

Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten Backprozess

Doctoral Thesis

Author(s):

Huber, Wilhelm

Publication date:

1931

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000322094>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten Backprozeß

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 668

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Wilhelm Huber, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus Frauenfeld

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka



Ser.

Kat.

Weida i. Thür. 1931

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen

Zusammenfassung.

Bei einer sachgemäßen Durchführung des Backprozesses läßt sich die Ausbeute beträchtlich steigern und die Bildung von Isomeren auf ein Mindestmaß beschränken.

Die Bildung von Isomeren ist in erster Linie auf die Anwesenheit freier Schwefelsäure bei der Herstellung der sauren Sulfate oder im Backgut zurückzuführen. Die Herstellung der sauren Sulfate durch Mischen der Basen mit der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Erhitzen bis zu homogener Schmelze ist daher ungeeignet.

Zur Verhinderung einer Sulfuration vor dem Backprozeß müssen deshalb die sauren Sulfate mit verdünnter Säure oder in Lösung mit konzentrierter Säure dargestellt werden, unter Vermeidung einer zu hohen Temperatur.

Die reinen sauren Sulfate sind einheitliche Substanzen mit bestimmten chemischen Eigenschaften.

Die Anwendung von Oxalsäure beim Backprozeß ist unzulässig, da sie eine hydrolytische Spaltung der Säure unter Freisetzung von Schwefelsäure bewirkt, was Anlaß zur Bildung von Isomeren gibt.

Die Endprodukte des Backprozesses stimmen in allen Fällen mit den durch Umlagerung von Sulfaminsäuren erhaltenen überein. Ein Verlauf der Reaktion über die Sulfaminsäuren scheint daher festzustehen.

In der Benzolreihe (Anilin, Toluidine, Xylidine) entstehen beim Backprozeß immer die p-Säuren, außer bei besetzter p-Stellung. p-Säuren sind auch bei der Sulfuration mit Oleum bei hoher Temperatur die Hauptprodukte.

Die für die m-Toluidin-monosulfosäure von Beilstein¹ und Richter aufgeführte Konstitution als o-Säure ist daher unrichtig. Die Konfiguration als p-Säure wurde durch Überführung in Produkte bekannter Stellung der Substituenten einwandfrei sicher gestellt.

Die m-Säuren werden am vorteilhaftesten aus den entsprechenden Nitrosulfosäuren hergestellt. Die Sulfuration von m-Nitrotoluol verläuft entgegen den Literaturangaben nicht einheitlich, sondern zu ca. 75 % in m- und ca. 25 % in p-Stellung. Die Konstitution der daraus durch Reduktion erhaltenen Aminosulfosäuren wurde mit Hilfe von Körpern bekannter Konfiguration klargelegt.

Die m-Säuren der Toluidine und Xylidine bilden sich auch bei Sulfuration der Basen mit Oleum bei tiefer Temperatur neben den p- und o-Säuren. Auch für p-Xylidin wurde die Bildung der m-Säure festgestellt entgegen den Literaturangaben, wonach die Sulfuration einheitlich zu p-Säuren führen soll.

¹ Siehe Anmerkung 4, Seite 29.