

Es sei auch an dieser Stelle erwähnt, daß Diphenyldisulfid, mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd in Eisessig bei 50–80° quantitativ zu Benzol-sulfonsäure oxydiert wird. Hierdurch gelingt es oftmals, die unerfreulichen Gemische von Disulfiden mit Sulfiden und Sulfoxyden zu trennen. Letztere werden bekanntlich hierbei zu Sulfonen oxydiert und lassen sich so leichter nachweisen.

13. Versuch einer direkten Analyse der Reaktionsprodukte.

Mit derselben Menge wie in Versuch 8 wurde die Reaktion zwischen Dihydro-anthracen-dinatrium und Diphenylsulfoxyd durchgeführt. Zuerst wurde versucht, die klare, filtrierte Lösung I mit Petroläther zu fällen. Doch zeigte es sich, daß die Verbindung auch im Petroläther-Äther-Gemisch, sowie in Benzol recht leicht löslich ist. Man erhält jedoch nach mehrtägigem Stehen der eingeschmolzenen Lösung (Äther-Petroläther 1 : 1) kleine Mengen eines rotbraunen Niederschlages, der unter Stickstoff auf die übliche Weise zur Analyse vorbereitet wurde. Versuche zur Reinigung durch Umkrystallisieren erschienen bei den gefundenen Löslichkeits-Verhältnissen aussichtslos.

0.1994 g Sbst.: 0.2234 g BaSO₄. — 0.2364 g Sbst.: 0.1176 g Na₂SO₄.
Gef. S 15.37, Na 16.11.

Es wurde auch versucht, die Äther-Petroläther-Lösung im Vakuum im Stickstoffstrom einzuengen, was an sich mit Hilfe eines Quecksilber-Rückschlagventils zwischen Pumpe und Apparatur leicht durchzuführen ist. Doch zeigte sich, daß die Löslichkeit der Verbindung so groß ist, daß beim Einengen neben der Natriumverbindung auch das Anthracen mit ausfällt.

Der in Versuch 12 beschriebene Rückstand IIb wurde ebenfalls mit wenig Äther vorsichtig auf eine Glasnutsche gebracht. Das rohe Produkt, unter Stickstoff zu je 0.1–0.2 g in Analysen-Röhrchen gefüllt, gibt:

0.1608 g Sbst.: 0.0856 g BaSO₄. — 0.2014 g Sbst.: 0.1181 g BaSO₄. — 0.1608 g Sbst.: 0.1179 g Na₂SO₄. — 0.4465 g Sbst.: 0.3436 g Na₂SO₄.

Gef. S 7.31, 8.05, Na 23.75, 24.91.

149. Paul Baumgarten und Ilse Marggraff: Über die Reaktion von Nitriten mit Amino-sulfonsäure und über einen Nachweis und eine Bestimmung von salpetriger Säure neben Salpetersäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1930.)

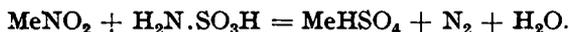
Die Amino-sulfonsäure ist zuerst von K. A. Hofmann und E. Biealski¹⁾ für analytische Zwecke (zur Urtiter-Stellung in der Maßanalyse) empfohlen worden. Eine weitere Verwendung auf dem Gebiete der analytischen Chemie kann sie auf Grund ihrer in vorliegender Arbeit beschriebenen Reaktion mit Nitriten finden. Zu bemerken ist, daß einer ausgedehnten Verwendung der Amino-sulfonsäure heute nicht mehr wie bisher verhältnismäßig umständliche oder teure Darstellungsverfahren hindernd im Wege stehen. Die Amino-sulfonsäure kann nach der Methode des einen²⁾ von uns

¹⁾ B. 45, 1394 [1912].

²⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1978 [1926].

in guter Ausbeute schnell und ohne Schwierigkeiten aus Ammoniak und trisubstituierten Amino-sulfonsäuren, welche aus tertiären Aminen und Schwefeltrioxyd, Chlor-sulfonsäure o. dgl. entstehen, dargestellt werden.

Die Reaktion der Amino-sulfonsäure mit Nitriten verläuft in wäßriger Lösung nach folgender summarischen Gleichung^{2a)}:



Die Reaktion geht äußerst energisch vor sich. Schon bei Verwendung mäßig konzentrierter Lösungen von Nitrit und Amino-sulfonsäure tritt starke Erwärmung ein, und die Reaktionsflüssigkeit schäumt infolge des stürmisch entwickelten Stickstoffs heftig auf. Gemäßigter ist die Einwirkung in verdünnten Lösungen. Demgemäß ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine außerordentlich große. In verdünnten und verdünntesten Lösungen erfolgt der Umsatz augenblicklich, während er in konzentrierteren Lösungen etwas mehr Zeit erfordert. Gibt man z. B. zu einer 0.5-proz. Lösung von Amino-sulfonsäure eine 0.0005-n. Kaliumnitrit-Lösung, so ist unmittelbar nach dem Vermischen der beiden Lösungen Nitrit auch mit den empfindlichsten Reagenzien (Sulfanilsäure und α -Naphthylamin) nicht mehr nachzuweisen. Ebenso verhalten sich Lösungen, welche bis zu 2% Kaliumnitrit enthalten, wenn man sie zu ungefähr gleichprozentigen Lösungen von Amino-sulfonsäure fließen läßt. Bei konzentrierteren Lösungen dauert der Umsatz, wie gesagt, etwas länger, ist gewöhnlich aber schon nach ungefähr 1 Min. vollendet.

Man muß annehmen, daß die erste Phase der Reaktion die Freisetzung von salpetriger Säure aus Nitrit durch die stark saure Amino-sulfonsäure ist. Die Hauptreaktion erfolgt also zwischen den beiden freien Säuren. Wie nun die oben beschriebenen Versuche mit Nitrit und Amino-sulfonsäure zeigen, ist die Geschwindigkeit der Reaktion eine sehr große. Infolgedessen hat die primär gebildete, freie salpetrige Säure keine Gelegenheit, in Salpetersäure und Stickoxyd überzugehen. Bei der Zerstörung von Nitrit durch Amino-sulfonsäure tritt daher im Gegensatz zu anderen gebräuchlichen, nitrit-zerstörenden Reaktionen keine Salpetersäure auf³⁾. Jedenfalls entsteht sie nicht in nachweisbaren Mengen, sofern man nicht mit zu konzentrierten Lösungen arbeitet. Andernfalls kann es zur Bildung von nachweisbaren Mengen von Salpetersäure kommen, was einmal durch die infolge der höheren Konzentration verlängerte Reaktionsdauer, dann aber auch durch die bei der heftigen Reaktion auftretende starke Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit bedingt ist. Doch sind die Mengen der

^{2a)} F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 120 [1924].

³⁾ Nach Sommer und Pincas, B. 48, 1968 [1915], tritt auch bei der Zerstörung von salpetriger Säure mittels Natriumazids keine Bildung von Salpetersäure ein. Vor Natriumazid empfiehlt sich aber die Verwendung von Amino-sulfonsäure zur Zerstörung von Nitrit nicht nur wegen ihrer absoluten Harmlosigkeit, sondern auch wegen der bedeutend größeren Geschwindigkeit ihres Umsatzes mit Nitrit. Während z. B. bei Verwendung einer 0.0001-n. Kaliumnitrit-Lösung mit Natriumazid und Essigsäure noch nach 5 Min. die Reaktion auf Nitrit positiv ausfällt, ist sie bei Verwendung von Amino-sulfonsäure auch in noch verdünnten Lösungen sofort negativ. Weiterhin kann die Amino-sulfonsäure, wie noch anzuführen ist, direkt als spezifisches und empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, wie auch zur Ausföhrung einfacher, quantitativer Bestimmungsmethoden von Nitriten benutzt werden.

unter diesen Umständen gebildeten Salpetersäure minimal und lassen sich nur mittels sehr empfindlicher Reaktionen, wie z. B. mittels der Diphenylamin-Reaktion, nachweisen. Verwendet man aber verdünntere Lösungen von Nitrit, so kann, wie oben ausgeführt, die Bildung von Salpetersäure bei der Zerstörung von Nitrit so weit ausgeschlossen werden, daß sich auch mit der höchst empfindlichen Diphenylamin-Reaktion keine Spur von Salpetersäure mehr nachweisen läßt. Das ist der Fall bei Verwendung von Nitrit-Lösungen, welche bis zu $\frac{1}{2}$ Mol Nitrit im Liter enthalten.

Am zweckmäßigsten arbeitet man in der Weise, daß man zu ungefähr 1 ccm der Nitrit-Lösung in einem Guss, doch vorsichtig, 0.5- bis 2-proz. Amino-sulfonsäure-Lösung zugibt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit, ohne umzuschwenken, kurze Zeit ruhig stehen; dann erst schüttelt man, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Überschichtet man mit dieser Lösung Diphenylamin-Reagens, welches man in bekannter Weise hergestellt hat, so entsteht auch nach längerem Warten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keine Blaufärbung. Mit diesem Resultat wurden Versuche unter Verwendung von je 1 ccm einer 1-, 2-, 3- und 4-proz. Kaliumnitrit-Lösung und 4, 6, 10 bzw. 12 ccm einer 0.5-proz. Amino-sulfonsäure-Lösung ausgeführt. Bei verdünnteren Nitrit-Lösungen kann man auch mit konzentrierteren Amino-sulfonsäure-Lösungen arbeiten. Eine 0.5-proz. Kaliumnitrit-Lösung und eine 2-proz. Amino-sulfonsäure-Lösung geben ebenfalls keine Reaktion mit Diphenylamin.

Da also, in dieser Weise durchgeführt, bei der Zerstörung von Nitrit durch Amino-sulfonsäure keine Salpetersäure entsteht und Salpetersäure selbst auch keinen Einfluß auf die Reaktion ausübt, so kann man diese mit Vorteil dazu benutzen, um Nitrat neben Nitrit, besonders auch, wenn jenes in sehr geringen Mengen zugegen ist, nachzuweisen. So kann man bei Verwendung von Diphenylamin zum Salpetersäure-Nachweis beispielsweise noch 1 Tl. Nitrat neben 1000 Tln. Nitrit ohne besondere Versuchsbedingungen sicher erkennen.

Die Amino-sulfonsäure ist aber nicht nur ein Zerstörungsmittel für salpetrige Säure, sie ist auch zugleich ein Mittel zu deren Identifizierung. Nach der oben angeführten Reaktionsgleichung entsteht bei der Reaktion von Nitriten mit Amino-sulfonsäure neben Stickstoff Schwefelsäure als Bisulfat, welche — Amino-sulfonsäure reagiert mit Bariumchlorid unter den hier herrschenden Verhältnissen nicht — als Bariumsulfat nachgewiesen werden kann. Tritt also beim Versetzen einer neutralen, auf Nitrit zu prüfenden Lösung mit Amino-sulfonsäure und Bariumchlorid ein Niederschlag von Bariumsulfat auf, so kann auf das Vorliegen von Nitrit geschlossen werden. Voraussetzung ist natürlich, daß die zu prüfende Lösung keine Anionen enthält, welche schwer lösliche Bariumsalze bilden. Ist dies der Fall, so wird man diese Anionen zuvor durch Fällen mit Bariumchlorid entfernen müssen. Auch beim Nachweis und der Zerstörung von Nitrit im Soda-Auszug wird man zweckmäßig zuerst die Kohlensäure (gegebenenfalls in Gemeinschaft mit anderen unlöslichen Bariumsalze gebenden Säuren) durch Bariumchlorid fällen, wobei man zugleich die für die Umsetzung mit Amino-sulfonsäure erforderliche neutrale Lösung erhält.

Der eben beschriebene Nachweis ist spezifisch für Nitrit und auf Grund der äußerst geringen Löslichkeit von Bariumsulfat auch sehr empfindlich. So gibt eine Lösung, welche 2 γ Kaliumnitrit im Kubikzentimeter

enthält, auf Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Lösung von Aminosulfonsäure und Bariumchlorid nach ganz kurzer Zeit eine deutliche Trübung durch Bariumsulfat. Die neue Reaktion auf Nitrit wird besonders da am Platze sein, wo es sich um den Nachweis von Nitrit in gefärbten Lösungen handelt, wo die sonst gebräuchlichen, sehr empfindlichen Farbreaktionen der salpetrigen Säure sich von selbst verbieten.

Man kann übrigens, nachdem man salpetrige Säure durch Amino-sulfonsäure zerstört und die hierbei entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt hat, zugleich vorhandene Salpetersäure nach ihrer Reduktion zu salpetriger Säure mit Hilfe der nämlichen Reaktion nachweisen. Die vom Bariumsulfat befreite Reaktionsflüssigkeit, welche noch Bariumchlorid und Amino-sulfonsäure enthalten muß, wird mit etwas reinstem Zink oder Magnesium (in Form von Spänen) und mit etwas Essigsäure versetzt. Es tritt Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure ein, diese reagiert alsdann mit Amino-sulfonsäure, und die dabei gebildete Schwefelsäure fällt schließlich als Bariumsulfat aus.

Die Reaktion von Nitriten mit Amino-sulfonsäure kann nun nicht nur zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure dienen, sie kann auch mit Vorteil zu deren quantitativen Bestimmung herangezogen werden. Und dies in zweifacher Weise: Bei der Reaktion entstehen, wie die eingangs gebrachte Reaktionsgleichung zeigt, sowohl Schwefelsäure als auch Stickstoff. Beide Reaktionsprodukte sind einer quantitativen Bestimmung zugänglich. Die Schwefelsäure kann in bekannter Weise gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt werden, während der Stickstoff gasvolumetrisch gemessen wird. Dem so gefundenen Bariumsulfat und Stickstoff ist die durch die Reaktionsgleichung gegebene Menge Nitrit äquivalent. Beide Methoden der Nitrit-Bestimmung liefern gute, mit dem Ergebnis der Kaliumpermanganat-Titration der Nitrite übereinstimmende Werte. Bei Gegenwart von Nitrat gibt aber, wie kaum anders zu erwarten ist, die gravimetrische Bariumsulfat-Methode etwas zu hohe Werte, besonders bei größeren Nitrat-Mengen, während die gasvolumetrische Methode selbstverständlich durch die Anwesenheit von Nitrat unbeeinflusst bleibt.

Bei der Ausführung einer Nitrit-Bestimmung auf Grund der gravimetrischen Ermittlung der durch Umsatz von Nitrit mit Amino-sulfonsäure gebildeten Schwefelsäure sind folgende Umstände zu berücksichtigen: Die Amino-sulfonsäure ist in wäßriger Lösung auch bei Anwesenheit anderer starker Säuren bekanntlich eine ziemlich beständige Verbindung. Bei Raum-Temperatur ist ihr hydrolytischer Zerfall unter Bildung von Ammoniumbisulfat auch nach vieltägigem Stehen kaum merklich. Schneller erfolgt Hydrolyse in der Siedehitze. Doch kann man die Amino-sulfonsäure in den sehr verdünnten Lösungen, welche bei der in Rede stehenden analytischen Bestimmungsmethode Verwendung finden, kurze Zeit bei Siedetemperatur halten, ohne daß Hydrolyse erfolgt. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit, weil ja allein die bei der Reaktion von Nitrit mit Amino-sulfonsäure gebildete Schwefelsäure bestimmt werden soll, was in üblicher Weise durch Fällen mit Bariumchlorid in der Siedehitze geschieht. Die Fällung der Schwefelsäure wurde nach der Methode von E. Hintz und H. Weber in alkali- oder ammoniumsalz-haltiger Lösung ausgeführt, da unter diesen Bedingungen, welche in der Praxis wohl auch am häufigsten gegeben sind, die Fällung von Schwefelsäure durch Bariumchlorid in einem Gusse zu geschehen hat.

Man vermeidet in dieser Weise eine allzulange Erhitzung der Lösung, welche stets unverbrauchte Amino-sulfonsäure enthalten wird, und schließt so die Gefahr des Auftretens von Schwefelsäure durch Hydrolyse der Amino-sulfonsäure aus.

Die Arbeitsmethodik ist nun die folgende: Zuerst findet die Umsetzung von Nitrit und Amino-sulfonsäure statt. Man versetzt 100 ccm einer 0.1- bis 0.2-proz. Amino-sulfonsäure-Lösung in der Kälte mit einer Lösung des zu analysierenden Nitrits, welche in bezug auf Nitrit auch ungefähr 0.1- bis 0.2-proz. ist. Die Amino-sulfonsäure wird in einem nur geringen Überschuß angewandt. Bei den im folgenden angeführten Beleganalysen war der Überschuß $\frac{1}{2}$ -1 Mol. Amino-sulfonsäure. Nach erfolgter Umsetzung des Nitrits verdünnt man auf 400—500 ccm, erhitzt zum Sieden, gibt etwas Ammoniumchlorid (0.2—0.5 g) und 1 ccm konz. Salzsäure hinzu, fällt unter Umrühren mit siedendheißer, 1-proz. Bariumchlorid-Lösung in einem Gusse und filtriert, ohne länger stehen zu lassen, durch einen Porzellanfilter-Tiegel.

Der Gehalt der bei den Beleganalysen verwandten Kaliumnitrit-Lösung wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat nach Lunge bestimmt.

KNO ₂ verw.	BaSO ₄	KNO ₂ gef.	
0.1126 g.	0.3090 g.	0.1126 g.	ohne Nitrat
0.1126 g.	0.3108 g.	0.1133 g.	„ „
0.1126 g.	0.3096 g.	0.1128 g.	„ „
0.0456 g.	0.1256 g.	0.0457 g.	„ „
0.0456 g.	0.1260 g.	0.0459 g.	„ „
0.1126 g.	0.3142 g.	0.1145 g.	Zusatz von 0.1 g Nitrat
0.1126 g.	0.3128 g.	0.1140 g.	„ „ 0.1 g „
0.0456 g.	0.1260 g.	0.0459 g.	Zusatz von 0.05 g Nitrat
0.0456 g.	0.1270 g.	0.0463 g.	„ „ 0.05 g „

Wie nicht anders zu erwarten, liefert diese Methode bei Gegenwart von Nitrat zu hohe Werte, weil eben in diesem Falle das Bariumsulfat stets Bariumnitrat einschließt.

Von diesem Fehler frei ist die zweite Methode, die gasvolumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure. Sie besteht darin, daß man das Volum des bei der Reaktion von Nitrit mit Amino-sulfonsäure entwickelten Stickstoffs mißt und daraus das Gewicht des angewandten Nitrits berechnet. Schon bei Verwendung der in vorliegender Arbeit beschriebenen einfachen Apparatur lassen sich gute Werte erzielen.

Als Zersetzungsgefäß dient eine Wagnersche Zersetzungsflasche oder einfacher ein Erlenmeyer-Kolben mit einem in diesen hineinpassenden Reagensgläschen. In den äußeren Raum der Wagnerschen Zersetzungsflasche bzw. in den Erlenmeyer-Kolben bringt man eine 0.5—1-proz. Amino-sulfonsäure-Lösung und in das innere Gefäß bzw. das Reagensgläschen die zu analysierende, an Nitrit ungefähr 0.5—1-proz. Lösung. Amino-sulfonsäure befindet sich in ungefähr doppeltem Überschuß. Man verbindet das Zersetzungsgefäß mit einem Azotometer, in dem Wasser als Absperrflüssigkeit dient. Das Zersetzungsgefäß wird in Wasser von Zimmer-Temperatur gestellt. Nach ungefähr 10 Min. liest man das gegen Null eingestellte Volum am Azotometer ab. Bleibt es konstant, so nimmt man jetzt das Zersetzungsgefäß und läßt bei tiefgestelltem Niveauruhr durch Neigen die Nitrit-Lösung langsam zur Amino-sulfonsäure-Lösung fließen, wobei man sachte schwenkt. Es beginnt sofort lebhaft Stickstoff-Entwicklung. Man spült

das innere Gefäß, welches die Nitrit-Lösung enthielt, sorgfältig aus und schüttelt, solange sich noch Stickstoff entwickelt. Dann stellt man das Zersetzungsgefäß wieder in Wasser von Zimmer-Temperatur und liest nach 10 Min. ab. Man erhält so das Volum des bei der Reaktion entstandenen Stickstoffs unter den während des Versuchs herrschenden Verhältnissen von Druck und Temperatur.

KNO ₂ verw.	ccm N	KNO ₂ gef.	
0.1126 g	32.35 (21.3°, 751.5 mm, korr.)	0.1127 g	ohne Nitrat
0.1126 g	32.12 (20.5°, 752.5 mm, korr.)	0.1123 g	„ „
0.1126 g	32.30 (20°, 749 mm, korr.)	0.1126 g	„ „
0.1126 g	31.95 (18°, 751 mm, korr.)	0.1125 g	Zusatz von 0.12 g Nitrat
0.1126 g	31.90 (18°, 751 mm, korr.)	0.1123 g	„ „ 0.12 g „
0.1126 g	31.90 (18°, 751 mm, korr.)	0.1123 g	„ „ 0.12 g „
0.0456 g	13.05 (19°, 751 mm, korr.)	0.0458 g	ohne Nitrat
0.0456 g	13.05 (19°, 751 mm, korr.)	0.0458 g	„ „
0.0456 g	13.00 (19°, 751 mm, korr.)	0.0456 g	„ „
0.1582 g	45.45 (20°, 749 mm, korr.)	0.1585 g	„ „

Trotz der einfachen Apparatur liefert die Methode, wie man sieht, exakte Resultate. Auch die leichte Ausführbarkeit und die verhältnismäßig kurze Dauer — sie beträgt ungefähr 40 Min. — lassen sie zur Analyse von Nitriten sehr geeignet erscheinen.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit verbindlichst.

150. K. H. Slotta und H. Heller: Versuche zur Glucosidierung von Phenyl-äthanolaminen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Mit Hilfe von Aceto-bromglucose lassen sich auch kompliziertere Alkohole bei Gegenwart von Silberoxyd oder -carbonat im allgemeinen glatt in die Tetraacetate der entsprechenden Glucoside verwandeln. Mit Barytlauge, methylalkoholischem Ammoniak oder Natrium-methylat-Lösung erhält man aus den Tetraacetaten dann die Glucoside der Alkohole. Diese Methode wurde sowohl bei primären wie sekundären und tertiären und bei aliphatischen wie cyclischen Alkoholen zum Aufbau von Glucosiden¹⁾ und entsprechend auch Heptosiden²⁾ verwandt. Besonders wichtig erwies sie sich bei der Synthese der natürlichen Cyanhydrin-glucoside Sambunigrin³⁾, Linamarin⁴⁾ und Amygdalin⁵⁾.

¹⁾ W. Koenigs u. E. Knorr, B. **34**, 957 [1901]; E. Fischer u. K. Raske, B. **42**, 1465 [1909]; E. Fischer u. B. Helferich, A. **388**, 68 [1911]; A. H. Salway, Journ. chem. Soc. London **108**, 1022 [1913]; J. Hämäläinen, Biochem. Ztschr. **49**, 398, **50**, 209, **53**, 423 [1913].

²⁾ E. Glaser u. N. Zuckermann, Ztschr. physiol. Chem. **166**, 103 [1927].

³⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, B. **50**, 1047 [1917].

⁴⁾ E. Fischer u. G. Anger, B. **52**, 854 [1919].

⁵⁾ G. Zemplén u. A. Kunz, B. **57**, 1357 [1924]; R. Campbell u. W. N. Hawthorth, Journ. chem. Soc. London **125**, 1337 [1924]; R. Kuhn u. H. Sobotka, B. **57**, 1767 [1924].