

F. Aluminium

Aus 1–3 g Aluminium-Spänen wird das Zink in einer Stunde bei 1050–1100 °C quantitativ verdampft.

Die Bestimmung ist auch in der Weise möglich, daß das Metall zunächst in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne gebracht wird. Die Nitrate werden durch Glühen restlos in die Oxyde überführt und diese anschließend im Wasserstoff-Strom bei 1050–1100 °C erhitzt.

Ogleich wesentlich umständlicher, bietet dieses Verfahren gelegentlich erhebliche Vorteile, nämlich dann, wenn das Metall einen größeren Magnesium-Gehalt aufweist. Metallisches Magnesium würde verdampfen und das Zink begleiten, während Magnesiumoxyd durch H₂ nicht reduziert wird und damit auch kein Magnesium-Beschlag auftritt.

Auch Antimon, das aus dem Metall nicht verdampft werden kann, wird bei dieser Behandlung aus dem Oxyd reduziert, verdampft und im Metallbeschlag nachweisbar.

Als Beleg für die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Arbeitsverfahrens können die in Tabelle 9 angeführten, bei der Untersuchung von Produkten der Aluminium-Industrie gefundenen Zahlen gelten. Hier sind die nach dem

Probe	Angewandt in g	Zink in %		Abweichung
		gefunden	Sollwert	
Bauxit	0,236	0,027	0,025	+0,002
	0,344	0,0088	0,0072	+0,002
	0,258	0,020	0,020	± 0,000
Tonerdehydrat	0,186	0,0096	0,0088	+0,0008
	0,179	0,039	0,038	+0,001
Flugstaub	0,300	0,0024	0,003	-0,0006
	0,105	0,036	0,035	+0,001
Calc. Tonerde	0,300	0,010	0,010	± 0,000
	0,300	0,010	0,0096	+0,0004
	0,450	0,007	0,007	± 0,000
Metall direkt	1,11	0,00058	0,0006	-0,00002
	1,53	0,0420	0,040	+0,002
Oxydat. Verf.	1,04	0,0006	0,0006	± 0,000
	0,998	0,0012	0,0012	+0,000

Tabelle 9

Untersuchungsergebnisse nach dem Verdampfungsverfahren

Verdampfungsverfahren und den gebräuchlichen Analysenverfahren an den gleichen Proben erhaltenen Ergebnisse nebeneinandergestellt.

Die Genauigkeit der Bestimmung, die bei Verwendung eines modernen, leistungsfähigeren Polarographen noch etwas höher sein wird, dürfte für die praktische Analyse völlig ausreichen. Die Neigung zu etwas höheren Werten ist eindeutig vorhanden. Diese dürften wahrscheinlich die richtigeren sein, da hier alle die Fehlermöglichkeiten fehlen, die bei der nassen Analyse zu Zink-Verlusten führen.

Von wesentlicher Bedeutung für die Praxis ist die Schnelligkeit der Bestimmung und der geringe Aufwand an Reagenzien, Material und effektiver Arbeitszeit. Eine recht großzügige Kostenberechnung ergibt für die einzelne Bestimmung, die etwa 2½ h dauert, einen Kostenaufwand von 6–7 DM, während die übliche Bestimmung auf nassem Wege eine wesentlich längere Zeit beansprucht und einen größeren Materialaufwand benötigt, so daß sie sicherlich den 3–5fachen Kostenaufwand beansprucht.

Zusammenfassung

Als Schnellverfahren zur Bestimmung geringer Zink-Gehalte in Bauxiten, Tonerde, Böden und ähnlichen Stoffen sowie im Aluminium wird die Verdampfung des Zinks durch Erhitzen im Wasserstoff-Strom mit der anschließenden Ermittlung im abgeschiedenen Metallspiegel auf polarographischem oder kolorimetrischem Wege vorgeschlagen.

Die Einzelheiten der Verdampfung des Zinks und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens werden aufgezeigt. Besonders hervorzuheben ist die Schnelligkeit der Bestimmung, die in etwa 2 Stunden durchführbar ist.

Den Vereinigten Aluminiumwerken sei für die Überlassung des benötigten Untersuchungsmaterials auch hier gedankt.

Eingeg. am 19. Juli 1954 [A 619]

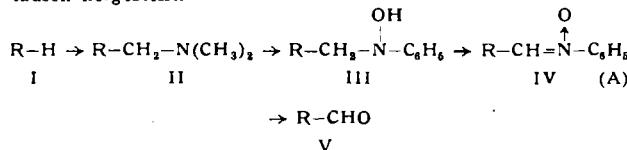
Zuschriften

Darstellung von N-disubstituierten Hydroxylaminen durch Mannich-Reaktionen*)

Von Dr. JAN THESING, HERBERT UHRIG
und ALFRED MÜLLER

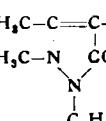
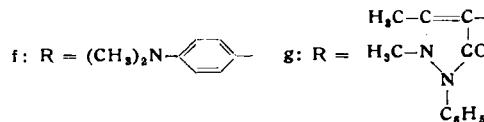
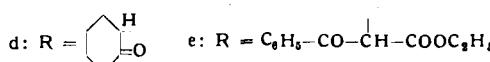
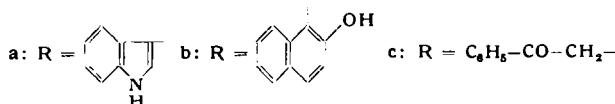
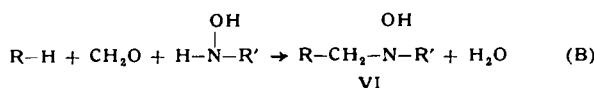
Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Im Rahmen von Versuchen zur Überführung von Mannich-Basen (I) in die entspr. Aldehyde (V) nach der Reaktionsfolge (A), hatten wir N-substituierte Phenylhydroxylamine (III) aus quartären Salzen von Mannich-Basen¹⁾ sowie aus tert. Mannich-Basen²⁾ und Phenylhydroxylamin durch Aminogruppen-Austausch hergestellt.



Es lag nahe zu versuchen, diese Reaktionsfolge, die den Ersatz eines reaktionsfähigen Wasserstoffs am Kohlenstoff durch die Formyl-Gruppe gestattet, dadurch zu vereinfachen, daß man aus

I, Formaldehyd und N-substituiertem Hydroxylamin durch Mannich-Kondensation entspr. Gl. (B) unmittelbar N-disubstituierte Hydroxylamine aufbaut.



Wie wir fanden, lassen sich N-Alkyl-hydroxylamine ohne Schwierigkeit nach Gl. (B) zu N-disubstituierten Hydroxylaminen umsetzen. Derartige Kondensationen sind uns unter den für Mannich-Reaktionen üblichen Bedingungen³⁾ mit Indol, β-Naphthol, Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoylessigester, Dimethyl-

*) Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, II. vorläufige Mitteil., I. Mittell.: J. Thesing u. D. Witzel, Chem. Ber., im Druck.
1) Vortragsreferat diese Ztschr. 65, 263 (1953); J. Thesing, Chem. Ber. 87, 507 (1954). Vgl. a. A. Treibs u. G. Fritz, diese Ztschr. 66, 562 (1954).
2) J. Thesing, A. Müller u. G. Michel, in Vorbereitung.

3) Literatur vgl. F. P. Blicke: The Mannich Reaction in Organic Reactions, Bd. 1 (New York 1942), S. 303.

anilin sowie mit Antipyrin, Formaldehyd und Methylhydroxylamin⁴) oder Cyclohexylhydroxylamin⁵) gelungen und ergaben in guten Ausbeuten:

Fp	Fp
VIA (R'=CH ₃) 138,5–139,5°	VId (R'=CH ₃) 78,5°
(R'=C ₆ H ₁₁) 163 –165°	Vle (R'=C ₆ H ₁₁) 113 –113,5°
VIb (R'=CH ₃) 122 –123°	VIe (R'=CH ₃) 76 –77°
(R'=C ₆ H ₁₁) 154 –155°	VIg (R'=C ₆ H ₁₁) 132 –133°
VIc (R'=CH ₃) 77 –78°	

Aryl-hydroxylamine lassen sich offenbar nur in einzelnen Fällen nach Gl. (B) umsetzen⁶). So ergab die Umsetzung von Indol mit Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung ein Reaktionsgemisch, aus dem sich zwar Phenyl-skatyl-hydroxylamin (VIA, R'=C₆H₅) nicht in Substanz isolieren ließ, das aber bei der Dehydrierung mit Nitrobenzol und Alkali sowie anschließender alkalischer Verseifung⁷) in etwa 30 proz. Ausbeute β-Indol-aldehyd lieferte; das Phenyl-skatyl-hydroxylamin dürfte also im Reaktionsgemisch vorgelegen haben. Bei analogen Kondensationsversuchen von β-Naphthol, bzw. von Phenol mit Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung erhielten wir lediglich das auch aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd erhältliche Glyoxal-bis-phenylnitron⁸); eine Umsetzung nach Gl. (B) war nicht festzustellen. — Mit der Überführung der erhaltenen N-disubstituierten Hydroxylamine (VI) in Aldehyde über die Nitrone⁹) entspr. Gl. (A) sind wir beschäftigt.

Eingeg. am 21. Dezember 1954 [Z 140]

Zur Permethylierung von Zuckern und Glykosiden

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN, HEINRICH TRISCHMANN und Dr. IRMENTRAUT LÖW

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Seit Jahrzehnten ist es üblich, mit Dimethylsulfat/Alkali anzumethylieren und in aufeinanderfolgenden Umsetzungen mit Jodmethyl/Silberoxyd fortzufahren. Aber auch so ist mitunter der gewünschte Methoxyl-Gehalt nicht leicht zu erreichen, wie erst kürzlich H. Bredereck¹⁰) am Beispiel der Saccharose wieder eingehend gezeigt hat. Ganz reine Octamethylsaccharose erhielt er erst nach 4–5 maliger Nachmethylierung mit Methyljodid/Silberoxyd oder besser, wenn hochanmethylierte Produkte in Äther mit Natriummetall (ganz blank) und anschließend mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat behandelt wurden.

Die folgende sehr einfache Arbeitsweise gestattet es in einem Schritt den Rohrzucker zu permethylieren.

10,2 g Saccharose werden in 120 cm³ warmem Dimethylformamid (Kp 43–44 °C, 12 Torr) gelöst und bei ~ 20° mit 45 cm³ Jodmethyl versetzt. Dann trägt man unter starkem Röhren im Laufe von etwa 15 min 45 g Silberoxyd¹¹) ein (Pulverflasche). Nach Zugabe von etwa 20 g Ag₂O ist die Temperatur auf etwa 30 °C gestiegen; von da an sorgt man durch gelegentliches Kühlen dafür, daß die Temperatur nicht höher steigt. Wenn die Temperatur von selbst sinkt (etwa 40 min nachdem alles Silberoxyd eingetragen ist) verschließt man die Pulverflasche und schüttelt 12 h auf der Maschine.

Den abzentrifugierten Bodenkörper wäscht man mit 50 cm³ Dimethylformamid und mit 50 cm³ Chloroform. Die vereinten Lösungen werden mit 500 cm³ Wasser und 5 g Kaliumcyanid versetzt und 4–5 mal mit je 100 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge wäscht man 3–4 mal mit je 100 cm³ Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Man erhält 11,5 g Octamethyl-saccharose vom Kp 140–145 °C (Bad-Temp., ~ 0,001 Torr), deren UR-Spektrum keine OH-Banden mehr erkennen läßt.

⁴⁾ E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 365, 204 [1909]. Entscheidend für das Gelingen des Präparats ist, daß man nach der Reduktion des Nitromethans vor dem Eindampfen nicht, wie der Autor angibt, „neutralisiert“, sondern ansäuer ($\rho\text{H} \approx 1$).

⁵⁾ Cyclohexyl-hydroxylamin läßt sich leicht aus dem großtechnisch zugänglichen Nitrocyclohexan durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid analog wie Phenylhydroxylamin (G. E. Utzinger, Liebigs Ann. Chem. 556, 60 [1944]) herstellen.

⁶⁾ Vgl. hierzu G. E. Utzinger, I. c.⁵⁾, S. 57f. Zu dieser Gruppe von Reaktionen gehört auch die Sandmeyersche Aldehyd-Synthese, bei der möglicherweise N-substituierte Arylhydroxylamine als Zwischenprodukte auftreten; vgl. O. Bayer in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organ. Chemie 4. Aufl., Bd. 7/1 (Stuttgart 1954), S. 39f.

⁷⁾ J. Thesing, Chem. Ber. 87, 511 [1954].

⁸⁾ E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 941 [1900].

⁹⁾ Vgl. G. E. Utzinger u. F. A. Regenass, Helv. Chim. Acta 37, 1892 [1954], dort weitere Literatur.

¹⁰⁾ H. Bredereck, G. Hagelloch u. E. Hambach, Chem. Ber. 87, 35 [1954].

¹¹⁾ Dargestellt nach B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 219 [1926].

$n_{\text{D}}^{20} = 1,4559$ (H. Bredereck: $n_{\text{D}} = 1,4560$). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +71,6^\circ$ (Methanol, $c = 0,76\%$; H. Bredereck: $+70,1^\circ$). C₂₀H₃₈O₁₁ Ber. C 52,85; H 8,43; OCH₃ 54,62 %, Gef. C 52,70; H 8,47; OCH₃ 54,18; 54,18.

200 mg Saccharose lieferten 200 mg dest. Octamethyl-Verbindung von $n_{\text{D}}^{20} = 1,4570$; aus 3,42 g wurden 3,5 g von $n_{\text{D}}^{20} = 1,4562$ erhalten.

Aus α-Solanin (2,0 g) wurde ein in farblosen Nadeln vom Fp 175–177 °C kristallisierendes Methylierungsprodukt (2,0 g) gewonnen, dessen UR-Spektrum keine OH-Gruppen mehr erkennen läßt. Gef. C 65,55; H 9,00; OCH₃ 26,20; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -41,5^\circ$ (Methanol, $c = 1,0\%$).

Bei der Permethylierung von Derivaten des N-Acetylglucosamins bleiben die CH₃CO.NH-Gruppen intakt.

Das Verfahren wird voraussichtlich auch für noch geringere Substanzmengen als 0,2 g geeignet sein. Bei größeren Ansätzen ist für Kühlung zu sorgen, denn die Wärmetönung der Reaktion ist beträchtlich. Überdies ist, wenn man erhitzt, Dimethylformamid gegen Silberoxyd nicht mehr beständig: es kommt zur Abscheidung von Silber (Silberspiegel). Auch ist bei langerem Erhitzen (12 h ~ 70 °C) Spaltung von Saccharid-Bindungen festgestellt worden.

Über das gute Lösungsvermögen von Dimethylformamid für Kohlehydrate und über die außerordentlich langsame Mutarotation von reduzierenden Zuckern in diesem Lösungsmittel haben R. Kuhn und F. Haber¹²⁾ berichtet.

Jeder, der nach dem hier beschriebenen Verfahren arbeitet, wird bemerken, daß am Ende der Reaktion nicht nur gelbes Silberjodid als Bodenkörper vorliegt, sondern überdies eine farblose, spezifisch leichtere in langen Nadeln kristallisierende Verbindung, die neben Ag und J auch C und N (letztere im Verhältnis 3:1) enthält. Mit der Aufklärung dieser Substanz sind wir, ebenso wie mit weiteren Anwendungen und Abänderungen des Verfahrens noch beschäftigt.

Eingeg. am 22. Dezember 1954 [Z 141]

Über „Fluorsulfinate“

Von Prof. Dr. F. SEEL, Dr. H. JONAS,
Dipl.-Chem. L. RIEHL und cand.-chem. J. LANGER

Chemisches Institut der Universität Würzburg
und anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G.,
Leverkusen

Tetramethylammoniumfluorid ergibt mit Schwefeldioxyd ein farbloses Additionsprodukt, N(CH₃)₄.SO₂, welches unter einem SO₂-Druck von 1 atm. bis 150 °C beständig ist. (Der SO₂-Druck über den Schwefeldioxydsolvaten von Tetramethylammonium-chlorid, -bromid und -iodid erreicht bei +88° bzw. +41° und +20 °C 1 atm.) Aus einer Lösung von N(CH₃)₄F in flüssigem Schwefeldioxyd fällt eine Lösung von Kaliumjodid in demselben Lösungsmittel einen Niederschlag der Zusammensetzung KF · 0,85 SO₂¹³⁾. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man auf staubfein gepulvertes, trockenes und bifluorid-freies Kaliumfluorid längere Zeit gasförmiges oder flüssiges Schwefeldioxyd einwirken läßt. (Offensichtlich ist Kaliumfluorid bei Aufnahme von 0,85 Mol SO₂ pro Mol KF mit Schwefeldioxyd „gesättigt“.) Durch Umsetzung von Natrium- und Rubidiumjodid mit N(CH₃)₄F in fl. SO₂ wurden Niederschläge der Zusammensetzung NaF · 0,46 SO₂ und RbF · 0,98 SO₂ erhalten. Auch die Schwefeldioxyd-Verbindungen von KF, NaF und RbF erwiesen sich bei 1 atm. SO₂-Druck bis 150 °C beständig.

Die ungewöhnliche Beständigkeit der SO₂-Addakte läßt darauf schließen, daß es sich hier nicht um gewöhnliche Schwefeldioxydsolvate, sondern um Verbindungen handelt, in welchen das Fluor-Ion eine Schwefeldioxyd-Molekel zum „Fluorsulfinate-Ion“ SO₂F⁻ bindet. (Die Stabilität der SO₂-Solvate nimmt in der Reihe KJ → KBr → KCl ab!)

Oberhalb 150 °C setzen sich „Fluorsulfinate“ mit SO₂ zu Fluorsulfaten und Schwefel um (2 KSO₂F + SO₂ → 2 KSO₃F + 2 S). Feuchtigkeit verwandelt sie in Hydrogenfluoride und Disulfite (2 KSO₂F + H₂O → KHF₂ + K₂S₂O₈). In Wasser lösen sich unter Bildung von Hydrogenfluoriden und Hydrogensulfiten (2 KSO₂F + 2 H₂O → KHF₂ + KHSO₃).

„Kaliumfluorsulfat“ kann als aktiviertes Kaliumfluorid betrachtet werden. Im Gegensatz zum reaktionsträgen KF setzt es sich z. B. mit allen anorganischen und organischen Säurechloriden (unter Abspaltung von SO₂) zu den entsprechenden Fluor-Verbindungen um, wobei im Falle von Chloriden mit

¹²⁾ R. Kuhn u. F. Haber, Chem. Ber. 86, 722 [1953].

¹³⁾ Vgl. F. Seel u. H. Meier, Z. anorgan. allg. Chem. 274, 203 [1953].