

Über die Sulfonierung der Pyridinbasen

von

Hans Meyer und Wolfgang Ritter.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Wie der eine von uns schon vor längerer Zeit gefunden hat,¹ kann man Vanadinsalze, die ja auch sonst in manchen Fällen als ausgezeichnete Katalysatoren wirken, mit Vorteil für die Sulfonierung von Pyridin und anderen schwer mit Schwefelsäure reagierenden Substanzen benutzen.

Es hatte sich schon damals herausgestellt, daß man die besten Resultate erhält, wenn man Monohydrat benutzt und als Katalysator Vanadylsulfat wählt. Vanadinäure ist zwar auch verwendbar, aber nicht so wirksam. Sie wird offenbar zunächst reduziert, wie aus der auftretenden blaugrünen Färbung des Reaktionsgemisches zu ersehen ist, und dadurch in das Sulfat übergeführt, was natürlich nur auf Kosten des Pyridins geschehen kann.

Einer Versuchsreihe, die von Dr. Eckert im Jahre 1910 ausgeführt wurde, seien die folgenden Daten entnommen:

20 g Pyridin mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat und 0·1 g Vanadylsulfat wurden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war eine teerartige, dunkle Masse in der Retorte zurückgeblieben.

Wurde die Reaktion eine Stunde lang ausgeführt, so wurden 7·2 g reines pyridinsulfosaures Ammonium erhalten; nach 2 Stunden 11·0, 13·1, 12·8 g in verschiedenen Versuchen,

¹ Chem. Zeit., 34, 269 (1910).

bei denen das Abdestillieren der Schwefelsäure etwas mehr oder weniger weit getrieben worden war.

Längeres Erhitzen schien die Ausbeute nicht zu erhöhen. So wurden nach 4 Stunden 12·1 g, nach 8 Stunden 10·2 g Ammoniumsalz isoliert.

Die Resultate waren gleich gute, wenn der Versuch in größerem Maßstab ausgeführt wurde. Es gelingt somit, die Pyridinsulfosäure in sehr kurzer Zeit in großer Menge darzustellen, was bekanntlich bis jetzt nicht möglich war.

Bedingung für das gute Gelingen der Operation scheint allerdings zu sein, daß reines Pyridin in Anwendung kommt. Denn während mit solchem die Ausbeuten immer gute und stets ungefähr die gleichen waren, sind bei Benutzung ungereinigten Pyridins oftmals sehr schlechte Resultate erhalten worden.

Die ausführlichsten Untersuchungen über die Sulfurierung des Pyridins haben Weidel und Murmann¹ angestellt.

Um die schlechten Ausbeuten, welche von O. Fischer und Renouf² erhalten worden waren, zu verbessern, suchten sie zunächst durch Zusatz von Salzen (Sulfaten) den Siedepunkt des Reaktionsgemisches zu erhöhen. Dadurch konnte aber im allgemeinen kein besonderes Resultat erzielt werden.

Es zeigte sich aber, daß je nach dem Kation des verwendeten Sulfats die Ausbeuten wechselten.

Dadurch wurden Weidel und Murmann dazu geführt, anzunehmen, daß einzelne dieser Sulfate als Katalysatoren der Sulfonierung wirksam seien. Unter diesen schien das Aluminiumsulfat besonders geeignet zu sein.

»Daß das Tonerdesulfat als Schwefelsäureüberträger ähnlich dem Chloraluminium bei den Chlorungen wirkt« — schreiben sie — »und nicht etwa die höhere Temperatur die Ursache ist, zeigt die Tatsache, daß andere Metallsulfate, durch deren Zugabe man ja dieselbe hohe Temperatur erreichen kann, die Bildung der Sulfonsäure in quantitativer Hinsicht nicht beeinflussen.« Als solche unwirksame Sulfate werden die des

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 750 (1895).

² Berl. Ber., 17, 763 (1883).

Magnesiums, der Alkalimetalle und des Ammoniums, des Zinks und Chroms bezeichnet. »Ferrisulfat verhindert geradezu die Bildung der Sulfosäure. Selbstverständlich wurde die Temperatur auch bei Anwendung dieser Sulfate auf zirka 340° erhalten.«

Weidel und Murmann erhielten dementsprechend im besten Falle

ohne Salzzusatz	30 % ₀ ,
mit Kaliumsulfat ¹	30 »
» Magnesiumsulfat	34 »
» Aluminiumsulfat	60 »
» Chromsulfat	30 »
» Ferrisulfat	6 »

Ordnet man diese »Katalysatoren« nach absteigender Wirksamkeit, so erhält man die Reihenfolge: Aluminium-, Magnesium-, Chrom- und Alkali-, endlich Eisensulfat.

Diese Resultate von Weidel und Murmann sind natürlich, soweit die experimentelle Seite der Frage in Betracht kommt, vollkommen richtig. Aber die Interpretation, die sie ihren Befunden gegeben haben, schien uns außerordentlich anfechtbar. Zunächst muß es als sehr auffallend erscheinen, daß das Aluminiumsulfat, das sich sonst so vollkommen indifferent erweist, hier so beträchtlich reaktionsbeschleunigend wirken soll. Ein dem Aluminiumchlorid analoges Verhalten zu erwarten, ist man gewiß nicht berechtigt. Es ist auch niemals ein gelungener Versuch gemacht worden, dieses Salz als Kondensationsmittel oder dergleichen zu verwerten.

Andrerseits wäre vorauszusetzen, daß das Eisensulfat sich hier als Katalysator bewähren sollte, da ja Eisensalze jeder Art eine manchmal unerwünscht starke, reaktionsbeschleunigende Wirkung zu zeigen pflegen.

¹ In den Tabelle a. a. O., p. 752, ist zwar einmal die Ausbeute mit 45%₀ angegeben. Dies ist aber offenbar ein Druckfehler, denn p. 750 heißt es über den Zusatz des Kalium- und Natriumsulfats: »Die Ausbeute schwankte zwischen 25 und 30%₀.« Das sind auch die Zahlen, welche wir beim Nacharbeiten dieses Verfahrens erhalten haben.

Die Fortführung unserer Versuche mit Vanadinsalzen hat denn auch eine Erklärung für die Beobachtungen Weidel's und Murmann's gezeitigt, die diese Verhältnisse in ganz anderem Lichte erscheinen läßt.

Wie schon oben erwähnt, konnten wir mittels geringer Mengen von Vanadylsulfat bereits in sehr kurzer Zeit — 1 bis 2 Stunden — sehr gute Ausbeuten an Pyridinsulfosäure erzielen, während hierzu nach dem üblichen Verfahren sechzigstündiges Kochen vorgeschrieben war.

Wie ferner auch schon angegeben wurde, hatte eine Verlängerung der Erhitzungsdauer bei unseren Versuchen keine Steigerung der Ausbeute zur Folge: ja, während nach vierstündiger Erhitzung noch etwa gerade soviel Sulfosäure isoliert werden konnte wie nach der halben Zeit, war nach 8 Stunden die Ausbeute schon wieder geringer geworden.

Beim Fortführen dieser Versuche zeigte es sich tatsächlich, daß bei noch länger andauerndem Erhitzen eine weitere Abnahme der Ausbeute resultiert: die bereits gebildete Sulfosäure wird also offenbar im weiteren Verlaufe der Operation wieder teilweise zerstört.

Der Beweis für diese Annahme konnte dadurch erbracht werden, daß fertige Sulfosäure mit Schwefelsäure und Vanadylsulfat (oder anderen Katalysatoren) erhitzt wurde: dabei ging ein Teil der Säure vollständig zugrunde, ein Teil wurde in Pyridin zurückverwandelt.

Diese Erkenntnis bringt die richtige Erklärung für die Versuche von Weidel und Murmann mit sich: Die angewandten Katalysatoren beschleunigen nicht, wie diese Forscher annahmen, die Bildung der Sulfosäure, sie beschleunigen vielmehr deren Zersetzung. Von der durch die Einwirkung der Schwefelsäure allein gebildeten Säure wird daher nach der 60stündigen Erhitzung um so weniger übrig sein, je wirksamer der Katalysator ist. Das Eisen wird sonach, wie auch sonst, der stärkste, das auch sonst als indifferent erkannte Aluminiumsulfat das schwächste Agens sein.

Wenn man kurze Zeit erhitzt, dreht sich daher die Reihenfolge der mit den einzelnen Zusätzen erhaltenen Ausbeuten um.

Anschließend an diese Versuche haben wir auch mit Erfolg versucht, α -Pikolin zu sulfonieren. Auch die Pikolinsulfosäure zeigte bei Zusatz verschiedener Sulfate das erwartete Verhalten.

Versuche.

1. Sulfonierung des Pyridins ohne Katalysator.

20 g Pyridinsulfat und 60 g Schwefelsäuremonohydrat wurden in einer Retorte soweit eingedampft, daß die Masse dickflüssig und dunkelbraun erschien. Die abdestillierte Schwefelsäure wurde ersetzt und nochmals abgedampft. Dauer des Versuches 2 Stunden.

Die Ausbeute an reinem krystallisierten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten pyridinsulfosauren Ammonium betrug 9 g.

2. Backversuch.

20 g Pyridinsulfat wurden unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in einer Retorte im Salpeterbad drei Viertelstunden lang auf 400° erhitzt. Es wurden nur 2 g Ammoniumsalz erhalten.

3. Sulfonierung des Pyridins mit Vanadylsulfat als Katalysator.

Der Versuch wurde ganz ebenso wie Versuch 1 ausgeführt, dabei aber 0.2 g Vanadylsulfat zugesetzt. Ausbeute 12 g, entsprechend 50%. Dieser Versuch wurde mit gleichem Resultat mehrfach wiederholt, auch mit der zehnfachen Substanzmenge. Vanadinsaures Ammonium gab etwas schlechtere Resultate (z. B. 120 g Ammoniumsalz aus 250 g Pyridin).

Die Ausbeuten werden wesentlich schlechtere, wenn man, statt in der Retorte zu arbeiten, einen aufrecht stehenden Kolben benutzt. Die kondensierte, durch das bei der Reaktion entstandene Wasser verdünnte Schwefelsäure fließt in letzterem Falle immer wieder zurück und beeinträchtigt die Sulfonierung.

Andererseits kann man, wenn man länger andauernde Versuche machen will, nicht in der Retorte arbeiten, weil mit der abdestillierenden Schwefelsäure auch immer ein Teil des Pyridins übergeht.

Da aber für die folgenden Versuche nur Verhältniszahlen gesucht wurden, konnte auf die Erzielung besonders hoher Ausbeuten verzichtet werden. Es wurde daher, um den

4. Einfluß der Dauer des Erhitzens auf den Fortgang der Sulfonierung

zu studieren, je 20 g Pyridin mit 40 g Schwefelsäuremonohydrat und 0·2 g Vanadylsulfat im Kjeldahlkolben verschieden lange erhitzt.

Dann wurden analoge Versuche, aber ohne Zusatz des Katalysators, vorgenommen.

a) Versuche mit Katalysator.

Versuchsdauer in Stunden	4	8	20	40	80
Ausbeute an pyridinsulfosaurem Ammonium in Gramm	2·5	4	5·5	5	4

b) Versuche ohne Katalysator.

Versuchsdauer in Stunden	4	8	20	40	80
Ausbeute an pyridinsulfosaurem Ammonium in Gramm	1·5	3	5	5	4

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die gebildete Sulfosäure zum Teil wieder zerstört wird, und daß es zeitlich ein Optimum gibt, über das hinaus die Ausbeuten wieder sinken, weiters, daß das Vanadylsulfat insofern wirkt, als das Optimum schon nach kurzer Zeit erreicht wird, während bei langer Dauer der Versuche die Ausbeuten mit und ohne Vanadylsulfat sich bis zur Übereinstimmung nähern.

Der Nachweis, daß Pyridinsulfosäure durch längeres Sieden mit Schwefelsäure zerstört wird, wurde durch folgenden Versuch erbracht.

5 g Pyridinsulfosaures Ammonium wurden 10 Stunden mit 30 g Monohydrat im Kolben zum Sieden erhitzt. Der Inhalt des Kolbens in Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd gefällt und entfernt, das Filtrat mit Ammoniumcarbonat versetzt, das ausfallende Bariumcarbonat abfiltriert, im Kolben eingedampft und das Destillat aufgefangen. Auf diese

Weise wurden nur 2·5 g pyridinsulfosaures Ammonium gegen 5 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das beim Eindampfen erhaltene Destillat wurde mit konzentrierter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert. Im Rückstand konnte schon durch den Geruch Pyridin nachgewiesen werden, schließlich wurde letzteres noch mit Chlorzinklösung als Doppelsalz gefällt. Das nachgewiesene Pyridin entsprach der Quantität nach bei weitem nicht der zerstörten Sulfosäure.

Die bei den Zeitversuchen gemachte Erfahrung, daß bei Anwesenheit von Vanadylsulfat schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit hohe Ausbeuten erzielt wurden, war der Anlaß, denselben Versuch auch mit den von Weidel und Murmann angegebenen Katalysatoren zu wiederholen.

Diesen Versuchen fügten wir noch als Kontrolle je einen Versuch mit Vanadylsulfat und einen ohne Katalysator an. Die Versuche wurden in der gewöhnlichen Weise in der Retorte ausgeführt, jedoch wurde der Genauigkeit wegen nur einmal und immer bis zu derselben Marke eingedampft. Die Zeitdauer war, den gleichen Bedingungen entsprechend, auch die gleiche, nämlich eine halbe Stunde. Die Ausbeuten waren infolge der kurzen Dauer, absolut genommen, schlechte. Bei jedem Versuch war das Ausgangsmaterial 20 g Pyridinsulfat, 50 g H_2SO_4 und 10 g Katalysator.

Die Resultate waren folgende:

	Katalysator						
	Vanadiumsulfat	Ferrisulfat	Kaliumsulfat	Magnesiumsulfat	Ohne Katalysator	Chromsulfat	Aluminiumsulfat
Ausbeute	5·1	4·8	4·3	4·2	4·1	3·9	3·4
Ausbeute in Prozent	21	20	17·9	17·5	17	16	14

α -Pikolinsulfosäure.

Ähnlich wie die Pyridinsulfosäure ließ sich auch eine α -Pikolinsulfosäure darstellen, nur waren hier die erzielten Ausbeuten bedeutend niedriger als bei der Pyridinsulfosäure. Wie wichtig ein möglichst rasches Abdestillieren der durch das gebildete Wasser verdünnten Schwefelsäure ist, konnte speziell bei der Darstellung der Pikolinsulfosäure beobachtet werden. Sobald nämlich die Flüssigkeitsoberfläche so nahe an den Retortenhals reichte, daß beinahe keine Schwefelsäure zurücktropfen konnte, waren die Ausbeuten immer bessere, als wenn sich Schwefelsäure in der Retorte wieder kondensierte und zurückfloß. Selbstverständlich war es, daß bei dieser Operation auch Pikolin mit der Schwefelsäure überging; es wurde daher das Destillat zurückgegossen und abdestilliert, so daß nichts verloren ging. 25 g Pikolin und 100 g Schwefelsäuremonohydrat wurden in einer Retorte solange eingedampft, bis der Retorteninhalt sich schwärzte und dickflüssig wurde. Die syrupöse Masse wurde in Wasser gelöst, durch Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, mit Ammoniumcarbonat das überschüssige Bariumhydroxyd gefällt und entfernt, das Filtrat eingedampft. Das auf diese Weise gewonnene Salz bildet eine braune Masse, die sehr hygroskopisch ist und nicht krystallinisch erhalten wurde. Das Bariumsalz wurde auf gewöhnliche Weise durch Kochen mit Bariumhydroxyd und Entfernen des Überschusses durch Einleiten von Kohlendioxyd dargestellt. Dieses Salz krystallisiert gut und ist in viel geringerem Maße hygroskopisch. Es wurde daher bei den weiterhin zu besprechenden Ausbeutebestimmung den Versuchen zugrunde gelegt.

Einmal aus Wasser umkrystallisiert, war das Salz vollkommen rein, respektive enthielt nur mehr analytisch nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen, die aber immerhin genügten, das Krystallisieren der daraus abgeschiedenen freien Pikolinsulfosäure zu verhindern.

Die Bariumbestimmung ergab nahezu theoretischen Wert:

0·1017 g lieferten 0·0491 g Bariumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	28·49	28·41

Es gelang schließlich doch, die Pikolinsulfosäure krystallisiert zu erhalten, und zwar dadurch, daß das Bariumsalz mit zwei-prozentiger Bariumpermanganatlösung gekocht, das überschüssige Oxydationsmittel mittels Formaldehyd zerstört und unter Einleiten von Kohlendioxyd konzentriert wurde. Das farblose Filtrat gab ein sehr schön krystallisierendes Bariumsalz, das mit der genau berechneten Schwefelsäuremenge zersetzt wurde. Das im Vakuum eingeeengte Filtrat ließ die freie Pikolinsulfosäure in schönen farblosen Krystallen ausfallen, die sich aus wenig Wasser umkrystallisieren ließen.

Die Titration ergab:

0·1075 g verbrauchten zur Neutralisation 5·9 cm^3 Lauge vom Index 0·1125.

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht	173	177

Ein Teil der Pikolinsulfosäure wird bei dieser Operation vollständig verbrannt; die Bildung von Pikolinsäuresulfosäure konnte nicht konstatiert werden.

Wie mit Pyridin, wurden nun auch noch mit α -Pikolin einige vergleichende Sulfonierungsversuche vorgenommen. Auch hier wurde, bei kurzer Versuchsdauer, ein analoges Verhalten beobachtet.

Sulfonierung des α -Pikolins mit verschiedenen Katalysatoren.

Es wurde, wie weiter oben beschrieben, eine halbe Stunde lang in der Retorte erhitzt. Die entstandene Pikolinsulfosäure wurde als Bariumsalz gewogen. Ein Versuch wurde ohne Salzzusatz gemacht.

	Katalysatoren			
	Vanadin- sulfat	Ferrisulfat	Ohne Katalysator	Aluminium- sulfat
Ausbeuten	3·7	3·7	3·1	2·7
Ausbeuten in Prozent . . .	3·9	3·9	3·4	2·8