄

<i>n</i> -Hexan-diol-	Ausb.		Sdp./Torr	n_D^{20}
	g	% d. Th.		
-(1.3) *)	18	15	67.5—69°/0.15	1.4427
-(1.4)	64	54	72°/0.05	1.4513
-(1.5)	68	57	77.5—78.5°/0.08	1.4502

*) *n*-Hexan-diol-(1.3) konnte nach diesem Verfahren nicht in reiner Form gewonnen werden. Das Produkt enthält ca. 11% Wasser (bestimmt nach K. FISCHER), von welchem es durch Destillation nicht zu trennen ist.Nach Lit.²⁹⁾: *n*-Hexan-diol

	Sdp./0.3 Torr	n_D^{20}
-(1.3)	85—90°	1.4455
-(1.4)	75—80°	1.4515
-(1.5)	85—90°	1.4490

3-Keto-caprönsäure-äthylester wurde durch Acidolyse und Decarboxylierung von *n*-Butyrylmalonester nach A. BRÄNDSTROM³⁰⁾ hergestellt. *n*-Butyrylmalonester bereiteten wir nach H. LUND³¹⁾ aus Magnesiummalonester und Butyrylchlorid.

26) J. v. BRAUN und W. SOBECKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 1042 [1911].

27) K. N. CAMPBELL, A. H. SOMMERS, J. F. KERWIN und B. K. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. 68, 1557 [1946].

28) J. Amer. chem. Soc. 71, 2259 [1949].

29) Canad. J. Chem. 36, 486 [1958].

30) Acta chem. scand. 5, 820 [1951].

31) Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 935 [1934].

4-Keto-capronsäure-äthylester wurde nach H. GILMAN und J. F. NELSON³²⁾ aus Diäthylcadmium und Bernsteinsäure-äthylester-chlorid erhalten.

5-Keto-capronsäure-äthylester wurde nach KAPPELER und Mitarbb.³³⁾ durch Acidolyse und Decarbonylierung von α -Acetyl-glutarsäure-diäthylester erhalten, der ebenfalls nach KAPPELER und Mitarbb.³³⁾ durch Michael-Addition von Acetessigester an Acrylsäure-äthylester zugänglich war.

Gaschromatographische Trennung der isomeren 1.x-Dichlor-n-hexane: Die Trennung der bei der Desulfurierung der n-Hexan-disulfochloride-(1.x) im Gemisch mit Dekalin anfallenden 1.x-Dichlor-n-hexane erfolgte in einem Gaschromatographen (Bausteinserie 600) der Fa. Research Specialities Co., Richmond, Calif., unter nachfolgenden Bedingungen:

Kolonne: 180 cm Länge, 5.15 mm Innen- und 6.35 mm Außendurchmesser. Füllung: β , β '-Imino-dipropionitril, 8 Gew.-% aufgetragen auf Chromosorb R. Temperaturen: Verdampfer 195° *); Detektor 205° *); Kolonne 100°; Auslaß 205° *); Brückenstrom: 300 mA. Einspritzmenge: 0.75 μ l bei Testgemisch, 4.00 μ l bei Desulfurierungsgemisch. Trägergas: Wasserstoff, Gasdurchsatz ca. 20 ccm/Min. Unter diesen Bedingungen ergeben sich folgende Retentionszeiten:

-dichlor-n-hexan	1.2-	1.3-	1.4-	1.5-	1.6-
Min.	7.5	9.5	15.7	21.4	32.0

Die Chromatogramme wurden durch Berechnung der Flächen unter den Kurvenzügen ausgewertet. Die Fläche wurde dabei gleich dem Produkt aus Höhe und Breite in halber Höhe des Kurvenzuges gesetzt. Der relative Fehler der Analyse liegt für alle 1.x-Dichlor-n-hexane unter $\pm 2\%$.

*) Maximaltemperaturen! Bei höheren Temperaturen besteht Gefahr der Zersetzung der Dichlor-n-hexane.

³²⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 518 [1936].

³³⁾ H. KAPPELER, D. STAUFFACHER, A. ESCHENMOSER und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **37**, 963 [1954].