

Löslichkeit der Doppelsalze.

	Dipalmitoyl- β-kephalin-CdCl ₂	Dipalmitoyl- β-kephalin-Pb-Salz	Dipalmitoyl- β-lecithin-CdCl ₂
Äther.....	lös.	schwer lös.	unlös.
Alkohol.....	unlös.	unlös.	unlös.
Aceton.....	unlös.	—	lös.
Benzol.....	—	lös.	—
Chloroform.....	—	leicht lös.	—

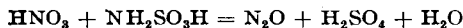
Zur Bestätigung der β-Stellung des Phosphorsäure-Restes wurden 55.4 mg Dipalmitoyl-β-kephalin bzw. 1.2 mg Dipalmitoyl-β-lecithin 12½ Stdn. mit einer Lösung von 0.3 g Bariumhydroxyd in 10 ccm Wasser erhitzt. Aus dem eingengten Filtrat hatten sich nach 1-tägigem Stehenlassen 17.2 bzw. 26.1 mg des Doppelsalzes der β-Säure, [C₃H₇O₆PBa]₂, Ba(NO₃)₂, abgeschieden. Das Filtrat trübte sich beim Erhitzen nicht, das in heißem Wasser schwer lösliche glycerin-α-phosphorsaure Barium war also nicht anwesend.

13. Paul Baumgarten: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Amido-sulfonsäure. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Stickoxydul.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Amido-sulfonsäure wurde bisher nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von konz. Schwefelsäure zum Zwecke der Herstellung von Nitramid näher untersucht¹⁾. Das angestrebte Ziel wurde allerdings nicht erreicht; man beobachtete Entwicklung eines Gases, das als Stickoxydul angesehen wurde. In anderen gelegentlichen Angaben²⁾, die die Einwirkung von Salpetersäure allein betreffen, wird nur ganz allgemein ohne nähere Kennzeichnung des Reaktionsverlaufes eine Oxydation von Amido-sulfonsäure festgestellt.

Wie nun in vorliegender Arbeit gefunden wurde, verläuft die Reaktion von Salpetersäure mit Amido-sulfonsäure recht einfach und führt in quantitativer Umsetzung im Sinne der Gleichung:



zu Stickoxydul. Mit 100-proz. Salpetersäure entwickelt sich das Stickoxydul sofort, wobei die Gasentwicklung immer stürmischer wird und selbst durch Kühlen des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser nicht zum Aufhören gebracht werden kann. Auch eine etwa 93-proz. Salpetersäure führt noch bei Raumtemperatur nach ganz kurzer Zeit zur Entbindung von Stickoxydul. Dagegen ist eine 73-proz. Salpetersäure selbst nach ½-stdg. Stehenlassen mit Amido-sulfonsäure bei etwa 20° ohne Einwirkung; erst beim Erwärmen tritt stürmische Stickoxydul-Entwicklung ein, die aber durch Abkühlen wieder zum Stillstand gebracht werden kann.

¹⁾ J. Thiele u. A. Lachmann, A. 288, 276 [1895]; E. Divers u. T. Haga, Journ. chem. Soc. London 69, 1644 [1896].

²⁾ E. Berglund, Bull. Soc. chim. France [2] 29, 422 [1878].

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei Verwendung 73-proz. Salpetersäure ergab quantitative Umsetzung. Das erhaltene Stickoxydul erwies sich als 100-prozentig.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Amido-sulfonsäure stellt somit ein höchst einfaches Verfahren zur Herstellung reinsten Stickoxyduls dar, das besonders für Laboratoriumszwecke besser geeignet sein dürfte als die übliche Stickoxydul-Entwicklung durch thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat. Die notwendige Amido-sulfonsäure ist durch Umsetzung von Harnstoff mit rauchender Schwefelsäure³⁾ schnell und einfach zu beschaffen.

Beschreibung der Versuche.

Für die quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufes diente als Zersetzungsgefäß ein Schliffkölbchen, durch dessen Schliffstopfen ein Gasableitungsrohr und ein fast bis auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr ging. Man beschickte das Kölbchen mit einer gewogenen Menge fein kristallisierter Amido-sulfonsäure und 2 ccm einer vorher ausgekochten 73-proz. Salpetersäure, verdrängte die Luft im Kölbchen durch Kohlendioxyd, verband mit einem mit 33-proz. Kalilauge beschickten Azotometer, erhitzte das Kölbchen mit kleiner, fächernder Flamme, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, was nach 2 bis 3 Min. der Fall war, und verdrängte schließlich im Zersetzungsgefäß verbliebenes Stickoxydul durch Kohlendioxyd.

Versuch I. 0.1055 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$: 26.7 ccm N_2O (21°, 740 mm [korr.]).

Ausbeute an N_2O : 99.8% d. Th.

Versuch II. 0.1024 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$: 25.8 ccm N_2O (17.5°, 742.5 mm [korr.]).

Ausbeute an N_2O : 100.87% d. Th.

In beiden Versuchen wurde die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure durch Bariumchlorid-Lösung ausgefällt. Das Filtrat vom Bariumsulfat enthielt keine Amido-sulfonsäure mehr, da auf Zusatz von Ammoniumnitrit keine weitere Bariumsulfat-Fällung eintrat.

Zur präparativen Darstellung von Stickoxydul benutzt man einen Kolben mit eingeschliffenem Gasableitungsrohr, das in seinem aufrechten Teil eine Schicht Glaswolle zum Zurückhalten mit dem Gas mitgerissener Salpetersäurenebel enthält. Der Kolben wird mit 4 g Amido-sulfonsäure und 10 ccm zuvor ausgekochter 73-proz. Salpetersäure beschickt. Man erwärmt mit kleiner Flamme, bis die Gasentwicklung einigermaßen lebhaft ist. Sie geht dann von selbst weiter; wird sie zu stürmisch, so mindert man sie, indem man den Kolben kurze Zeit in kaltem Wasser kühlt, läßt sie nach, so wird wieder schwach erwärmt. Das entwickelte Stickoxydul (etwa 1 l) wird in einer pneumatischen Wanne in Glascylindern über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und durch seine charakteristischen Reaktionen identifiziert.

Zur Gehaltsbestimmung des Gases an Stickoxydul wurde dieses, wie eben beschrieben, entwickelt, mit 5-proz. Natronlauge gewaschen und ein Teil in einer Hempel-Bürette über Quecksilber aufgefangen. Man vermischte mit ebenfalls mit 5-proz. Natronlauge gewaschenem Wasserstoff und brachte das Gasgemisch in einer Explosionspipette zur Explosion.

25.25 ccm N_2O (19.5°), 48.95 ccm H_2 (19.5°). Volumen nach der Explosion 48.98 ccm (19.5°). Kontraktion 25.22 ccm. Gehalt an N_2O also 99.88%.

³⁾ P. Baumgarten, B. 69, 1929 [1936].