

Die katalytische Hydrolyse von 1,2,4-Trichlorbenzol in der Dampfphase

Von W. LANGENBECK, H. FÜRST und G. REINISCH¹⁾

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Kurzer Bericht über die drucklose katalytische Hydrolyse von Trichlorbenzol mit Wasserdampf ähnlich wie im RASCHIG-Verfahren. Es bildet sich 2,5-Dichlorphenol, ein Vorprodukt für das Herbizid 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure.

1. Einleitung

Die Reaktion von 1,2,4-Trichlorbenzol mit alkoholischem oder wäßrigem Alkali im Bombenrohr ist von HOLLEMANN²⁾ untersucht worden. Das Chloratom in 2-Stellung wird dabei durch die Hydroxylgruppe ersetzt, das gewonnene 2,5-Dichlorphenol widersteht dann dem weiteren Angriff hydrolysierender Mittel. In vielen Literaturstellen wird die katalytische Hydrolyse von Chlorbenzol beschrieben, aber nur selten die mehrfach chlorierter Benzole. Über die Umsetzung von Trichlorbenzolen mit Wasserdampf berichtet nur ein älteres amerikanisches Patent von LLOYD und KENNEDY³⁾. Danach können in vicinalem oder symmetrischem Trichlorbenzol mit äquivalenten Mengen Wasser bei 550–850° drei Hydroxylgruppen eingeführt werden.

Nun fand aber HAGEMANN⁴⁾, daß aromatische Verbindungen mit zunehmender Zahl von Hydroxylgruppen gegen Erhitzen empfindlicher werden. Phenol wird oberhalb 600° thermisch zersetzt, Phloroglucin schon bei 320–380°, also bei Temperaturen, die weit unterhalb der Arbeitstemperatur des angeführten Verfahrens liegen.

Wir beabsichtigten, die nicht insektiziden Fabrikationsrückstände des Gammexans, also die stereoisomeren α -, β -, δ - und ϵ -Hexachlor-

¹⁾ G. REINISCH, Diplomarbeit, Halle (Saale) 1953.

²⁾ A. F. HOLLEMANN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 195 (1917); Ref.: Chem. Zbl. **1918**, I, 917.

³⁾ ST. J. LLOYD u. A. M. KENNEDY, Amer. Pat. 1849 844; Ref.: Chem. Zbl. **1932**, I, 2994.

⁴⁾ A. HAGEMANN, Angew. Chem. **42**, 355 (1929).

cyclohexane zu verwerten. Wir gewannen daraus durch thermisches Dehydrochlorieren Trichlorbenzol. Man kann aus den Hexachlorcyclohexanen auch durch Einwirkung alkalischer Agentien Chlorwasserstoff abspalten⁵⁾⁶⁾⁷⁾; neuerdings gelang es, die Gammexanrückstände mit fein verteiltem Metall⁸⁾ oder durch basische Ionenaustauscher⁹⁾ katalytisch zu dehydrochlorieren. In allen Fällen entsteht ein Gemisch der isomeren Trichlorbenzole mit einem Gehalt von mindestens 85% 1,2,4-Trichlorbenzol. Dieses sollte durch katalytische drucklose Hydrolyse mit Wasser in 2,5-Dichlorphenol umgewandelt werden.

2. Reaktionsgang

Abb. 1 zeigt das Schema unserer Kontaktapparatur. Um oxydative Nebenreaktionen zu vermeiden, ließen wir die Reaktion in Stickstoffatmosphäre verlaufen. Im Strome des gereinigten Inertgases wurde überhitzter Wasserdampf mit einer Temperatur von 200° durch das Trichlorbenzol geschickt, und das Reaktionsgemisch von unten her an den Katalysator herangeführt. Ein elektrischer Röhrenofen umgab das senkrecht gelagerte Kontaktrohr aus Quarzglas, in dem zwischen zwei Schichten aus inaktivem Füllmaterial der Kontaktraum mit 100 ml Schüttvolumen lag. Gegenüber dem Auftropfen des Trichlorbenzols durch eine Kapillarzuführung, wie sie bei CORSON¹⁰⁾ beschrieben ist, hat unsere Arbeitsweise den Vorteil, daß die Reaktionspartner die Vorheizzone bereits dampfförmig erreichen. Der mittlere Durchsatz unserer Versuchsanlage betrug 20 ml Trichlorbenzol und 125 ml Wasser pro Stunde. Die Reaktionstemperatur wurde im oberen Drittel der Kontaktschicht gemessen. Auch in Gegenwart von Katalysatoren kam die hydrolytische Reaktion erst oberhalb 500° in Gang. Im Bereich von 500–600° lag ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor, das sich mit steigender Temperatur zugunsten der Reaktionsprodukte verschob, wie Abb. 2 zeigt. Höhere Temperaturen als 600° zu verwenden, empfahl sich nicht, weil dann Zersetzung eintrat.

Unsere Versuche ergaben, daß 1,2,4-Trichlorbenzol durch katalytische Hydrolyse mit Wasserdampf wie durch Alkali allein in Dichlorphenol übergeführt wird. Am Kopf des Ofens destillierte 2,5-Dichlorphenol über, das als 2,5-Dichlor-4,6-dibromphenol aus dem Kondensat

⁵⁾ TH. VAN DER LINDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 231 (1912).

⁶⁾ R. E. SLADE, Chem. and industry **40**, 314 (1945); Ref.: C. A. **40**, 2257 (1946).

⁷⁾ F. A. GUNTHER u. R. C. BLINN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1215 (1947).

⁸⁾ H. KREY, Diplomarbeit, Halle 1952.

⁹⁾ A. GALAT, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3890 (1952).

¹⁰⁾ B. B. CORSON, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **6**, 297 (1934).

abgeschieden werden konnte. Die Ausbeute ließ sich analytisch nach der Methode von KOPPESCHAAR¹¹⁾ ermitteln. Der alkalische Auszug des Kondensats wurde angesäuert, mit Bromid-Bromat-Normallösung ver-

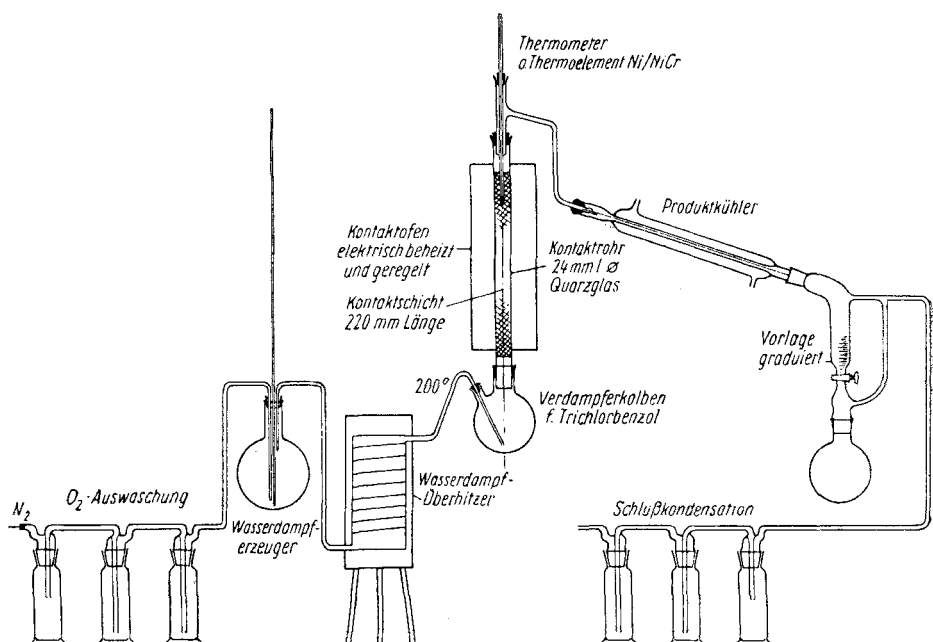


Abb. 1. Kontaktapparat

setzt, und der Bromüberschuß nach einstündiger Bromierungsdauer jodometrisch zurücktitriert. Im Kontrollversuch mit reinem 2,5-Dichlorphenol konnten wir die Verbindung auf 1% genau bestimmen.

3. Einfluß von Katalysatoren

Bei der Dampfphasenhydrolyse des Trichlorbenzols benutzten wir Katalysatorträger, die mit Metallchloriden imprägniert waren. Wie Abb. 3 zeigt, waren manche Trägerstoffe selbst schon katalytisch aktiv. Ton besaß keinerlei katalytische Aktivität, Marmor war ebenfalls völlig unwirksam. Ein sonderbarer Effekt wurde bei den mit den Chloriden von Mangan, Kobalt und Nickel imprägnierten Silicagelproben beobachtet. Wie Abb. 4 zeigt, hatten diese Katalysatoren eine geringere Aktivität als der reine Träger. Imprägnierten wir aber Silicagel mit den Chloriden von Eisen und Kupfer, so wurde die Aktivität des Trägers

¹¹⁾ W. F. KOPPESCHAAR, Z. analyt. Ch. 15, 233 (1876).

durch den metallischen Katalysator gesteigert. Der aktivste Katalysator war Kupferchlorid, mit dem Nachteil allerdings, daß es sich im Wasserdampf-Salzsäurestrom verflüchtigte. Bei 600° trat am Kupferkontakt schon völlige Zersetzung der organischen Substanz mit starker Schmierbildung ein.

Diese Nachteile hatte der etwas weniger aktive Eisenkatalysator nicht. Seine Aktivität blieb nach mehreren Durchsätzen nahezu unverändert und nahm mit der Temperatur zu, ohne daß Zersetzungen beobachtet wurden. Sehr günstig lagen die Verhältnisse bei einem kombinierten Kupfer-Eisen-Silicagel-Katalysator, der mit 10proz. Lösungen der Metallechloride getränkt war. Mit diesem Kontakt erreichten wir beim Typ des imprägnierten Katalysators die höchsten Ausbeuten. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe in graphischer Darstellung.

Einen Hinweis auf die hohe Aktivität der Kupfer- und Eisen-

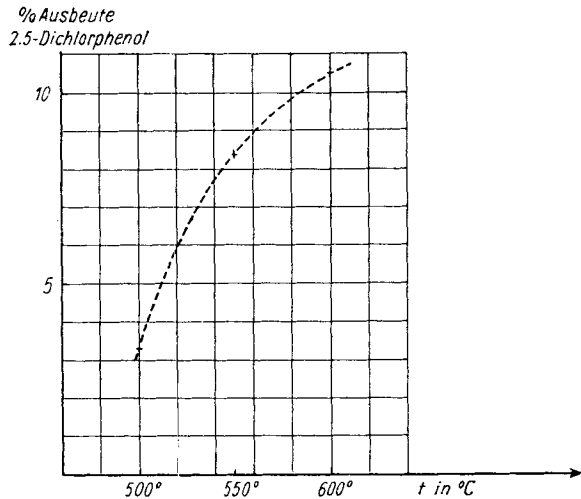


Abb. 2. Abhängigkeit von Ausbeute und Kontakttemperatur

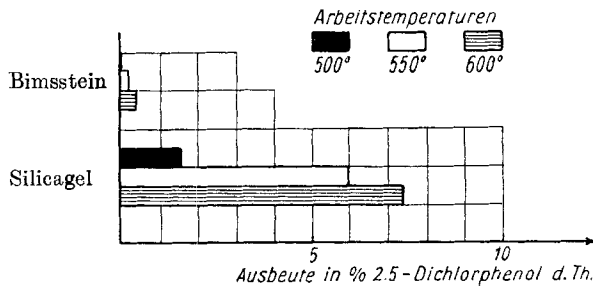


Abb. 3. Katalytische Wirkung der Trägerstoffe

kontakte glauben wir auf Grund unserer Untersuchungen an der Kontaktschicht geben zu können. Nach einmaligem Überleiten des Reaktionsgemisches waren am Kupfer-Silicagelkontakt deutlich feinste Flitter metallischen Kupfers zu erkennen. Sie umgaben als Behang die durch geringe Kohlenstoffabscheidung leicht geschwärzten Silicagel-Körner. Das fein verteilte Metall bildete sich schon zu Beginn des

Durchsatzes und blieb auch nach mehreren Durchsätzen am gleichen Kontakt in dieser Form erhalten. Den Metallteilchen kommt offenbar besondere Bedeutung bei der katalytischen Reaktion zu. Den Beweis dafür erbrachte ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten eines im-

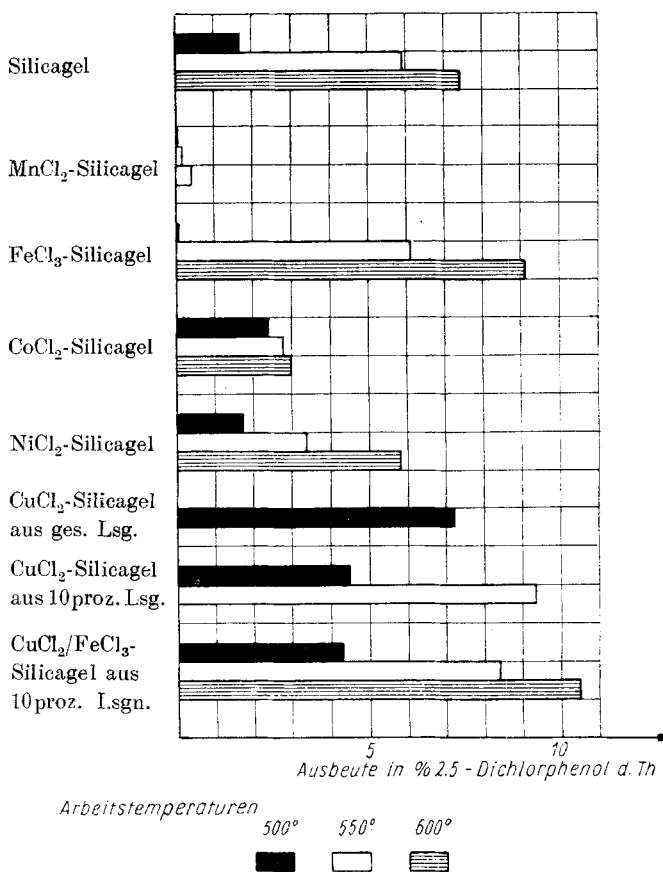


Abb. 4. Relative katalytische Aktivitäten von Silicagel und imprägnierten Silicagel-Katalysatoren, gemessen als prozentuale Ausbeuten an 2,5-Dichlorphenol

prägnierten Kupfer-Bimssteinkontaktes einerseits und daneben eines zusätzlich reduzierten Katalysators aus demselben Material. Nach Imprägnieren mit Kupfernitratlösung wurde das Salz zum Oxyd verglüht und anschließend im Wasserstoffstrom bei 500° reduziert. Beide Formen der Katalysatoren hatten, wie Abb. 5 zeigt, fast die gleiche Aktivität.

In der Absicht, noch höhere Ausbeuten zu erzielen, übernahmen wir schließlich eine Methode der Katalysatorherstellung, wie sie REITLINGER¹²⁾ kürzlich beschrieb. Die Katalysatorsubstanz wird dabei in Form feinsten Pulvers, ohne Bindemittel und ohne Anwendung von Druck durch Aufstäuben in mehreren Lagen an

der Oberfläche des Trägers befestigt. Man imprägniert den Träger mit einem Metallchlorid und schüttelt ihn nach dem Trocknen zusammen mit

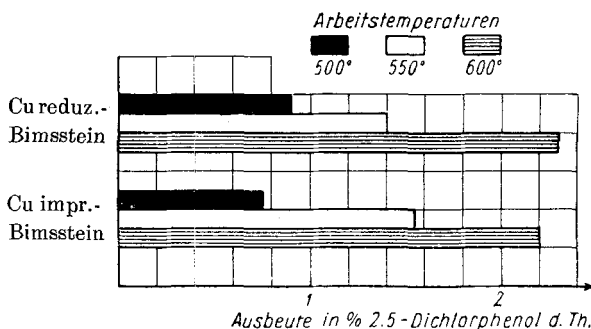


Abb. 5. Vergleich zwischen hochaktivem Cu-Bimsstein-Kontakt und dem gleichen nach Reduktion

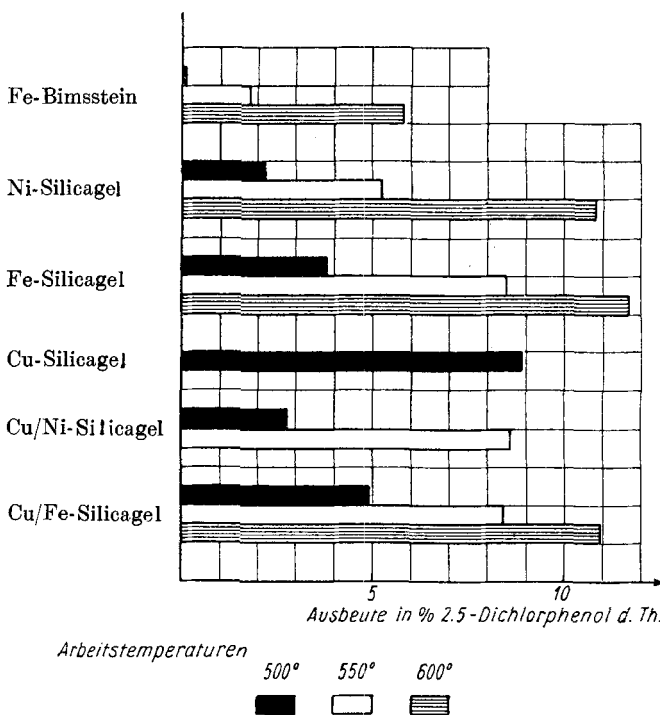


Abb. 6. Relative katalytische Aktivitäten bestäubter Katalysatoren, gemessen als prozentuale Ausbeuten an 2,5-Dichlorphenol

¹²⁾ O. REITLINGER, Chem. Ing. Techn. **24**, 1 (1952).

dem feingepulverten Metalloxyd in wasserdampfübersättigter Atmosphäre. An die Trocknung schloß sich in unserem Falle noch eine Reduktion an. Nach REITLINGER hat das Verfahren den Vorteil, daß außer den Zwischenkanälen, welche dem Durchtritt der Gase dienen, noch ein System von Makroporen aus den die Träger umhüllenden Pulvermehrfachlagen entsteht. Mit den „bestäubten“ Katalysatoren wurden auch erwartungsgemäß die höchsten Ausbeuten erzielt. Einen Überblick über die Aktivität dieser Kontakte gibt Abb. 6. Der außerordentlich aktive Kupferkatalysator vermittelte schon bei 500° eine Ausbeute von 8,9% an Dichlorphenol. Steigerten wir die Temperatur, so wurde das Trichlorbenzol zersetzt. Wir gewannen bei allen kupferhaltigen Katalysatoren den Eindruck, daß dieses Metall die Bildung von Nebenprodukten, besonders bei höheren Temperaturen, begünstigt. An den Katalysatoren mit reinem Eisen- oder Nickelbelag hingegen wurde die Reaktion im ganzen Bereich unserer Arbeitstemperatur nicht durch Zersetzungsercheinungen der organischen Substanz gestört. Metallisches Nickel ist in der angegebenen Form fast gleichwertig mit Eisen.

4. Ausblick

Die von uns untersuchte Reaktion eröffnet einen neuen Weg für die Verarbeitung der Gammexanrückstände im drucklosen Verfahren. Das sei am Beispiel des imprägnierten Kupfer-Eisen-Silicagel-Kontaktes erläutert. Er lieferte bei einer Arbeitstemperatur von 600° eine Ausbeute von 10,5% Dichlorphenol. Die restlichen 90% des nicht umgesetzten und unveränderten Trichlorbenzols können nach alkalischer Extraktion des Dichlorphenols wieder in den Prozeß zurückkehren. Bei einem Umsatz von 10% sind also im Kreislauf Ausbeuten bis zu 90% zu erwarten.

2,5-Dichlorphenol wird als Zwischenprodukt in der chemischen Industrie, vornehmlich zur Darstellung des Herbizids 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, verwendet. Neben einer älteren Methode, nach der 2,5-Dichlorphenol aus p-Dichlorbenzol über Nitrodichlorbenzol, 2,5-Dichloranilin und seine Diazoniumverbindung hergestellt wird¹³⁾, ist ein kürzlich veröffentlichtes Verfahren von GALAT⁹⁾ bekannt, das ebenfalls 1,2,4-Trichlorbenzol als Ausgangsmaterial benutzt. Danach wird Trichlorbenzol aus Gammexanrückständen sulfuriert, die 1,2,4-Trichlorbenzol-5-sulfonsäure mit Alkali im Autoklaven in 2,5-Dichlorphenol-4-sulfonsäure verwandelt und die Sulfonsäuregruppe schließlich mit 70proz. Schwefelsäure hydrolytisch abgespalten. Mit dem von uns

¹³⁾ M. KOHN u. S. FINK, Mh. Chem. 58, 80 (1931).

beschriebenen Verfahren kann das gleiche Ziel in einem Arbeitsgang erreicht werden.

Es ist übrigens bemerkenswert, wie stark die herbicide Wirksamkeit von der Stellung des Halogens in den Phenoxyessigsäuren abhängt. Wir stellten die 2,5-Dichlorphenoxyessigsäure her, die nach Angaben von THOMPSON¹⁴⁾ im Pflanzenwachstumstest 80% der Wirkung des bekannten Pflanzenhormons 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure erreichen soll. 2,5-Dichlorphenoxy-essigsäure ist aber nach biologischen Prüfungen, die wir veranlaßten, als Herbizid unbrauchbar, ihre wachstumshemmende Wirkung ist weitaus geringer als die der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure.

5. Zusammenfassung

1,2,4-Trichlorbenzol, das Abbauprodukt der Gammexanrückstände, wurde an fein verteiltem Eisen und Kupfer auf Silicagelträger bei 500–600° katalytisch zu 2,5-Dichlorphenol hydrolysiert, das sich leicht in das begehrte Herbizid 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure verwandeln läßt. Es wurden in einem Durchgang bis zu 11% 1,2,4-Trichlorbenzol umgesetzt, das übrige Ausgangsprodukt blieb unverändert. Im Kreislaufverfahren sind hohe Ausbeuten zu erwarten.

Wir danken für die Unterstützung durch das Biologische Institut des VEB Fahlberg-List, Chem. Fabriken, Magdeburg-Südost.

¹⁴⁾ H. E. THOMPSON, O. P. SWANSON u. A. G. NORMAN, *Botan. Gaz.* **107**, 476 (1946) Ref.: C. A. **41**, 3902 (1947).

Halle, Chemisches Institut der Martin-Luther-Universität,

Dresden, Institut für organische und organisch-technische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1955.