

174. Wilhelm Schneider: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Traubenzucker.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. Juni 1916.)

Vor kurzem habe ich mit einigen Mitarbeitern gezeigt, daß sowohl aus dem Senfölglykoside Sinigrin¹⁾ als auch aus diesem der Konstitution nach nahe verwandten, synthetisierten Thio-urethan-glykosiden²⁾ beim hydrolytischen Zerfall eine geschwefelte Zuckerverbindung entsteht, die sich in Form ihres Silbersalzes isolieren läßt. Diese Silberverbindung wurde nach ihrer Entstehungsweise, ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Thioglucose-

Silber, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{Ag}$, d. h. also als Silbersalz eines Traubenzuckers aufgefaßt, der am aktiven Aldehyd-Kohlenstoffatom statt der Hydroxylgruppe eine Sulfhydrylgruppe besitzt. Die schwierige Zugänglichkeit dieser Verbindung aus komplizierten Glykosiden und ihr amorpher Charakter haben es bisher nicht gestattet, sie in völlig analysenreinem Zustande zu gewinnen und die ihr zugrunde liegende Thioglucose einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Es war deshalb erstrebenswert, einen Weg zu finden, auf dem sie leichter herstellbar sein würde. Als solcher erschien als einfachster und nächstliegender die direkte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Aldehydgruppe des Traubenzuckers.

Nun hat zwar E. Fischer³⁾ vor längerer Zeit festgestellt, daß Schwefelwasserstoff mit Glucose in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure nicht in Wechselwirkung tritt. Es lag aber doch die Möglichkeit vor, eine Reaktion zwischen beiden Stoffen unter anderen Versuchsbedingungen zu erzielen. Zudem bot jetzt die Kenntnis der Eigenschaften der erwähnten Silberverbindung ein Mittel, die Bildung auch nur geringer Mengen von Thioglucose oder einer ähnlichen sauren, geschwefelten Zuckerverbindung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zucker zu erkennen.

In der Tat zeigte ein Versuch, daß in alkoholischer Lösung die beiden genannten Stoffe in geringem Grade mit einander reagieren, und zwar im gekennzeichneten Sinne. Leitet man nämlich in eine gesättigte Lösung von *d*-Glucose in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur trocknen Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung mit diesem Gase gesättigt ist, läßt sie einige Tage unter Verschuß.

¹⁾ B. 47, 2225 [1914]. ²⁾ B. 47, 1258, 2218 [1914]. ³⁾ B. 27, 674 [1894].

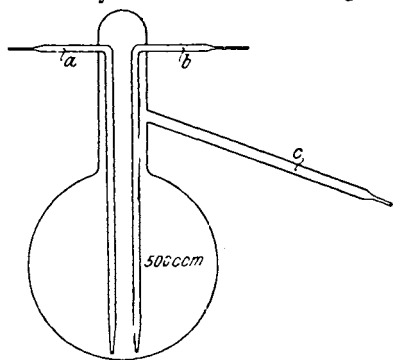
stehen und dampft sie dann unter vermindertem Druck ein, bis der gelöste Schwefelwasserstoff entfernt ist, so erhält man in der gekühlten, alkoholischen Lösung auf vorsichtigen Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung einen geringen, gelben bis gelblichbraunen, flockigen Niederschlag. Die Flocken lösen sich leicht in Wasser und gleichen in ihren Eigenschaften durchaus dem früher beschriebenen Thioglucose-Silber.

Weit besser läßt sich die Reaktion durchführen, wenn man Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Wasserfreies Pyridin löst, wie ein Versuch ergab, bei 22° und 750 mm Druck etwa 4 Gewichtsprocente trocknen Schwefelwasserstoff. Das gelöste Gas läßt sich aus dem Pyridin wieder vollständig entfernen, wenn man die Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zum Überdestillieren eines kleinen Teiles des Lösungsmittels gelinde erwärmt. Das zurückbleibende Pyridin ist dann völlig schwefelfrei, vorausgesetzt, daß die Pyridin-Schwefelwasserstoff-Lösung von Anfang an vor der Berührung mit Luftsauerstoff peinlich bewahrt und so Polysulfidbildung vermieden wird.

Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Traubenzucker wurde in folgender Weise durchgeführt:

18 g wasserfreier Traubenzucker wurde in 300 ccm über Bariumoxyd getrocknetem und darauf frisch destilliertem Pyridin unter Erwärmen gelöst.

Die Lösung wurde in einen Kolben, wie ihn die Zeichnung veranschaulicht, übergeführt und die Luft aus dem Kolben durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd zugleich durch die beiden Rohre *a* und *b* und unter gleichzeitigem Aufkochen der Pyridin-Zucker-Lösung verdrängt. Nach dem Erkalten der Lösung im Kohlensäurestrom wurde durch das Rohr *a* nunmehr trocknes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, während zugleich durch das Rohr *b* weiter



ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Lösung geführt wurde. Das Einleiten der Gase wurde während des ganzen ersten Tages fortgesetzt und schließlich die capillaren Enden der drei Rohre *a*, *b* und *c* zugeschmolzen. Am nächsten Tage wurde über das angeritzte Ende des Rohres *a* der Schwefelwasserstoff-Zuleitungsschlauch, aus dem Gas austrat, geschoben und das Ende innerhalb des Gummischlauches abgebrochen. Das heftige Einströmen des Schwefelwasserstoffs zeigte an, daß die Lösung den Schwefelwasserstoff des Gases über Nacht zum Teil absorbiert hatte. Sobald das Nachströmen des Gases aufhörte, wurde das capillare Ende von *c* geöffnet.

und das Durchleiten von Schwefelwasserstoff erneut während mehrerer Stunden fortgesetzt. Zum Schluß werden die Rohrenden von *a* und *c* wieder zugeschmolzen. Diese Operation wurde am 3. und 4. Tage wiederholt, darauf noch einmal am 10. Tage, und schließlich blieb die Lösung noch während weiterer 12 Tage unter Luftabschluß stehen. War während der ganzen Zeit Luftsauerstoff peinlich ausgeschaltet, so blieb die Lösung auch nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zunächst fast farblos, wurde nur nach längerer Zeit schwach gelblich. Sind anfangs in der Lösung noch Spuren von Sauerstoff vorhanden gewesen, so wird sie sofort nach dem Eintreten des Schwefelwasserstoffs blaugrün, die Farbe verschwindet jedoch alsbald bei weiterem Einleiten des Gases. *

Nach der angegebenen Zeit wurde das Ende des Rohres *c* erneut angeritzt und mittels Gummistopfens in den Hals einer Saugflasche eingeführt, die mit der Saugpumpe in Verbindung stand. Nach Herstellung des Vakuums in der Vorlage wurde die Spitze von *c* in geeigneter Weise abgebrochen, die Hauptmenge des gelösten Schwefelwasserstoffs unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade abgesaugt und schließlich der größte Teil des Pyridins bei niedriger Temperatur des Wasserbades (nicht über 45°) in die mit Eiswasser gekühlte Vorlage abdestilliert, bis der Kolbenrückstand sirupösen Charakter angenommen hatte.

Inzwischen war eine wasserfreie ammoniakalische Silberlösung in Pyridin in nachstehender Weise bereitet worden. 5 g Silbernitrat wurden in 100 ccm trockenem Pyridin gelöst und in diese Lösung trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis eben ein Niederschlag sich bildete. Nach Entfernen des überschüssigen Ammoniaks durch Absaugen an der Pumpe ging der Niederschlag wieder in Lösung. Die so dargestellte Pyridin-Silber-Lösung wurde zu dem sirupösen Destillationsrückstand gegeben und die Mischung durch Hinzufügen von trockenem Pyridin auf ein Volumen von 250 ccm gebracht. Zu dieser Lösung wurden langsam und unter Umschwenken 300 ccm absoluten Alkohols gegeben. Der sich abscheidende hellgelbe, amorphe Niederschlag wurde auf einem Barytfilter abgesaugt, erst dreimal mit einer Alkohol-Pyridin-Mischung (1:1), dann fünfmal mit absolutem Alkohol ausgewaschen und schließlich im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeute an diesem Rohprodukt betrug 11.8 g, während sich auf die angewandten 5 g Silbernitrat nur 8.8 g einer Verbindung von der Zusammensetzung des Thioglucose-Silbers berechnen. Das hellgelbe, amorphe Pulver enthielt demnach silberfreie Verunreinigungen in beträchtlicher Menge; in Übereinstimmung damit betrug sein Silbergehalt nur 26.06%, während der Schwefelgehalt mit 14.05% verhältnismäßig hoch war. Die Verunreinigungen bestehen also nicht nur aus Zucker, sondern auch aus schwefelhaltigen Verbindungen. Zur Entfernung derselben wurde das Rohprodukt in folgender Weise gereinigt: 1 g wurden in 5 ccm kalten Wassers gelöst, die Lösung in Eis gekühlt und zunächst 50 ccm einer ebenfalls eiskalten Pyridinlösung, dann 10 ccm kalten Alkohols hinzugegeben. Dieses Gemisch, eine schwach getrübbte, gelbe Lösung, wurde in einem auf 70° vorgewärmten Wasserbade rasch erwärmt, bis sich dichte gelbe Flocken unter der fast farblosen Mutterlauge ab-

setzten. Nun wurde rasch auf angewärmter Nutsche abgesaugt, mehrmals erst mit heißem Alkohol-Pyridin (3:5), dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen und schließlich im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Es wurden so an gereinigtem Produkt 0.55 g erhalten.

Die Silberverbindung des Reaktionsproduktes aus *d*-Glucose und Schwefelwasserstoff gleicht in ihren Eigenschaften vollkommen dem früher beschriebenen Thioglucose-Silber aus Schwefelglykosiden. Sie bildet ein amorphes, hellgelbes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol und in Äther löst. Beim Schütteln mit kaltem Pyridin geht die Substanz allmählich in Lösung und wird daraus beim Erhitzen in Flocken wieder abgeschieden; erleidet dabei jedoch unter Verfärbung in Braunrot je nach Dauer und Höhe des Erhitzens eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung. Diese Erscheinung macht den Eindruck, als ob es sich bei der Lösung durch kaltes Pyridin um eine Peptisierung eines Kolloids handle, das beim Erwärmen seiner kolloiden Lösung als Gel wieder abgeschieden wird. Die gelbbraune wäßrige Lösung ist ziemlich beständig. Auf Zusatz von Silbernitrat oder ammoniakalischer Silberlösung tritt rasch auch bei Zimmertemperatur Zersetzung unter Bildung von Schwefelsilber ein. Mit Alkalichloriden reagiert die Verbindung merkwürdigerweise nicht, wohl aber scheidet sie Chlorsilber ab beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Durch Schwefelwasserstoff wird sie unter Abscheidung von Schwefelsilber leicht zersetzt. Zur Analyse wurde im Vakuumapparat über Phosphorpentoxyd bei ca. 60° (Chloroformdampf) getrocknet. Die getrocknete Verbindung sintert im Schmelzpunktsröhrchen von 120° ab, färbt sich von 130° an dunkel und schmilzt gegen 144°.

0.3217 g Sbst.: 0.2719 g CO₂, 0.1061 g H₂O. — 0.2336 g Sbst.: 0.1085 g AgCl, 0.2414 g BaSO₄. — 0.2069 g Sbst.: 0.0943 g AgCl, 0.2105 g BaSO₄.

C₆H₁₁O₅SAg. Ber. C 23.76, H 3.66, S 10.58, Ag 35.59.

C₆H₁₁O₄S₂Ag. » » 22.56, » 3.48, » 20.10, » 33.81.

Gef. » 23.05, » 3.69, » 14.20, 13.95, » 34.96. 34.30

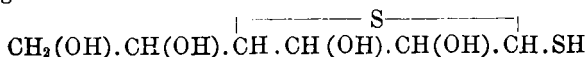
Wie man sieht, unterscheidet sich die Silberverbindung des Einwirkungsproduktes von Schwefelwasserstoff auf Glucose in bemerkenswerter Weise durch den erheblich höheren Schwefelgehalt von dem Thioglucose-Silber. Nochmaliges Umlösen der einmal in der beschriebenen Weise gereinigten Verbindung nach dem gleichen Verfahren führte zu einem erheblich dunkler, braunrot, gefärbten Produkt, das zwar unveränderten Schwefelgehalt aber nunmehr 36.5% Silber aufwies, was offenbar auf beginnende Zersetzung unter Beimengung von Schwefelsilber zurückzuführen sein dürfte. Der höhere Schwefelgehalt ist nicht auf die Gegenwart von Polysulfidschwefel zurückzuführen.

führen, denn der Verbindung wird beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit metallischem Quecksilber kein Schwefel unter Bildung von Schwefelquecksilber entzogen.

Aus der Zusammensetzung des einmal gereinigten hellgelben Präparates ist zu schließen, daß ein Gemisch der Silberverbindungen von zwei in verschieden hohem Grade geschwefelten Glucosemolekülen vorliegt. Die Analysen würden übereinstimmen mit der Annahme, daß das Präparat zu etwa $\frac{2}{3}$ aus dem gesuchten Monothio-glucose-Silber, $C_6H_{11}O_5SAg$, besteht, dem zu etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge eine neue Silberverbindung $C_6H_{11}O_4S_2Ag$, die man als Dithio-glucose-Silber bezeichnen könnte, beigemischt ist. Infolge der Unfähigkeit zur Krystallisation ließ sich eine Zerlegung des Gemisches in die vermuteten beiden Bestandteile bisher nicht erreichen. Versuche, die Trennung auf Umwegen durchzuführen, sind im Gange.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glucose in Pyridinlösung führt also nicht, wie zunächst erwartet wurde, in einfacher Weise zur Bildung einer Monothio-glucose von der Formel

$$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{SH}$$
, sondern ein Teil der gebildeten Monothioglucose reagiert anscheinend mit einem zweiten Molekül Schwefelwasserstoff, höchstwahrscheinlich unter Ersatz eines zweiten Sauerstoffatoms des Glucosemoleküls durch Schwefel. Um welches Sauerstoffatom des Zuckers es sich hierbei handelt, läßt sich zurzeit nur vermutungsweise angeben. Dabei dürfte die Tatsache zu berücksichtigen sein, daß die entstandene Dithioglucose nur eine Sulfhydrylgruppe zu besitzen scheint; denn sie ist nur imstande, ein Atom Silber zu binden, wie sich aus der Zusammensetzung des Gemisches ergibt. Danach ist anzunehmen, daß das zweite in das Traubenzuckermolekül eintretende Schwefelatom die Stelle des γ -Oxydsauerstoffs in der Tollensschen Glucoseformel einnimmt, daß also eine Dithio-glucose von der Formel:



entsteht. Da bei der Reaktion zwischen Glucose und Schwefelwasserstoff Wasser entbunden wird, ist ferner in der Pyridinlösung ein Gleichgewicht zwischen unveränderter Glucose, Mono- und Dithioglucose (und vielleicht auch noch anderen, keine Silberverbindung liefernden, geschwefelten Produkten) anzunehmen, dessen Natur von der Menge des zugeführten Schwefelwasserstoffes abhängig sein wird.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus zwischen Zucker und Schwefelwasserstoff und das Studium der dabei entstehenden ge-

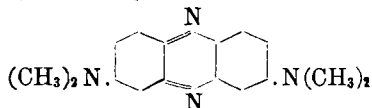
schwefelten Zucker scheint mir in mancher Hinsicht von großem Interesse zu sein, so daß ich im Begriff bin, mich dieser Aufgabe weiterhin zu unterziehen. Natürlich soll die Reaktion auch auf andere Zucker: Aldosen wie Ketosen, Monosaccharide wie Polysaccharide ausgedehnt werden.

175. P. Karrer: Über Tetramethyldiamino-phenazin.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

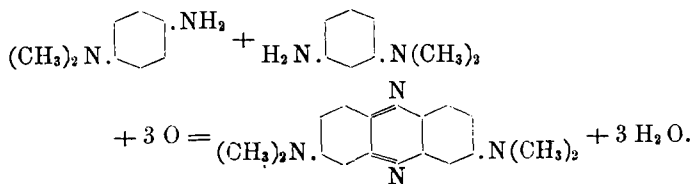
(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Das Tetramethyldiamino-phenazin der Formel:



scheint bisher merkwürdigerweise nicht bekannt zu sein. Und doch beansprucht es infolge seiner nahen Verwandtschaft zu den biologisch interessanten entsprechenden Oxazin- und Selenazin-Farbstoffen einiges Interesse. Vor allem schien es mir wünschenswert festzustellen, ob in ihm auch ein Vitalfarbstoff vorliegt, wie etwa im analog gebauten Methylenblau.

Die Verbindung läßt sich sehr leicht, aber nur mit mäßiger Ausbeute bei der Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von Dimethyl-*p*-phenyldiamin und Dimethyl-*m*-phenyldiamin gewinnen, entsprechend der folgenden Gleichung:



Der Farbstoff hat eine violett-rote Nuance und wird durch Natronlauge, wie die vollständig methylierten Oxazine und Thiazine, nicht verändert. Er zeigt also in dieser Hinsicht ein vollkommen analoges Verhalten, dagegen ist er, wie Hr. Dr. Gonder in unserem Institut festgestellt hat, kein Vitalfarbstoff.

Experimentelles.

2 g Dimethyl-*p*-phenyldiamin und 2 g Dimethyl-*m*-phenyldiamin werden zusammen in 40 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Salzsäure