

- [16] H. MEYER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 323 (1925).
 [17] H. J. DEN HERTOOG, C. R. KOLDER & W. P. COMBÉ, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 591 (1951).
 [18] J. BERNSTEIN, B. STEARNS, M. DEXTER & W. A. LOTT, J. Amer. chem. Soc. 69, 1147 (1947).
 [19] TH. WIELAND, C. FEST & G. PFLEIDERER, Liebigs Ann. Chem. 642, 163 (1961).
 [20] B. FUST & E. BÖHNI, Antibiot. Med. clin. Therapy 6, Suppl. 1, 3 (1959).
 [21] R. GRAF, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 21 (1931).
 [22] G. C. FINGER & L. D. STARR, J. Amer. chem. Soc. 81, 2674 (1959).
 [23] H. J. DEN HERTOOG, J. C. M. SCHOOT, J. DE BRUYN & A. DE KLERK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 673 (1950).
 [24] J. BÄUMLER, E. SORKIN & H. ERLIENMEYER, Helv. 34, 496 (1951), F. 91–91,5°.

47. Eine schnelle volumetrische Methode zur Schwefelbestimmung in säurelöslichen Sulfiden

von R. Nitsche und P. Wild

(17. XII. 63)

I. *Einleitung*. Schwefel in Sulfiden wird gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden bestimmt:

1) Oxydation des Sulfides zu Sulfat und gravimetrische Bestimmung des letzteren als BaSO₄. *Nachteil*: Grosser Zeitbedarf; Nitrat stört und muss durch Abrauchen mit HCl beseitigt werden.

2) Verbrennung des Sulfides im Sauerstoffstrom, Absorption des entstehenden SO₂ in Alkali und volumetrische Bestimmung des entstehenden Sulfits.

3) Zersetzung säurelöslicher Sulfide mit HCl und Absorption des entstehenden H₂S in a) einer Jodlösung bekannten Gehaltes und nachfolgender Rücktitration mit Thiosulfat, oder b) einer Arsenitlösung bekannten Gehaltes, Filtration des gebildeten As₂S₃ und Rücktitration mit Jodlösung, oder c) einer Zink- oder Cadmiumacetatlösung und Titration des abfiltrierten Zn(Cd)S-Niederschlags mit Jodlösung.

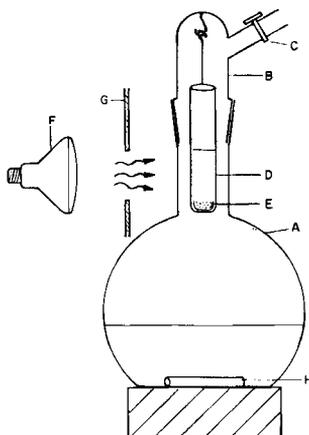
Die *Nachteile* der Methode (3) sind: a) Die Verwendung eines Trägergases zum Übertreiben des H₂S: Kleine Sauerstoffbeimengungen können zur Oxydation des H₂S führen und das Ergebnis erniedrigen. – b) Die Überführung des gebildeten H₂S vom Zersetzungsgefäss in das Absorptionsgefäss mit der Möglichkeit einer H₂S-Absorption an Schlauchverbindungen. – c) Die Gefahr unvollständiger H₂S-Absorption in *einem* Absorptionsgefäss und das Anfallen grösserer Flüssigkeitsmengen bei Hintereinanderschaltung mehrerer Absorptionsgefässe.

In der vorliegenden Mitteilung wird eine einfache Apparatur beschrieben, die die Anwendung von Methode (3a) unter Vermeidung der angeführten Nachteile erlaubt.

II. *Analysenverfahren*. Die neue Methode beruht auf der Zersetzung säurelöslicher Sulfide mit HCl im Vakuum, quantitativer Absorption des entstehenden H₂S in einer eingestellten Jodlösung und Rücktitration derselben mit Thiosulfat oder Natriumarsenit. Zersetzung und Absorption werden in ein und demselben abgeschlossenen System durchgeführt, so dass sich die Verwendung eines Trägergases erübrigt (Apparatur s. Figur).

Apparatur. Sie besteht aus einem 200-ml-Kolben A, der die Jodlösung enthält, einem Schliffstopfen B mit Hahn C, dem Zersetzungsgefäß D (Länge 50, Durchmesser 15 mm) und einer selektiven Heizvorrichtung F-G.

Ausführung der Analyse. Die feingepulverte Probe wird in ein Glastiegelchen E eingewogen und letzteres in D eingeführt. Dann hängt man das Zersetzungsgefäß D in flüssige Luft (oder eine CO_2 -Alkohol-Kältemischung). Durch Einfrieren von 5 ml konzentrierter Salzsäure in einem Röhrchen von etwas kleinerem Durchmesser als D stellt man sich einen Zylinder festen HCl-Hydrats her, lässt ihn auf die Probe in D gleiten und belässt das Ganze im Kältebad. Hierauf



Apparatur zur S-Bestimmung in säurelöslichen Sulfiden

wird die Jodlösung in A ebenfalls eingefroren. Nach dem Erstarren wird das Zersetzungsgefäß D an einem Glashaken im Schliffstopfen B aufgehängt, A mit B verschlossen und das System während einiger Sekunden durch den Hahn C mit einer Motorpumpe auf einen Druck von wenigen Torr evakuiert. Nach Schliessen des Hahnes C wird das System aus dem Kältebad entfernt. Das langsame Schmelzen des HCl-Hydrats in D gewährleistet eine milde Zersetzung des Sulfides, so dass Schäumen oder Spritzen vermieden wird. Durch Rühren der Jodlösung mit dem Magnetrührer H wird der gebildete Schwefelwasserstoff vollständig absorbiert. Um den in der Salzsäure gelösten Schwefelwasserstoff auszutreiben, wird D nach erfolgter Zersetzung des Sulfids selektiv erwärmt. Dies geschieht durch Bestrahlung von D mit einer Ultrarotlampe F durch eine Blende G. Die gesamte Operation dauert etwa 30 Min. Alsdann wird Luft durch C eingelassen und eventuell in B gebildetes Kondensat mit destilliertem Wasser in A hineingespült. Die Jodlösung wird mit NaHCO_3 gepuffert und mit Thiosulfat- oder Natriumarsenitlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert.

Eine mögliche Fehlerquelle ist der Einschluss von Jod in dem nach $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{HJ}$ gebildeten Schwefel. Bei Verwendung relativ konzentrierter Jodlösung (0,1N) bildet der entstehende Schwefel eine zusammenhängende Haut, die noch freies Jod enthält. Dieses kann durch Lösen des Schwefels in CS_2 zur Titration gebracht werden. Vorteilhafter ist die Verwendung einer 0,01N Jodlösung, da der Schwefel in diesem Fall eine feine Suspension bildet, die kein Jod mehr enthält.

Die Methode wurde geprüft durch Bestimmung des Schwefelgehaltes fein gepulverter Cadmiumsulfid-Einkristalle. Proben von der Grössenordnung 50 mg CdS wurden analysiert mit 100 ml 0,01N Jodlösung als Vorlage. Mittelwert von 5 Bestimmungen: $100 \pm 0,3\%$ des theoretischen Schwefelgehaltes.

Die Methode bewährte sich bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes von Einkristallen der ternären Verbindung Cd_4GeS_5 und sollte auf alle Sulfide anwendbar sein, die sich bei Temperaturen bis zu 80° mit HCl zersetzen lassen.

SUMMARY

An apparatus has been constructed which allows decomposition of acid-soluble sulfides in HCl and absorption of the generated H₂S in an iodine solution of known content. All operations are carried out in one closed vessel, eliminating the necessity to use a carrier gas and gas transfer. The sulfur content of the sample is determined by backtitration of the I₂ solution with arsenite or thiosulfate solution.

Time requirement for one determination is about 30 minutes, the accuracy is of the order $\pm 0,3\%$.

LABORATORIES RCA LTD., Zürich 5

48. Novobiocin II [1]¹⁾

Die Synthese der 3-O-Carbamoyl-noviose²⁾

von B. P. Vaterlaus, J. Kiss und H. Spiegelberg

(18. XII. 63)

Zucker sind integrierende Bestandteile einer Vielzahl von Antibiotica, die in der Natur als Glykoside vorkommen. Sie zeichnen sich durch besondere strukturelle Eigenheiten aus. Während dieselben Zucker oft an verschiedene Aglykone gebunden sind, wurde die 3-O-Carbamoyl-noviose³⁾ bisher nur im Antibioticum Novobiocin festgestellt. Sie kann durch säurekatalysierte Methanolyse aus Novobiocin in der Form des Methyl- α -noviosids [2] [4] erhalten werden. Ihre Strukturspezifität für die mikrobiologische Aktivität des Novobiocins ist überraschend. Der Verlust der Carbamatfunktion, sowie die Isomerisierung unter alkalischem Einfluss, bei der diese Gruppe auf ein benachbartes Hydroxyl wandert, zieht Inaktivität des Antibioticums nach sich [5].

Die Struktur der 3-O-Carbamoyl-noviose [3] [6] wurde durch Abbau teilweise geklärt und die stereochemische Identität derselben mit der natürlich vorkommenden L-Lyxose [7] mit Hilfe von Regeln der optischen Rotation erbracht. Eine weitere Bestätigung fand die Struktur durch die Synthese der 2,3-O-Isopropyliden-5-O-methyl-novionsäure [8] und den direkten Vergleich mit derselben Substanz, die aus der Noviose zugänglich war. Biogenetische Studien zeigten, dass die Noviose ohne Fragmentierung aus der D-Glucose gebildet wird [9].

Unabhängig von biogenetischen Überlegungen wählten wir die D-Glucose als Ausgangsmaterial für die Noviosesynthese. WEYGAND & TRAUTH [10] beschrieben das Gemisch der anomeren Methyl-3,5,6-tri-O-benzyl-2-O-methyl-D-glucofuranoside, das ein geeignetes Intermediärprodukt der geplanten Synthese [1] darstellte. Die saure Hydrolyse der Glykosidbindungen bot überraschenderweise Schwierigkeiten, da dazu ziemlich energische Bedingungen nötig waren und deshalb die Gefahr be-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 389.

²⁾ Vortrag von H. SPIEGELBERG am Symposium international de chimie organique, Bruxelles, 15. Juni 1962.

³⁾ Der Begriff Noviose [2] bezeichnet die 5,5-Di-C-methyl-4-O-methyl-L-lyxose [3] und ersetzt die früher gebrauchte Bezeichnung 4-O-Methyl-novobiose [4].