

276. W. Ipatiew und A. Petrow: Über die Hydrolyse von Salzen aromatischer Sulfonsäuren bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 24. April 1926.)

Der Frage betreffs Regenerierung von Kohlenwasserstoffen aus aromatischen Sulfonsäuren und ihren Salzen durch Einwirkung des Wasserdampfes unter gewöhnlichem Druck waren Arbeiten von Armstrong¹⁾, Friedel und Crafts²⁾, Kelbe³⁾ und Fournier⁴⁾ gewidmet. Fr. Willson und K. H. Meyer⁵⁾ zeigten, daß bei einer Reihe von Sulfonsäuren oder ihren Salzen die Regenerierung beim Durchleiten des Wasserdampfes durch ein Gemisch der Sulfonsäure mit überschüssiger Schwefelsäure gut verläuft. Da die Temperaturen, bei denen die Hydrolyse beginnt, für einige Sulfonsäuren verschieden sind, so kann man eine „fraktionierte Hydrolyse“ durchführen. Kelbe fand, daß das Verfahren von Armstrong für Bromtoluol-sulfonsäure und einige andere Säuren viel zu wünschen übrig läßt; er erhielt in diesem Fall gute Resultate erst bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf. Er zeigte außerdem, daß unter diesen Bedingungen freie Sulfonsäuren (jedoch nicht ihre Salze) auch ohne Zusatz von Schwefelsäure zersetzt werden.

Friedel und Crafts änderten das Verfahren von Armstrong insofern ab, als sie die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzten, da es sich bei Anwendung von Schwefelsäure zur Regenerierung von Kohlenwasserstoffen nicht vermeiden läßt, daß ein Teil der letzteren infolge partieller Umwandlung der Monosulfonsäuren in Disulfonsäuren, die noch bei sehr hohen Temperaturen beständig sind, verloren geht. Während sich z. B. Benzol-monosulfonsäure bei 170° zersetzt, ist es nötig, die Temperatur bis auf 330° zu steigern, um nur einen Teil der Benzol-disulfonsäure zu zersetzen. Bei der Regenerierung von Diäthyl-benzol aus der entsprechenden Sulfonsäure nach Friedel bei 150—170° fand Fournier, daß das Barium- und das Cadmiumsalz nur winzige Mengen Kohlenwasserstoff liefern, während mit den Alkalisalzen vortreffliche Resultate erzielt werden. Über die Hydrolyse von Salzen der Sulfonsäuren unter Druck finden sich in der Abhandlung nur wenige gelegentliche Angaben.

Bei der Arbeit mit verd. Natronlauge beobachteten die Verfasser eine konkurrierende Einwirkung zweier Reaktionen: der Zersetzung zu Kohlenwasserstoff + Sulfat und der zu Phenol + Sulfit. Die erste Reaktion überwiegt bei der Phenol-sulfonsäure, sowie auch bei der Chlor-benzol-sulfonsäure.

Ausgehend von der Annahme einer Steigerung der hydrolysierenden Fähigkeit des Wassers mit Erhöhung der Temperatur, unternahmen wir eine systematische Untersuchung der sulfonsauren Salze in einer Ipatiew-Bombe bei Gegenwart von Aluminiumhydroxyd als Katalysator. Bei näherer Betrachtung des unten zusammengefaßten experimentellen Materials erkennt man, daß bei einer Reihe von sulfonsauren Salzen tatsächlich die Möglichkeit einer vollständigen Zersetzung durch Einwirkung von Wasser allein besteht. Die Hydrolyse kann, wie Versuch Nr. 3, mit phenol-*p*-sulfon-

¹⁾ Soc. 45, 148 [1884].

²⁾ C. r. 109, 95 [1889].

³⁾ B. 19, 92 [1886].

⁴⁾ Bl. [3] 7, 652 [1892].

⁵⁾ B. 47, 3160 [1914].

Versuchs-Nr.	Beziehung der Sulfonsäure bzw. ihrer Salze	Menge der Substanz in g	Menge des Wassers in g	Menge des Al_2O_3 in g
1	phenol- <i>p</i> -sulfonsaures Na	50	50	5
2	phenol- <i>o</i> -sulfonsaures Na	50	50	5
3	phenol- <i>p</i> -sulfonsaures Na	40	50	0
4	„	40	50	4
5	phenol- <i>p</i> -sulfonsaures Na + 28 g NaOH ...	40	80	4
6	phenol- <i>p</i> -sulfonsaures Ba	50	50	5
7	„	50	50	5
8	„	50	50	3
9	phenol- <i>p</i> -sulfonsaures Fe	50	50	5
10	„	50	50	5
11	phenol- <i>p</i> -sulfonsaures Cu	30	60	3
12	kresol- <i>o</i> -sulfonsaures Na	50	50	5
13	kresol- <i>p</i> -sulfonsaures Na	50	50	4
14	„	40	50	4
15	„	40	50	4
16	kresol- <i>o</i> -sulfonsaures Na	40	50	4
17	kresol- <i>o</i> - + - <i>p</i> -sulfonsaures Na	40 + 40	100	8
18	benzol-sulfonsaures Na	30	40	3
19	„	40	50	4
20	toluol-sulfonsaures Na	32	40	4
21	xylol-sulfonsaures Na	50	40	5
22	„	50	40	5
23	„	30	50	3
24	benzol- <i>m</i> -disulfonsaures K	25	50	3
25	„	25	50	3
26	„	40	25	4
27	naphthalin- β -sulfonsaures Na	50	50	5
28	„	50	50	5
29	Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Na-Salz)	40	50	5
30	„	28	80	3
31	„	25	40	0
32	naphthionsaures Na	100	100	10
33	sulfanilsaures Na	50	50	5
34	„	40	50	4
35	„	40	50	4
36	„	40	50	14
37	sulfanilsaures Na + 25 g NaOH	40	100	4
38	Sulfanilsäure	20	40	0
39	„	20	50	10
40	sulfanilsaures Ba	50	50	5
41	„	50	50	5
42	chlor-benzol-sulfonsaures Na	50	40	5
43	chlor-benzol-sulfonsaures Na + 20 g CaO ..	50	50	5
44	Chlor-benzol + 20 g CaO	30	50	5
45	brom-benzol-sulfonsaures Na	50	50	5

Versuchsdauer in Stdn.	Maximaltemperatur des Versuches	Druck in Atm.	Reaktionsprodukte	Ausbeute in % der theoret. Menge
1 1/2	400	110	Phenol	45
3	410	130	"	45
3	300	75	"	60
3	300	85	"	70
3	420	145	unzersetztes phenol-sulfonsaures Na	—
3	275	90	Phenol	65
3	250	55	"	70
3	200	26	Kein Phenol	—
2 1/2	200	28	"	—
2	230	60	Phenol	60
2	200	45	—	40
3 1/2	400	160	<i>o</i> -Kresol	40
2	400	150	<i>p</i> -Kresol	30
3 1/2	280	43	"	70
3	260	30	Kein <i>p</i> -Kresol	—
2 1/2	260	33	<i>o</i> -Kresol	10
4	260	36	<i>o</i> + <i>p</i> -Kresol	15
5	400	100	durch Aussalzen wurde C ₆ H ₅ .SO ₃ Na zurück- erhalten	—
3 1/2	440	250	Benzol	70
6	380	70	Toluol	65
3	340	70	kein Xylol	—
2	400	110	"	—
3 1/2	460	165	Xylol (z. T. verkohlt)	—
2	360	85	kein Benzol	—
2	440	170	"	—
3	480	215	Benzol (Kohle und Gase)	—
5	360	100	kein Naphthalin	—
3	440	180	Naphthalin (z. T. verkohlt)	—
3 1/2	345	80	unzersetztes naphthol-sulfonsaures Na	—
3	440	150	Harz	—
3	300	—	"	—
4	300	120	α -Naphthylamin + α -Naphthol + NH ₃	60
2 1/2	400	100	Anilin + 1 g Diphenylamin	50
2 1/2	306	90	"	50
2	300	59	nur Anilin	70
2 1/2	260	23	kein Anilin	—
3	330	50	"	—
2	250	54	Anilin	60
2 1/2	250	44	"	55
2 1/2	380	100	kein Anilin	—
2	440	180	Anilin	40
4	400	100	Spuren Phenol	—
2	470	205	Phenol	12
2	470	210	keine Spur Phenol	—
2	430	150	kein Phenol	—

saurem Natrium, zeigt, auch ohne Aluminiumhydroxyd stattfinden, jedoch ist die Ausbeute in diesem Fall geringer.

Was den Mechanismus der Sulfonat-Zersetzung betrifft, so findet in der ersten Reaktions-Phase, wie die Versuche Nr. 5 und 37 lehren, bei welchen die sulfonsauren Salze mit Natronlauge erhitzt wurden, primär eine Hydrolyse zu freier Sulfonsäure + Metallhydroxyd statt, und erst dann zerfällt die freie Sulfonsäure zu Kohlenwasserstoff (bzw. Phenol usw.) + Schwefelsäure. Die Rolle des Aluminiumhydroxyds besteht anscheinend in der Förderung der ersten Reaktions-Phase, der primären Hydrolyse; auf die Hydrolyse der freien Sulfonsäure übt das Aluminiumhydroxyd, wie auch zu erwarten war, keinen Einfluß aus (Versuch Nr. 38 und 39).

Die Temperaturen, bei denen die Hydrolyse der sulfonsauren Salze beginnt, sind ziemlich hoch; sie schwanken zwischen 200° und 480° und übersteigen hiermit die entsprechenden Temperaturen bei den freien Sulfonsäuren um ein Beträchtliches. Die Temperatur-Differenzen sind in unserem Falle für eine „fraktionierte Hydrolyse“ geeigneter als bei Armstrong⁶⁾; während bei ihm z. B. die vorteilhafteste Differenz zwischen Phenol-sulfonsäure und Benzol-sulfonsäure nur 55° beträgt, ist diese Differenz unter unseren Bedingungen bei den entsprechenden Natriumsalzen 150° (Versuch Nr. 2 und 19). Wir fanden sogar eine, wenn auch geringe und (im Falle der Natriumsalze) zur Trennung nicht genügende, jedenfalls aber eine unverkennbare Temperatur-Differenz für den Beginn der Hydrolyse verschiedener Stellungs-isomerer (Versuch Nr. 15 und 17 mit den Natriumsalzen der Kresol-*o*- und -*p*-sulfonsäuren).

Die Temperaturen, bei denen die Hydrolyse beginnt, sind verschieden sowohl bei einer Reihe von Sulfonsäuren unter Beibehaltung desselben Metalles, wie auch bei einer und derselben Sulfonsäure unter Anwendung verschiedener Metalle (Versuche Nr. 6—11 und 33—41). Dabei beeinflussen die gleichen Metalle in einigen Fällen die Zersetzungs-Temperaturen verschiedener Sulfonsäuren in verschiedener Weise. So werden sulfanilsaures Natrium und phenol-*p*-sulfonsaures Natrium bei 300° völlig zersetzt; sulfanilsaures Barium gibt auch bei 380° kein Anilin, während phenol-*p*-sulfonsaures Barium bei 250° leicht zersetzt wird. Bei einigen sulfonsauren Salzen wurde die Zersetzung, wenigstens unter den verzeichneten Bedingungen (Versuche Nr. 21—30), nicht erreicht. So ist es nicht gelungen, Kohlenwasserstoffe (bzw. Naphthol) aus folgenden sulfonsauren Salzen zu regenerieren: aus xylol-sulfonsaurem Natrium (Gemisch der 3 Isomeren), benzol-*m*-disulfonsaurem Kalium, naphthalin- β -sulfonsaurem Natrium und dem Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4). Anscheinend findet hier die primäre Hydrolyse erst bei so hoher Temperatur statt, daß die freien Sulfonsäuren zerstört werden.

Vergleicht man die Hydrolyse der sulfonsauren Salze unter erhöhtem Druck mit der der freien Sulfonsäuren unter Atmosphärendruck, so kann man außer den obenerwähnten Verschiedenheiten auch Ähnlichkeiten entdecken: Die hohe Hydrolysierungs-Temperatur beim benzol-sulfonsauren Natrium (Versuche Nr. 18 und 19), ihre Erniedrigung durch Einführung von Hydroxyl- oder Aminogruppen in den Benzolkern (Versuche mit phenol-sulfonsaurem Natrium und sulfanilsaurem Natrium) und ihre Erhöhung

⁶⁾ loc. cit.

durch Einführung von sauren Gruppen (Halogenen) (Versuche Nr. 42–45). Bei den letzten Versuchen wurde die Sulfogruppe erst nach Austausch des Halogens gegen Hydroxyl abgespalten, wobei das Vorhandensein einer Sulfogruppe im Benzolkern den erwähnten Austausch, wie die Versuche Nr. 43 und 44 zeigen, günstig beeinflusst.

Zu der vorliegenden Arbeit wurden Natriumsalze von nur 14 Sulfonsäuren, ferner sulfanilsaures Barium und die Barium-, Eisen- und Kupfer-Salze der Phenol-sulfonsäure herangezogen; die erhaltenen Resultate lassen erhoffen, daß das weitere Studium des Verhaltens der sulfonsauren Salze verschiedener Metalle bei der Hydrolyse unter Druck neue experimentelle Möglichkeiten zur Trennung nahe beieinander siedender Kohlenwasserstoffe liefern wird.

Beschreibung der Versuche.

Bei unserer Untersuchung benutzten wir folgende fertig bezogenen Präparate (von Kahlbaum): Sulfanilsäure, Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und naphthionsaures Natrium. Die übrigen Sulfonsäuren und ihre Salze stellten wir selbst dar.

Alle Versuche wurden im eisernen Rohr des Ipatiewschen Hochdruck-Apparates ausgeführt; die einzige Ausnahme bildete der Versuch mit phenol-sulfonsaurem Kupfer, bei dem in das erwähnte Eisenrohr ein Glasrohr eingesetzt werden mußte, um die Verdrängung des Kupfers durch Eisen zu verhüten. In den Versuchen mit chlor- und brom-benzol-sulfonsaurem Natrium fügten wir zum Schutz der eisernen Wände der Bombe vor der Einwirkung der sich ausscheidenden Salzsäure (bzw. Bromwasserstoffsäure) Calciumhydroxyd hinzu, das, wie die Versuche von Fr. Willson und K. H. Meyer⁷⁾ gezeigt haben, im Gegensatz zu den Hydroxyden der Alkalimetalle nicht die Fähigkeit besitzt, die Hydrolyse nach der Sulfid-Richtung zu lenken. Bei den meisten Versuchen nahmen wir gleiche Gewichtsmengen Salz und Wasser. Die zur Untersuchung verwendeten Mengen der Substanzen waren so bedeutend, daß die Isolierung der Reaktionsprodukte, sowie ihre Identifizierung nach Siedepunkt, Schmelzpunkt und den geeigneten charakteristischen Reaktionen keine Schwierigkeiten bot. Die Reaktionsprodukte wurden, wenn flüssige Kohlenwasserstoffe sich gebildet hatten, vom Wasser im Scheidetrichter getrennt, dann getrocknet und destilliert, die Phenole nach dem Ansäuern unmittelbar in der Bombe mit Äther extrahiert, die Produkte der Reaktion mit sulfanilsauren Salzen erst alkalisch gemacht, dann mit Wasserdampf abdestilliert. Das bei diesem letzten Versuche oberhalb 300° neben Anilin sich in geringer Menge bildende Diphenylamin, scheint zu beweisen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen geringe Mengen freier Schwefelsäure zugegen sind.

Die Reaktionsprodukte wurden völlig rein erhalten, und die Ausbeuten sind bei Innehaltung des Optimums der Temperatur — unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste — nahezu quantitativ.

Die weiteren experimentellen Einzelheiten sind aus den Tabellen auf S. 1739 und 1740 leicht ersichtlich.

Leningrad, 15. April 1926.

⁷⁾ loc. cit.