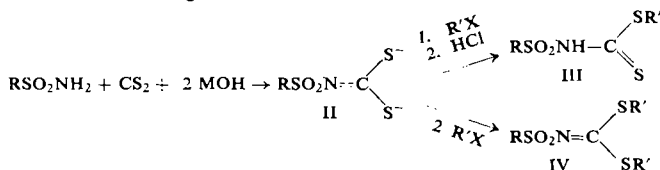


Über N-Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester und N-Sulfonyl-dithiourethane

Von Doz. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. W. Hägele

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Die Umsetzung der Sulfonamide mit Schwefelkohlenstoff ist bislang nicht beschrieben worden. Sie ist nach folgendem Schema möglich:



Als Lösungsmittel eignen sich z. B. N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-pyrrolidon und Dimethylsulfoxyd, als Basen (MOH) konz. Natron- und Kalilauge.

Die Salze II können isoliert oder direkt zu III und IV weiterverarbeitet werden. Gute Ausbeuten erhält man jeweils nur dann, wenn man der Lösung von I MOH und CS₂ „portionsweise“ zufügt (zunächst 1 Äquivalent MOH und 1/2 Äquivalent CS₂, dann 1/2 MOH und 1/4 CS₂, usw.).

Die Alkylmercaptogruppen in III und IV sind leicht nucleophil substituierbar. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Alkohole, Ammoniak, prim. und sek. Amine, Diamine, Aminoalkohole, Äthylenimin, Hydrazine, Guanidin und CH-acide Verbindungen verwendet. Der Austausch der zweiten Alkylmercaptogruppe in IV gelingt nur unter verschärften Bedingungen (z. B. mit NH₃ in Phenol bei 100 °C).

Durch Oxydation von III gelangt man zu N,N'-Disulfonyl-isothiuramdisulfiden. Beim Erhitzen von III in inerten Lösungsmitteln wird Alkylmercaptan abgespalten; möglicher-

weise bilden sich auch beim Erhitzen mit Alkohol intermediär Sulfonyl-senfole, die dann zu N-Sulfonyl-thioncarbamid-säureestern weiterreagieren.

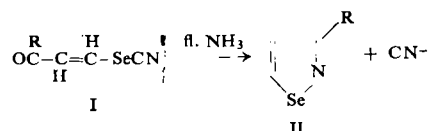
Eingegangen am 30. August 1962 [Z 335]

Isoselenazol und 3-Methylisoselenazol

Von Prof. Dr. F. Wille, A. Ascherl, G. Kaupp und L. Capeller

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Vor kurzem berichteten wir, daß sich 3-Rhodanacrolein mit Ammoniak in Isothiazol überführen läßt [1]. Ein analoger Ringschluß tritt ein, wenn man 3-Cyan-selen-acrolein (I, R = H) mit flüssigem Ammoniak umsetzt. Man erhält das bisher unbekannte Isoselenazol (II, R = H), eine farblose Flüssigkeit mit pyridin-ähnlichem Geruch (K_{p46} = 68 °C; n_D²⁰ = 1,603; λ_{max} = 266 mμ; ε = 4680 in Dioxan)



Aus 3-Cyan-selen-butenon (I, R = CH₃) bildet sich mit Ammoniak analog 3-Methylisoselenazol (II, R = CH₃) K_{p13} = 51–51,5 °C; n_D²⁰ = 1,575, λ_{max} = 268 mμ; ε = 3630 in Dioxan).

Cyan-selen-acrolein (I, R = H) (Fp = 73–75 °C) wird durch Addition von Selencyanwasserstoffsäure an Propinal dargestellt; 3-Cyan-selen-butenon (I, R = CH₃) (Fp = 50–53 °C) erhält man entsprechend aus Butinon.

Eingegangen am 7. September 1962 [Z 337]

[1] F. Wille, L. Capeller u. A. Steiner, Angew. Chem. 74, 467 (1962).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zu einer Vortragsveranstaltung hatten anlässlich einer Gastvorlesung von Prof. Dr. Feigl die Philosophische Fakultät der Universität Marburg/L. und die GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 29. Juni 1962 nach Marburg/L. eingeladen.

Fortschritte in der Tüpfelanalyse

F. Feigl, Rio de Janeiro

Die Tüpfelanalyse befaßte sich lange nur mit dem Nachweis anorganischer Stoffe. In den letzten fünf Jahren hat die Methode aber auch in der qualitativen organischen Analyse große Fortschritte gemacht. In kurzer Zeit wurden mehr als 1000 Nachweisverfahren für organische Verbindungen gefunden. Mit einfachen pyrolytischen Reaktionen lassen sich Verbindungen oder funktionelle Gruppen nachweisen. Die dabei im allgemeinen entstehenden flüchtigen Reaktionsprodukte können mit hoher Empfindlichkeit durch Tüpfelreaktionen nachgewiesen werden. Als Vorprobe für alle Stickstoff-Verbindungen eignet sich hervorragend die Reaktion mit Braunstein. Beim Glühen mit Braunstein geht der Stickstoff unabhängig von der Bindungsart in der Probe in salpetrige Säure über; sogar Azide geben diese Umsetzung. Aus

Fortschritte der Analytischen Chemie

dieser Reaktion leitet sich ein sehr einfacher, hochempfindlicher Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Kunst- und Gärungssig ab; zwei Tropfen Essig genügen. Schwefelverbindungen spalten beim Erhitzen mit Calciumoxalat H₂S ab, Sulfosäuren ergeben mit Natriumformiat Natriumsulfit. Durch Erhitzen (150 °C) mit MnSO₄·H₂O (Pyrohydrolysen) spalten Nitrosamine salpetrige Säure, Phenylester Phenol, O-Acetylverbindungen Essigsäure, Hexamethylentetramin Ammoniak und Formaldehyd, Tetrachlorkohlenstoff (150 bis 200 °C) Salzsäure ab. Weitere Reaktionspartner für Pyrohydrolysen zum Nachweis funktioneller Gruppen (N-Methyl, N-Äthyl, aliphatische Halogenverbindungen u. a.) sind Oxalsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure. Pyroammonolysen werden durchgeführt mit Guanidincarbonat, das bei Temperaturen über 180 °C Ammoniak abspaltet. Bei dieser Ammonolyse ergibt das Triphenylphosphat Phenol; Chloroform und Bromoform lassen sich über 180 °C in Blausäure überführen. Sehr interessante Nachweisreaktionen für die organische Tüpfelanalyse wurden bei der Pyrolyse organischer Verbindungen mit Quecksilber(II)-cyanid festgestellt. Bei 140 °C bis 150 °C gehen Formiate in selektiver Reaktion in Oxalate über. Thioverbindungen bilden Quecksilberrhodanid; auch Thioketone geben diese Reaktion. Dadurch zeigen sich neue Möglichkeiten für die präparative organische Chemie. Pyrolytische Redoxreaktionen, die bis jetzt völlig unbekannt wa-

ren, gelingen mit Benzoin. Aliphatische Nitroverbindungen ergeben RH und HNO₂, Cyanide Blausäure, aromatische Azoverbindungen Anilin, Carbonsäurehydrazide Ammoniak. Nur mit aliphatischen Halogenverbindungen spaltet Benzoin Halogenwasserstoffsäure ab; auf diese Weise lassen sich aliphatische und aromatische Halogenverbindungen unterscheiden, z. B. Hexachlorbenzol von Hexachlorcyclohexan. Aliphatische Sulfosäuren geben mit Benzoin Schwefeldioxyd; diese Reaktion findet beim Nachweis des Taurins Verwendung. Als pyrolytische Verdrängung läßt sich der Nachweis von Säureamiden mit NH₄Cl oder NH₂OH·HCl bezeichnen; bei dieser Reaktion werden Ammoniak bzw. Hydroxylamin in Freiheit gesetzt. Bei diesen Beispielen handelt es sich immer um zwei Reaktionspartner. Die Pyrolyse organischer Verbindungen ohne Zusätze erscheint weniger aussichtsvoll.

Einheitliche Theorie maßanalytischer Vorgänge und ihre praktischen Folgen

F. L. Hahn, Mexiko

Die Klasseneinteilung der Maßanalyse nach Reagentien hindert das Erkennen wesentlicher Unterschiede und Analogien und damit die volle Auswertung potentiometrischer Messungen. Schwache Säuren und Redox-Verfahren haben ein Puffergebiet vor dem Umschlag (Maximum bei 50 %), das bei der Titration starker Säuren und bei den Fällungen fehlt; wir unterscheiden zweckmäßig diese beiden Gruppen als Umformungen ($A + B \rightleftharpoons A' + B'$) und Kombinationen ($A + B \rightleftharpoons AB$). In beiden Fällen ändert sich in genügender Entfernung vom Äquivalenzpunkt das Potential proportional zu $\log \frac{x-v}{i+v}$ (Gl. 1), wobei x das gesuchte Reagensvolumen bedeutet, v das bereits zugegebene und i – jetzt ist zu trennen – in den Kombinationen: das Anfangsvolumen der titrierten Lösung; dagegen in den Umformungen: die Menge des bei Beginn bereits vorhandenen Reaktionsproduktes (die z. B. in jodometrischen Bestimmungen meist um ein Vielfaches größer ist als die in der Bestimmung hinzukommende). Mit einer leicht anzubringenden Korrektur nach der Zunahme von i + v kann man daher aus einer Messung von zusammengehörigen Werten von E und v auf das Äquivalenzvolumen extrapolieren, bei dem die Pufferung $\frac{dv}{dE} = 0$ werden würde, wenn Gl. 1 bis dorthin gelten würde.

Da Gl. 1 aber am Äquivalenzpunkt, $v \approx x$, sinnlos wird, ist es unzulässig, aus ihr irgendwelche Schlüsse auf die tatsächlichen Verhältnisse in nächster Nähe des Endpunktes (Innenzone der Titration) abzuleiten, wie es in der Literatur oft geschehen ist. In der „Innenzone“ gilt

$$|x-v|:c_0 = c/c_0 - c_0/c \quad \text{und} \quad E - E_0 = k \log c/c_0,$$

wobei c₀ die Konzentration an A oder B am Äquivalenzpunkt und c am betrachteten Punkte bedeuten, wenn A und B mit gleichen Partikelzahlen in die Reaktion eingehen. In solchen Reaktionen ist die Potentialkurve symmetrisch zum Maximum der Potentialänderung, das in diesem Falle mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt. In allen unsymmetrischen Titrationen liegt das Maximum von ΔE abseits vom Äquivalenzpunkt.

Die Verwertung dieser Erkenntnisse ermöglicht Endpunktbestimmungen in potentiometrischen Analysen durch Interpolation in der Innenzone (nur für symmetrische Reaktionen) und über diese hinweg aus den Außenzonen und ferner durch

Extrapolation aus einer der Außenzonen (schwer lösliche Säuren oder Basen; Jod in stark saurer Lösung); außerdem noch Bestimmungen von Gleichgewichtskonstanten, beides mit weniger Meßarbeit und dabei genauer als es bisher möglich ist.

Das Korundstäbchen, ein neuer mikrochemischer Arbeitsbehelf in der Mineralchemie

H. Ballczo, Wien

Anlässlich der Untersuchung vorzeitlicher Bronzen auf ihren Bleigehalt wurden die Korundstäbchen als neuer mikrochemischer Arbeitsbehelf entdeckt (Hersteller Degussa, Bezeichnung Al 24. Länge 100 mm, Durchmesser 2 mm). Sie bestehen zu 99,9 % aus Al₂O₃ und besitzen genügende Rauigkeit und Festigkeit sowie vor allem große Härte (9).

Im vorliegenden Falle sollte das zur Herstellung der Bronzen verwendete Erz an seinem Bleigehalt erkannt und damit seine Herkunft ermittelt werden. Der von Feigl vorgeschlagene direkte Nachweis des Bleis mit Natriumrhodizonat bei pH 2,8 war hier nicht brauchbar, da der hohe Zinngehalt (> 12 %) und der Kupfergehalt stören. F. Feigl empfiehlt für diesen Fall die Auflösung eines kleinen Spanes in Salpetersäure, die Abscheidung der dabei gebildeten Metazinnsäure und die hernach einwandfreie Möglichkeit des Nachweises bei obigen Bedingungen; große Kupfermengen stören auch hier durch rasches Ausblässen der Farbreaktion. Das Korundstäbchen erlaubt denselben Arbeitsgang in einfacherer Weise: Zunächst kann man durch Abstreichen der Probe (Bronze) oder aber auch des Stäbchens am Probegut (Mineral, Gestein) bis zu 2 mg feinst verteiltes (gepulvertes) Probenmaterial am Stäbchen erhalten. Ohne besondere Gefäße gelingt es, den Abstrich mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure am Stäbchen in Lösung zu bringen und, wenn nötig, auch über dem Mikrobrenner einzudampfen. Um das störende Kupfer zu beseitigen, wurde der am Stäbchen befindliche Probetropfen mit einigen Tropfen einer Nickelkomplexonatlösung behandelt, wodurch im Zuge einer Verdrängungskomplexierung das Kupfer beseitigt und das nicht mehr störende Nickel-Ion in Freiheit gesetzt wird. So vorbereitet kann man weiter den Probetropfen (der Flüssigkeitsüberschuß wird jeweils am Stäbchen weggedampft) am besonders hierzu vorbehandelten Filterkarton (SS 601) nun mittels einer kleinen Kapillare filtrieren (von der ausgeschiedenen Metazinnsäure), die Spur Blei anreichern (als Bleisulfat) und endlich auch noch am Papier das Blei als Rhodizonat nachweisen. Diese für die rasche Legierungsanalyse sicher einfache Arbeitsmethodik konnte am Beispiel des Nachweises des Ti sowie des W und Mo gleichzeitig durch einen Abstrich der entsprechenden Eisenlegierungen experimentell deutlich gemacht werden.

Auch für die Mineralogie kann diese Methodik Hilfsdienste leisten. Man kann damit erstmalig einen mineralogischen Abstrich chemisch weiterverarbeiten, auch dann, wenn das Mineralstück makroskopisch uneinheitlich ist oder nicht verletzt werden soll – wie etwa bei wertvollen Handstücken oder gar Edelsteinen. Auf diese Weise konnten die moosartigen dunklen Verästelungen des Moosachats als Brauneisenerlagerungen leicht nachgewiesen werden oder auch der Mn-Gehalt des Zinkits bewiesen werden. Als Experimentalbeispiel wurde ein Mikroalkaliaufschluß am Abstrich eines echten Smaragdes vorgezeigt und das Beryllium dann durch einen selektiven fluoreszenzchemischen Nachweis bestätigt.

[VB 623]