

Chlorure.

On mélange l'acide 5-bromo-8-iodo-1-naphtoiq̄ue avec un poids égal de pentachlorure de phosphore et chauffe sur une petite flamme, afin d'amorcer la réaction; on termine par un chauffage d'un quart d'heure au bain-marie, puis on laisse refroidir, broie avec de l'eau glacée et essore. Rendement: 90%.

Le produit brut est brun-rouge; il réagit lentement avec l'eau à la température ordinaire.

Amide.

On introduit, par petites portions, 1 gr. de chlorure dans 5 cm³ d'ammoniaque concentrée, en broyant soigneusement le mélange, puis on chauffe un quart d'heure au bain-marie. Le lendemain, on ajoute de l'eau et essore. Rendement: 75%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 5-bromo-8-iodo-1-naphtamide forme des aiguilles incolores, fondant à 230°, tres solubles dans les dissolvants usuels.

3,831 mgr. subst. ont donné 0,120 cm³ N₂ (23,5°, 741 mm.)

C₁₁H₇ONBrI Calculé N 3,73 Trouvé N 3,52%

Anilide.

Obtenue de la même façon que l'anilide de l'acide dibromé (voir plus haut). Rendement: 85%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 5-bromo-8-iodo-1-naphtanilide forme des aiguilles incolores, fondant à 190,5°, solubles dans les dissolvants usuels.

3,869 mgr. subst. ont donné 0,097 cm³ N₂ (24°, 753 mm.)

C₁₇H₁₁ONBrI Calculé N 3,20 Trouvé N 2,86%

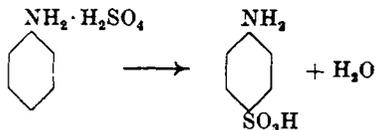
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten „Backprozess“

von W. Huber.

(11. V. 32.)

Unter „Backprozess“ versteht man die Gewinnung von Aminosulfosäuren durch Erhitzen der trockenen sauren schwefelsauren Salze der Basen auf erhöhte Temperatur, wobei unter Wasseraustritt die Aminosulfosäure gebildet wird, z. B.:



ein Sulfurationsverfahren, das in der Technik, wie allgemein bekannt, zur Herstellung wichtiger Farbstoffkomponenten, z. B. Naphtionsäure, Sulfanilsäure usw. dient, da es zu Sulfosäuren

anderer Konstitution führt als die Behandlung derselben Amine mit einem Überschuss an Schwefelsäure oder Oleum in flüssigem Zustand. In der Literatur findet man zahlreiche Vorschriften zur Durchführung dieses Backverfahrens für die verschiedensten Amine, die aber bei der experimentellen Nachprüfung meist sehr unbefriedigende Ergebnisse liefern, d. h. uneinheitliche Produkte und meist sehr mangelhafte Sulfurierung der Base. Eine nochmalige Überprüfung des Materials ergab eine Reihe interessanter Resultate, die es wohl wünschenswert erscheinen lassen, an dieser Stelle kurz darüber zu berichten. Zwecks genauerer Orientierung verweise ich auf die Originalarbeit¹⁾.

Vorbedingung für die Erzielung guter Ausbeuten und die Gewinnung einheitlicher Produkte beim Backprozess ist die Anwendung reiner Ausgangsmaterialien, d. h. chemisch reiner Basen und vor allem chemisch reiner saurer Sulfate. Laut Literatur stellt man die sauren Sulfate her entweder durch Mischen der Base, falls diese flüssig oder leicht schmelzbar ist, z. B. Anilin, α -Naphthylamin, mit der äquivalenten Menge konz. Schwefelsäure oder Monohydrat und Erhitzen bis zur homogenen Schmelze oder durch Mahlen der festen Base, z. B. Aminoanthrachinon, Dehydrothio-p-toluidin, mit der äquivalenten Menge Monohydrat, bis ein trockenes Pulver entsteht. Die analytische Untersuchung der so gewonnenen Produkte zeigt, dass nach diesen Vorschriften reine saure Sulfate nicht hergestellt werden können.

Um eine quantitative Umsetzung zu reinen sauren Sulfaten zu erzielen, müssen entweder sowohl die Base als auch die Säure beim Vermischen in molekularer Verteilung aufeinander einwirken können, was sich durch Auflösen in einem indifferenten Medium bewirken lässt, oder, falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, so muss ein indifferentes Lösungsmittel vorhanden sein, welches das beim Mischen der Base mit der Säure an den Berührungsflächen sich bildende saure Sulfat sofort zu lösen vermag und so Einschlüsse nicht umgesetzter Base im sauren Sulfat verhindert.

Beide Bedingungen werden bei den soeben genannten Literaturvorschriften nicht erfüllt. Beim Mischen oder Mahlen der Basen mit konz. Schwefelsäure treten, da konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur kein Lösungsvermögen für saures Sulfat besitzt, immer Einschlüsse von Base im sauren Sulfat auf. Man erhält ein Gemenge von saurem Sulfat, nicht umgesetzter Base und freier Schwefelsäure. Erhitzen zum Schmelzen zwecks Homogenisierung kann

¹⁾ *Wilhelm Huber*, Diss. Eidgen. Techn. Hochschule 1931: Zur Kenntnis der Sulfurierung aromatischer Amine nach dem sog. Backprozess. Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *H. E. Fierz-David* für das allzeit rege Interesse und die jederzeit wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

diesen Übelstand teilweise beheben, bewirkt aber eine partielle Sulfuration des sauren Sulfates der Base durch die vorhandene freie Schwefelsäure, da die meisten Basen schon bei tiefern Temperaturen als den beim Backprozess üblichen einer Sulfuration durch einen Überschuss an flüssiger Säure zugänglich sind, unter Bildung von Sulfosäuren anderer Konstitution als den beim normalen Backprozess zu erwartenden. Beim Backen der so hergestellten sauren Sulfate erhält man deshalb neben den Hauptprodukten des Backprozesses erhebliche Mengen isomerer Säuren.

Die experimentellen Versuche zeigten, dass Eisessig sowohl für beliebige Basen als auch für Schwefelsäure ein vorzügliches Lösungsvermögen besitzt, wodurch eine quantitative molekulare Umsetzung zu sauren Sulfaten ermöglicht wird. Löst man z. B. die Base in der nötigen Menge Eisessig, lässt diese Lösung unter Rühren in die berechnete Menge konz. Schwefelsäure einfließen und entfernt den Eisessig im Vakuum, so erhält man quantitativ das reine saure Sulfat. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Basen mit hohem Schmelzpunkt, z. B. Aminoanthrachinone, Dehydrothio-p-toluidin, β -Naphthylamin, die schwer lösliche, unschmelzbare saure Sulfate bilden. Flüssige oder tief schmelzende Basen wie Anilin, Toluidine, Xylidine, α -Naphthylamin bilden gewöhnlich in Wasser leicht lösliche saure Sulfate. Hier verwendet man deshalb zweckmässig die berechnete Menge verdünnte, etwa 70-proz. Schwefelsäure und lässt die Base bei einer Temperatur von ca. 90—120° unter Rühren in die Säure tropfen, wobei das sich bildende saure Sulfat fortwährend in Lösung geht und am Schluss eine wasserklare, völlig homogene Schmelze resultiert, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das vorhandene Wasser verhindert eine Sulfuration beim Erhitzen und lässt sich im Vakuum leicht entfernen, wodurch man die reinen, krystallwasserfreien sauren Sulfate erhält.

Reine saure Sulfate der Amine der Benzol- und Naphtalinreihe sind bisher wenig beschrieben worden. *E. Hitzel*¹⁾ stellte durch sorgfältiges Überschieben der wässrigen Lösung von neutralem Anilin-, o-Toluidin- und p-Toluidin-sulfat mit konz. Schwefelsäure bei 0° die entsprechenden krystallwasserhaltigen sauren Sulfate her. Über die reinen krystallwasserfreien sauren Sulfate konnte keine Publikation aufgefunden werden. Sie krystallisieren ganz ähnlich den von *Hitzel* beschriebenen in Blättern, Prismen oder Nadeln, sind hygroskopisch und besitzen eine charakteristische Schmelztemperatur. (Siehe Tabelle III im exp. Teil.)

Die Umsetzung der sauren Sulfate zu den Aminosäuren durch Erhitzen vollzieht sich unter Wasserabspaltung. Diese Reaktion ist reversibel, d. h. es tritt auch teilweise bei der Backtemperatur eine

¹⁾ *E. Hitzel*, C. r. 118, 1335 (1894); Bl. [3] 11, 1054 (1894).

hydrolytische Spaltung von Sulfosäure durch Wasser zu saurem Sulfat und Schwefelsäure ein. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist deshalb eine möglichst quantitative Entfernung des Reaktionswassers nötig, was zweckmässig, wie jetzt in der Technik allgemein üblich, durch Evakuieren des Backofens erreicht wird. Für die vorliegenden Versuche wurde ein kleiner Spezial-Backapparat konstruiert, der sich vorzüglich bewährt hat. (Siehe Abbildung und Beschreibung im exp. Teil.)

Zusätze zum Backgut, wie z. B. Oxalsäure, die durch ihre Gasentwicklung bei der Erhitzung eine Porösität des Backgutes und damit eine bessere Umsetzung bewirken sollen, sind, da sie neben Kohlendioxyd auch Wasserdampf entwickeln, direkt schädlich, da sie die hydrolytische Spaltung der Sulfosäure begünstigen und eine quantitative Umsetzung verunmöglichen. Das sich bildende überschüssige Wasser bewirkt auch eine teilweise Spaltung von saurem Sulfat, die freigesetzte Base destilliert mit dem Wasserdampf ab und die zurückbleibende Schwefelsäure sulfuriert noch vorhandenes saures Sulfat zur isomeren Säure.

Ganz allgemein wird beim Backprozess ein Verlauf der Reaktion über die Sulfaminsäure als Zwischenstufe angenommen:



eine Theorie, die erstmals von *Traube*¹⁾ vertreten wurde, als er entdeckte, dass durch Backen von sulfaminsauren Salzen dieselben Sulfosäuren erhalten werden wie aus den sauren Sulfaten, eine Tatsache, die ich durch eigene Versuche bestätigen konnte. Ein Nachweis und eine Isolierung von Sulfaminsäure im Backgut gelang indessen nicht, was bei der Unbeständigkeit von Sulfaminsäuren in saurem Medium vorauszusehen war. Sulfaminsäuren sind als Alkalisalze oder in neutraler Lösung beständig und isolierbar, werden aber durch Mineralsäure bei höherer Temperatur augenblicklich zerlegt und können deshalb in der stark sauren Schmelze der sauren Sulfate beim Backprozess nicht in fassbarer Menge erhalten bleiben. Übereinstimmend mit den Resultaten bei der Umlagerung von Sulfaminsäuren bei hohen Temperaturen werden auch beim Backprozess bei Aminen der Benzolreihe bei unbesetzter p-Stellung immer die p-Amino-sulfosäuren, bei besetzter p-Stellung die o-Sulfosäuren gebildet. Demzufolge erhält man beim Backen von m-Toluidin (1-Methyl-3-aminobenzol) ebenfalls die p-Aminosulfosäure (1-Methyl-3-amino-6-sulfonsäure), entgegen den Angaben von *Richter* und *Beilstein* (III. Aufl.), wonach die 2-Sulfosäure entstehen soll.

Zwecks Untersuchung der beim Backen erhaltenen Rohsäuren auf Isomere wurden auch die entsprechenden isomeren Amino-

¹⁾ *Traube*, B. 23, 1656 (1890); 24, 360 (1891).

sulfosäuren in chemisch reinem Zustand hergestellt, was beim Anilin und den Toluidinen am vorteilhaftesten durch Sulfuration und Reduktion von Nitrobenzol resp. Nitrotoluol geschieht, und dabei festgestellt, dass entgegen den Literaturangaben¹⁾ die Sulfuration von m-Nitrotoluol nicht einheitlich, sondern zu ca. 75% in m- und 25% in p-Stellung verläuft, d. h. es entstehen nach der Reduktion die 1-Methyl-3-amino-benzol-5-sulfosäure und die 1-Methyl-3-amino-benzol-6-sulfosäure. Die Konstitution der beiden Säuren wurde durch Überführung in Verbindungen mit bekannter Stellung der Substituenten einwandfrei bewiesen. Die m-Säuren der Toluidine und Xylidine können auch durch Sulfuration mit Oleum bei tiefer Temperatur neben den p-Säuren erhalten werden, wobei auch beim p-Xylidin (2-Amino-1,4-dimethyl-benzol) die m-Säure neben der p-Säure erhalten wird, entgegen den Literaturangaben²⁾, wonach einheitlich p-Säure entstehen soll.

Experimenteller Teil.

Darstellung der sauren Sulfate.

Vorbedingung zur Erzielung guter Resultate ist die Verwendung chemisch reiner Basen.

Darstellung der sauren Sulfate mit 70-proz. Schwefelsäure ohne Verdünnungsmittel.

Beispiel: Saures m-Xylidinsulfat. In einem mit Rührer, Quecksilberschluss, Thermometer und Tropftrichter versehenen Rundkolben werden 140 g 70-proz. Schwefelsäure (1 Mol) gebracht und mittels Ölbad auf 70° erwärmt. Unter intensivem Rühren lässt man 121 g (1 Mol) frisch destilliertes m-Xylidin im Verlauf von ca. 30 Minuten zutropfen. Jeder Tropfen erzeugt eine weisse Fällung von saurem Sulfat, die sich sofort wieder auflöst. Die Temperatur steigt auf ca. 95°. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man noch ca. 5 Minuten unter Beibehalten der Temperatur. Es entsteht eine vollkommen durchsichtige, wasserklare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Eine Probe erstarrt beim Abkühlen zu einer schneeweißen, strahlig krystallinen Masse. Man lässt etwas erkalten, entfernt den Rührer, evakuiert den Kolben auf 12 mm und trocknet während 15 Stunden bei 90—100°. Man erhält in fast theoretischer Ausbeute ein rein weisses, strahlig krystallisiertes, wasserfreies, saures Sulfat. Smp. ca. 135°.

Genau in derselben Weise werden die reinen wasserfreien, sauren Sulfate von Anilin, o-, m- und p-Toluidin, p-Xylidin und α -Naphthylamin hergestellt. Über die speziellen Versuchsbedingungen gibt Tabelle I Aufschluss. p-Toluidin wird fein pulverisiert, in kleinen Portionen mit dem Spatel eingetragen, ebenso α -Naphthylamin.

¹⁾ Van Dorssen, R. 29, 379 (1910), und Beilstein 4. Aufl., II, 116.

²⁾ Nötling, Witt und Forel, B. 10, 2664 (1877).

Noch vorteilhafter löst man α -Naphthylamin in ca. 20% seines Gewichtes an heissem Benzol und lässt die ca. 50° heisse Lösung aus einem Tropftrichter zutropfen, wodurch jede Klumpenbildung von ungelöster Base vermieden und eine völlig homogene Schmelze gewährleistet wird. Das Benzol destilliert fortlaufend am absteigenden Kühler ab. Man kann p-Toluidin oder α -Naphthylamin auch in geschmolzenem Zustand zutropfen, doch ist das experimentell nicht leicht auszuführen.

Tabelle I.

Übersicht über die Herstellung der sauren Sulfate mit 70-proz. Schwefelsäure.

Base	Zeit zum Eintragen der Base	Vorwärmen d. H_2SO_4 auf	Endtemperatur der Schmelze	Aussehen der Schmelze, wasserhaltiges saures Sulfat	Trocknen des wasserhaltigen sauren Sulfats bei 12 mm	
					Temp.	Zeit
Anilin	45 Min.	90°	100°	fast farblose klare Flüssigkeit	90–100°	20 Stdn.
2-Toluidin	45 Min.	90°	105°	schwach gelbe klare Flüssigkeit	100°	19 Stdn.
3-Toluidin	45 Min.	50°	75°	schwach gelbe klare Flüssigkeit	95–100°	17 Stdn.
4-Toluidin	40 Min.	100–110°	110°	schwach braune klare Flüssigkeit	100°	15 Stdn.
1,3,4-Xylidin	30 Min.	70°	95°	schwach gelbe klare Flüssigkeit	90–100°	15 Stdn.
1,4,2-Xylidin	20 Min.	125°	125°	hellgelbe klare Flüssigkeit	100°	15 Stdn.
1-Naphthylamin	30 Min.	120–125°	125°	schwach rötliche klare Flüssigkeit	120°	18 Stdn.

Darstellung der sauren Sulfate mit Eisessig als Verdünnungsmittel.

Beispiel: Saures Sulfat des Dehydrothio-p-toluidins. 24 g Dehydrothio-p-toluidin (0,1 Mol) werden in 250 cm³ Eisessig kochend gelöst und die noch heisse Lösung in die berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure (0,1 Mol) unter kräftigem Rühren eingegossen. Es entsteht ein eigelber Brei von saurem Sulfat. Man rührt noch ca. 2 Stunden zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung, destilliert den Eisessig im Vakuum ab und trocknet 4 Stunden bei 90° und 12 mm. Produkt: eigelbes, krystallines Pulver.

Das Auflösen der Base in Eisessig nimmt man zweckmässig in einem Rundkolben vor, der durch einen Glasheber mit einem zweiten Kolben in Verbindung steht; letzterer enthält die nötige Menge Schwefelsäure und ist mit einem absteigenden Kühler versehen. Man kocht die Base kurz auf, gerade bis zur völligen Lösung, verschliesst den Kolben und presst die Lösung mit einem Druckschlauch durch Hineinblasen in einem Strahle ohne merkliche Abkühlung und Verluste in die stark bewegte Schwefelsäure hinüber. Man erhält so ein äusserst fein verteiltes saures Sulfat, wodurch eine möglichst quantitative

Umsetzung erzielt wird, trotzdem keine völlige Lösung des sauren Sulfates erreicht wird. Etwas Eisessig destilliert beim Mischen am absteigenden Kühler ab, der Rest wird, wie schon erwähnt, im Vakuum entfernt. Bei vorsichtigem Arbeiten und gutem Kühlen lässt sich die verwendete Menge Eisessig fast quantitativ zurückgewinnen.

Tabelle II.

Übersicht über die Herstellung von sauren Sulfaten mit Eisessig als Verdünnungsmittel.

Base	Konz. der H ₂ SO ₄	Eisessig pro 0,1 Mol Base	Aussehen der Mischung	homogen, Rühren bei 50°	Abdest. d. Eisessigs und Trocknen bei 12 mm	
					Temp.	Zeit
2-Naphthylamin	96%	75 cm ³	weisser Brei	2 Stdn.	80°	4 Stdn.
Dehydrothio-p-toluidin	96%	250 cm ³	eigelber Brei	2 Stdn.	90°	4 Stdn.
1-Amino-anthrachinon	96%	375 cm ³	ziegelroter Brei	4-5 Stdn.	80°	4-5 Stdn.
Benzidin	96%	400 cm ³	grauweisser Brei	2 Stdn.	80°	4 Stdn.

Eigenschaften der sauren Sulfate.

Die wasserfreien sauren Sulfate des Anilins, der Toluidine, der Xylidine und Naphthylamine sind weisse, krystallisierte Substanzen, teils blättrig, teils prismatisch oder nadelig, und besitzen einen charakteristischen Schmelzbereich. Ein scharfer Schmelzpunkt lässt sich infolge der Hygroskopizität der Substanzen kaum erreichen, hingegen tritt für alle das Schmelzen immer im selben Intervall auf und ist deutlich von Substanz zu Substanz verschieden. Die Schwankungen betragen 3° bis höchstens 10° je nach Trocknung und Alter des Produktes. Die in der vorstehenden Tabelle unter Schmelzpunkt verzeichneten Zahlen entsprechen der Temperatur, bei der völliges Schmelzen zu klarer Flüssigkeit eintritt. Alle vorstehend erwähnten sauren Sulfate sind sehr leicht löslich in Eisessig (saures m-Toluidinsulfat z. B. ca. 40 g in 25 cm³ bei Kochtemperatur) und absolutem Alkohol. Die konzentrierten Lösungen krystallisieren beim Erkalten teils in Blättern, teils in Nadeln oder Prismen (siehe Tabelle III). Grobkrystallin können sie erhalten werden durch ca. einstündiges Erhitzen auf Schmelztemperatur im Vakuum und langsames Abkühlenlassen im Ölbad auf Zimmertemperatur. Saures m-Xylidinsulfat erhält man so z. B. in grossen, schwach rötlich gefärbten Drusen von langen asbestartigen Nadeln vom Smp. ca. 135°.

Tabelle III.
Charakteristische Daten einiger wasserfreier saurer Sulfate.

Base	Aussehen	Smp.	Krystalle aus Eisessig oder abs. Alkohol
Anilin	weiss blättrig	ca. 160°	Blätter
2-Toluidin	weiss nadelig	ca. 145°	Prismen
3-Toluidin	weiss prismatisch	ca. 120°	lanzettförmige Nadeln
4-Toluidin	weiss blättrig	ca. 175°	Blätter
1,3,4-Xylidin	weisse Drusen von radialen Nadeln	ca. 135°	Büschel von Nadeln
1,4,2-Xylidin	weiss nadelig	ca. 160°	Nadeln
1-Naphthylamin	weiss prismatisch	ca. 170°	Prismen
2-Naphthylamin	weiss blättrig	ca. 205°	Blätter oder Tafeln
1-Aminoanthrachinon	fleischfarbenes Pulver	—	—
2-Aminoanthrachinon	grauweisses Pulver	—	—
Dehydrothio-p-toluidin	eigelbes Pulver	—	—

Analyse der sauren Sulfate.

Die Analyse der sauren Sulfate kann durch Titration der wässrigen Lösungen mit n-Nitrit erfolgen. Genauer und zuverlässiger ist die gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid als Sulfat. Die Differenz zu 100% ergibt den Wassergehalt. Die wässrigen sauren Sulfate enthalten je nach Temperatur bei der Darstellung (siehe Tabelle I) 7—18% Wasser, die getrockneten sind praktisch wasserfrei.

Überführen der sauren Sulfate in die Sulfo Säuren durch den Backprozess.

Laboratoriums-Vakuumbackapparat.

Die Backversuche wurden in dem in Fig. 1 im Durchschnitt skizzierten Vakuumbackapparat durchgeführt, der eigens für diesen Zweck konstruiert wurde.

Der kreisrunde Apparat besteht aus zwei je aus einem Stück Flusseisen herausgedrehten Teilen, Deckel und Bodenstück, die an der Peripherie durch sechs in den Flansch eingelassene Schrauben zusammengehalten werden. Die Dichtung erfolgt durch eine in das Bodenstück eingefügte Bleipackung, in die ein entsprechender im Deckelstück ausgesparter Eisenring eingreift. Sie gestattet mit Leichtigkeit ein Vakuum von 12—15 mm zu erreichen. Zur Aufnahme des Backgutes dient zur Vermeidung einer Verunreinigung mit Eisen eine emaillierte Eisenschale von 60 mm Radius und 20 mm Tiefe und einem Fassungsvermögen von etwa 100 g saurem Sulfat. Das Deckelstück besitzt zum Schutz gegen eventuellen Angriff durch Säure eine aufgenietete Platte aus V₂A-Stahl. Zur Aufnahme des Thermometers für die Messung der Temperatur im Innern des Apparates dient in der bei Laboratoriumsautoklaven üblichen Weise das einseitig geschlossene Rohr I, das bis ins Backgut hinunterreicht. Man gibt einige Tropfen Öl hinein. Im Deckenflansch befindet sich eine Öffnung für ein zweites Thermometer zur Messung der Ölbadtemperatur. Rohr II vermittelt den Anschluss zum Vakuum, zweckmässig bestehend aus Reagensglas mit Ansatz als Vorlage, Calciumchloridrohr, Wulff'scher

Flasche und Wasserstrahlpumpe. Der ganze Apparat befindet sich in einem kupfernen Ölbad. Von aussen wird gut mit Asbest verkleidet. Bei richtiger Isolierung erreicht man mit einer Bunsenflamme von 4–6 cm Höhe mühelos eine konstante Temperatur von 180°. Die Temperaturdifferenz zwischen Ölbad und Backgut beträgt bei Verwendung von frischem Öl ca. 3°, bei altem Öl zirka das Doppelte.

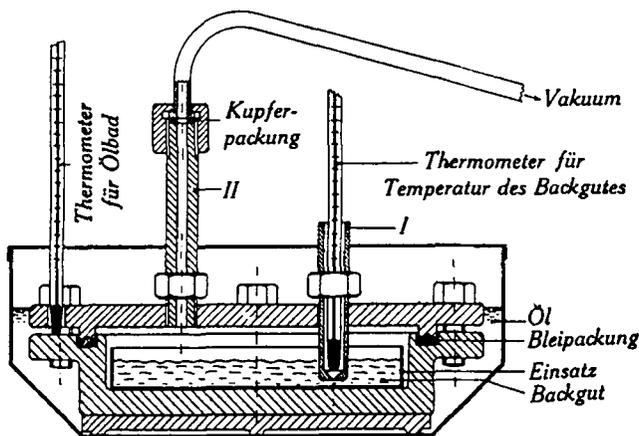


Fig. 1.

Durchschnitt durch einen Vakuum-Backapparat. Maßstab 1 : 3.

Beispiele (Tabelle IV):

Backen von saurem m-Xylidinsulfat.

75 g fein pulverisiertes, wasserfreies Sulfat werden in den Backapparat eingeschüttet, evakuiert und während 4 Stunden langsam auf 180° Innentemperatur aufgeheizt. Man bäckt 7½ Stunden bei dieser Temperatur.

Produkt: graubrauner, krystalliner Kuchen von hellem Klang wie Klinker, ohne Trübung mit schwach gelber Färbung in verdünntem Ammoniak oder Soda löslich. Ausbeute: ca. 67,7 g Backgut (Theorie: 68,8 g) = 98,4%. Unverändertes saures Sulfat ca. 1,7 g = 2,4%, Sulfosäure ca. 66,0 g = 96%.

Backen von saurem α-Naphthylaminsulfat.

75 g fein pulverisiertes saures Sulfat werden 8 Stunden bei 14 mm und 180° gebacken. Kein Kondensat in der Vorlage.

Produkt: hellgrau, fast pulverig, kaum gesintert. Löst sich mit schwach gelbbrauner Farbe ohne wesentliche Trübung in heisser verdünnter Soda oder Ammoniak. Ausbeute: ca. 68,5 g Backgut (Theorie 69,4 g) = 98,6%. Unverändertes saures Sulfat ca. 3,1 g = 4,4%, Sulfosäure ca. 64,75 g = 93,3%, Zersetzungsprodukte ca. 0,65 g = 0,9%. 1,5-Säure ist nicht nachweisbar.

Backen des sauren Sulfats von 1-Aminoanthrachinon.

10 g saures Sulfat werden 3 Stunden im Vakuum bei 200° gebacken. Produkt: graubraunes Pulver. Ausbeute: ca. 9,2 g Natriumsalz = 8,55 g Säure = 90,3%. Aufarbeitung des Backgutes: Man löst in ca. 300 cm³ Wasser kochend, filtriert die dunkelrote Lösung vom Ungelösten ab (ca. 0,6 g = 6,4%) und fällt mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung. Man erhält ca. 9,2 g schön orange gefärbtes 1-aminoanthrachinon-2-sulfosaures Natrium.

Tabelle IV. Backversuche.

Base	Zeit zum Aufheizen	Backtemp. und Vakuum	Backdauer	Kondensat in der Vorlage	Aussehen des Backgutes	Ausbeute		Unverändertes saures Sulfat und zersetzte Produkte
						Backgut	Saure	
Anilin	2 Stdn.	180—190° 12 mm	8 Stdn.	keines	feinporiger, gesinnter schwach grauer Kuchen	98,9%	97,9%	ca. 1%
2-Toluidin	2 Stdn.	180° 12 mm	7 Stdn.	keines	grobporiger, schwach brauner Kuchen	98,3%	96,3%	ca. 2,0%
3-Toluidin	2 Stdn.	180° 15 mm	9 Stdn.	keines	grobporiger, schwach brauner Kuchen	98,2%	96,3%	ca. 1,9%
4-Toluidin	5 Stdn.	179° 12 mm	6 Stdn.	keines	poröser, fast weißer Kuchen	97,2%	96,2%	ca. 1,0%
1,3,4-Xylidin	4 Stdn.	180° 13 mm	7½ Stdn.	keines	schwach brauner kryst. Kuchen	98,4%	96,0%	ca. 2,4%
1,4,2-Xylidin	3½ Stdn.	180° 15 mm	7 Stdn.	keines	poröser schwach brauner Kuchen	99,2%	96,4%	ca. 2,8%
1-Naphthylamin	2½ Stdn.	175—180° 14 mm	8 Stdn.	keines	fast weißer, schwach gesinnter poröser Kuchen	98,7%	93,3%	ca. 4,4% (0,9% Zersetztes)
2-Naphthylamin	3 Stdn.	220—230° 12 mm	9 Stdn.	keines	dunkelbraunes Pulver	94,8%	80,0%	ca. 4,9% (0,9% Zersetztes)
Dehydrothio- p-toluidin	3 Stdn.	210—220° 14 mm	6 Stdn.	keines	hell olivgrünes Pulver	97,6%	92% (um- gefällt)	ca. 5,9% (Zersetztes und wenig Base)
1-Amino- anthracinon	2½ Stdn.	200° 13 mm	3-4 Stdn.	etwas sublimierte Base	graubraunes Pulver	97,1%	90,3%	ca. 6,3%

Aufarbeitung und Analyse des Backgutes.

Die Aufarbeitung des rohen Backgutes auf reine Säuren erfolgt in üblicher Weise über die Alkali- oder Erdalkalisalze. Leicht lösliche Rohsäuren (Toluidine, m-Xylidin) löst man zweckmässig in soviel kochendem Wasser, dass gerade vollständige Lösung eintritt, neutralisiert mit Kreide oder Bariumcarbonat, bläst die nicht umgesetzte Base mit Wasserdampf ab, entfärbt mit Blutkohle, fällt das Calcium- oder Bariumion mit Schwefelsäure aus und filtriert heiss vom Sulfat ab. Das Filtrat wird soweit eingengt, bis an der Oberfläche Krystallisation eintritt, worauf man erkalten lässt. Die im Backgut enthaltene Säure lässt sich so quantitativ und rein gewinnen, was bei Aufarbeitung mit Soda bei der Leichtlöslichkeit, z. B. von o-Toluidin-5-sulfosäure, nicht möglich ist. Zudem entfernt man mit dem Barium- resp. Calciumsulfat auch die vom unveränderten sauren Sulfat stammende Schwefelsäure, während sie bei der Aufarbeitung mit Soda als Natriumsulfat in Lösung verbleibt und die Sulfosäure verunreinigt. Schwerlösliche Rohsäuren (Naphthylamine, Dehydrothio-p-toluidin) neutralisiert man mit Kreide, Kalk oder Soda, treibt die Base ab, entfärbt mit Kohle und fällt mit konz. Salzsäure.

Die Analyse des Backgutes erfolgt am zweckmässigsten und raschesten mit n. Nitritlösung in üblicher Weise (siehe *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, III. Aufl. S. 250). Man benötigt 0,01 Mol für jede Titration. Eine erste Probe wird direkt titriert und ergibt den Gesamtstickstoff (Aminosulfosäure + saures Sulfat). Eine zweite Probe wird alkalisch gelöst, gekocht bis zum Verschwinden des Basengeruches (2—3 Stunden) und nun titriert. Man erhält den Gehalt an Aminosulfosäure im Backgut. Der Gehalt an saurem Sulfat ergibt sich aus der Differenz. Direkt lässt sich das saure Sulfat als Bariumsulfat bestimmen, indem man aus einer in Wasser gelösten Probe die dem sauren Sulfat entstammende Schwefelsäure mit Bariumchlorid fällt.

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 konz. Schwefelsäure bei der Herstellung der sauren Sulfate oder im Backgut zurückzuführen. Die Herstellung der sauren Sulfate durch Mischen der Basen mit der berechneten Menge konz. 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 konz. 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 untersuchten Fällen mit den durch Umlagerung von Sulfaminsäuren bei hohen Temperaturen erhaltenen überein. Ein Verlauf der Reaktion über die Sulfaminsäuren scheint daher festzustehen.

Organisch-technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich,
Vorstand Prof. Dr. H. E. Fierz-David.

Ricerche sulla riduzione della anidride carbonica per via fotochimica

di M. Reggiani.

(12. X. 32.)

È noto come per sensibilizzazione fotolitica s'intenda quel fenomeno, per cui un composto chimico, atto ad assorbire le radiazioni luminose, sia capace di rendere sensibile alla luce un sistema, con cui sia posto a contatto e di per se stesso indifferente, dando luogo a reazioni, che prendono il nome di reazioni fotochimiche.

Un tale composto è chiamato sensibilizzatore ed alla fine della reazione risulta inalterato.

Il meccanismo del fenomeno è stato spiegato con diverse teorie, di cui le più recenti di *J. Franck*¹⁾, *Cario*²⁾, *Winther*³⁾, *Schanz*⁴⁾, sono state raccolte e discusse in una relazione da *A. Berthoud*⁵⁾.

Ognuna di queste teorie riesce a spiegare il fenomeno fotolitico solo in casi particolari, risultando insufficiente ad una sua interpretazione in senso generale. Una teoria completa è stata emessa da *E. Baur* nel 1918⁶⁾.

E. Baur basandosi sulle esperienze di *G. Trümpler*⁷⁾ riguardanti l'effetto *Becquerel* col solfato di uranile, e di *E. Hatt*⁸⁾ sulla decomposizione del formiato di uranile, secondo le quali l'azione della luce darebbe luogo contemporaneamente a ioni U^{III} e a ioni U^{VIII} ,

¹⁾ Z. Physik. **9**, 259 (1922).

²⁾ Z. Physik. **10**, 185 (1922).

³⁾ Z. wiss. Phot. **21**, 185 (1921).

⁴⁾ Pflüger's Arch. ges. Physiol. **190**, 311 (1921).

⁵⁾ Z. Physik. **23**, 97 (1926).

⁷⁾ Z. physikal. Ch. **90**, 385 (1915).

⁶⁾ Helv. **1**, 186 (1918).

⁸⁾ Z. physikal. Ch. **92**, 513 (1917).