

# 238. Wilhelm Schneider und Ottilie Stiehler: Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zuckerarten (II.)<sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1919.)

Wenn man in eine Lösung von Traubenzucker in Pyridin unter Ausschluß von Luftsauerstoff Schwefelwasserstoff einleitet, so wird, wie der eine von uns gezeigt hat<sup>1)</sup>, Schwefel vom Zuckermolekül aufgenommen und eine Verbindung gebildet, die mit ammoniakalischen Silberlösungen ein ganz ähnliches, in Alkohol unlösliches Silbersalz liefert wie die aus manchen schwefelhaltigen Glucosiden durch Spaltung darstellbare Thio-glucose,  $C_6H_{11}O_5.SH$ <sup>2)</sup>. Nur unterscheidet sich diese Silberverbindung in ihrer Zusammensetzung dadurch von der zuletzt genannten, daß sie im Verhältnis zu ihrem Silbergehalt nicht unbeträchtlich mehr Schwefel enthält, als sich für die Formel  $C_6H_{11}O_5.SAg$  berechnet. Der Schwefelgehalt ist um etwa ein Drittel höher, als dem Verhältnis von einem Atom Schwefel auf ein Atom Silber entsprechen würde. Diese merkwürdige Erscheinung wurde dahin gedeutet, daß die Reaktion nicht bei der Bildung der erwarteten Monothio-glucose stehen bleibt, sondern daß zum Teil daneben eine Dithio-glucose von der Zusammensetzung  $C_6H_{11}O_4S.SH$  entsteht.

Da bei der Reaktion zwischen Zucker und Schwefelwasserstoff Wasser entbunden wird, war anzunehmen, daß in der Pyridin-Lösung ein Gleichgewicht zwischen unverändertem Traubenzucker und mehr oder weniger geschwefelten Glucose-Molekülen bestehen wird, dessen Natur von der Menge des zugeführten Schwefelwasserstoffs bzw. von dessen Einwirkungsdauer und Konzentration abhängig sein wird. In Fortsetzung des Versuches über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Traubenzucker haben wir diesen vermuteten Einfluß der Dauer der Einwirkung und der Konzentration des Schwefelwasserstoffs näher untersucht. Dabei wurde zugleich Gelegenheit genommen, das Verhalten anderer Zuckerarten und Zuckerverbindungen gegenüber diesem Gase zu prüfen.

## I. Einfluß der Dauer der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verschiedene Zucker.

Dieser Einfluß wurde zunächst am Beispiele des Traubenzuckers in folgender Weise studiert: 0.54 g ( $\frac{2}{1000}$  Gramm-Molekül) *d*-Glucose wurden in 15 ccm trockenem Pyridin durch Erwärmen gelöst und die Lösung in ein Einschmelzrohr gefüllt. Während des Durch-

<sup>1)</sup> W. Schneider, B. 49, 1638 [1916].    <sup>2)</sup> B. 47, 1258, 2225 [1914].

leitens eines trocknen Kohlensäurestromes wurde sodann die Lösung mittels einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gut gekühlt. Die Temperatur der Kältemischung betrug anfangs stets etwa  $-15^{\circ}$ ; sobald sie auf  $-10^{\circ}$  gestiegen war, wurde die Mischung erneuert. Nach einiger Zeit wurde neben fortdauerndem Kohlensäurestrom gleichzeitig mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff durch die Pyridin-Zucker-Lösung begonnen. Nachdem etwa eine Stunde lang beide Gase nebeneinander durch die Lösung geführt worden waren, wurde der Kohlensäurestrom abgestellt und noch etwa 5—6 Stunden lang mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs fortgefahren. Hiernach wurde das Rohr zugeschmolzen, aus der Kältemischung genommen und die Lösung drei Tage lang unter dem Druck des Schwefelwasserstoffs bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Nach dieser Zeit wurde das Rohr geöffnet, das Pyridin im Vakuum bei  $45^{\circ}$  Wasserbad-Temperatur bis zur Sirupdicke des Rückstandes abdestilliert und sodann das Vakuum mit Kohlensäure gefüllt, um den Luftsauerstoff möglichst fernzuhalten. Schließlich wurde der Sirup nochmals mit 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und dieses dann zur Entfernung der letzten Reste gelösten Schwefelwasserstoffs wieder im Vakuum verdunstet. Daß unter solchen Bedingungen kein Schwefelwasserstoff mehr mechanisch zurückgehalten wird, zeigte die Prüfung des bei einem gesonderten Versuche auf gleiche Weise gewonnenen Sirups mit Silbernitratlösung. Nach dem zweimaligen Abdampfen des Pyridins wurde der Rückstand im Rohr mit 3 ccm roter rauchender Salpetersäure übergossen, das Rohr zugeschmolzen, auf  $200-250^{\circ}$  erhitzt und die entstandene Schwefelsäure bestimmt. Es wurden gefunden 0.2670 g  $\text{BaSO}_4$ . Danach waren von der abgewogenen Menge von 0.54 g Glucose 6.8 % Schwefel aufgenommen worden.

Der gleiche Versuch wurde nun wiederholt, nur wurde jetzt das Rohr erst nach 12 Tagen geöffnet. Die vom Zucker aufgenommene Schwefelmenge war jetzt auf beinahe das Doppelte, nämlich auf 12.3 %, gestiegen. Ein dritter Versuch, bei dem die Einwirkung erst nach 30 Tagen abgebrochen, ergab 21.8 % aufgenommenen Schwefel. Da sich für die Aufnahme von einem Atom Schwefel durch ein Molekül Zucker eine Schwefelmenge von 17.8 % berechnet, war durch den Traubenzucker unter den angegebenen Bedingungen nach 3 Tagen mehr als  $\frac{1}{3}$  Atom, nach 12 Tagen mehr als  $\frac{2}{3}$  und nach 30 Tagen gar erheblich mehr als ein ganzes Atom Schwefel gebunden worden.

Es war nun von Wert, einerseits noch das Verhalten anderer Zuckerarten, Aldosen, wie Ketosen, Monosaccharide wie Disaccharide, andererseits auch das von Zuckerverbindungen, wie Pentaacetyl-glucose,  $\alpha$ -Methyl-glucosid, oder endlich zuckerartiger Stoffe, wie Mannit,

gegenüber Schwefelwasserstoff kennen zu lernen. Die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche wurden in ganz analoger Weise angestellt, wie vorstehend für den Fall des Traubenzuckers beschrieben. Das Ergebnis dieser zum Teil doppelt ausgeführten Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zuckerart	Dauer der Ein- wirkung	I. Versuch		II. Versuch	
		Aufge- nommen S %	Durch S ersetzt Teile O	Aufge- nommen S %	Durch S ersetzt Teile O
<i>d</i> -Glucose . . . . .	3 Tage	6.8	0.38	6.8	0.38
	12 »	12.3	0.70	—	—
	30 »	21.8	1.22	20.4	1.15
<i>d</i> -Galaktose . . . . .	3 »	16.3	0.91	15.2	0.85
	12 »	20.6	1.16	—	—
<i>d</i> -Mannose . . . . .	3 »	20.3	1.14	20.8	1.17
	12 »	24.0	1.35	—	—
<i>d</i> -Fructose . . . . .	3 »	13.7	0.77	14.1	0.79
	12 »	21.1	1.18	—	—
<i>l</i> -Rhamnose + H <sub>2</sub> O . . .	3 »	16.8	0.95	17.8	1.01
» wasserfrei . . . . .	3 »	19.9	1.01	—	—
<i>l</i> -Arabinose . . . . .	3 »	21.4	1.00	21.8	1.02
Lactose, wasserfrei . . .	3 »	1.29	0.14	—	—
Maltose + H <sub>2</sub> O . . . . .	3 »	1.33	0.15	0.88	0.10
» wasserfrei . . . . .	3 »	0.29	0.03	0.55	0.06
Pentazetyl-glucose . . .	3 »	0.99	0.12	—	—

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß sämtliche untersuchten Monosaccharide erheblich rascher mit Schwefelwasserstoff reagieren als die *d*-Glucose. So nehmen *d*-Galaktose und *d*-Fructose nach drei Tagen schon etwas mehr Schwefel auf als Traubenzucker nach 12 Tagen und *d*-Mannose und *l*-Arabinose gar ebenso viel wie jener erst nach 30 Tagen. Bei sämtlichen Hexose-Monosacchariden übersteigt die nach genügender Einwirkungsdauer gebundene Schwefelmenge ganz bedeutend die einem Atom entsprechende, d. h. es ist in ihnen nicht nur ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzbar, sondern in einem Teil der Zuckermoleküle mindestens auch noch ein zweites. Da *l*-Arabinose und *l*-Rhamnose schon in 3 Tagen ein Atom Schwefel aufnehmen, ist anzunehmen, daß auch in den Pentosen nach genügender Zeit noch ein weiteres Sauerstoffatom mit Schwefelwasserstoff reagieren wird. Auffallend langsam reagieren merkwürdigerweise die reduzierenden Disaccharide.

Von Wichtigkeit für die Auffassung von der Natur des Reaktionsvorganges ist die Tatsache, daß Pyridinlösungen von  $\alpha$ -Methylglucosid und Mannit, also von Verbindungen, welche die reaktions-

fähige Aldehyd- oder Ketongruppe der Zucker nicht aufweisen, überhaupt keinen Schwefel binden. Daß Glucose-pentaacetat mit Schwefelwasserstoff sehr langsam zu reagieren scheint, ließe sich durch einen, in geringem Grade erfolgenden Ersatz der einen, auch sonst besonders leicht abspaltbaren oder ersetzbaren Acetylgruppe<sup>1)</sup> erklären.

## II. Einfluß der Schwefelwasserstoff-Konzentration auf die Reaktion mit Traubenzucker.

1. Versuch. 18 g Traubenzucker wurden in 300 ccm trockenem Pyridin in der früher angegebenen Weise<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem erstmaligen Einleiten dieses Gases in die Pyridin-Zucker-Lösung wurde die Operation jeweils am 3., 4., 6. und 8. aufeinander folgenden Tage wiederholt und dann der Kolben 14 Tage lang zugeschmolzen aufbewahrt. Hiernach wurde das Pyridin möglichst weitgehend im Vakuum auf schwach erwärmtem Wasserbade abdestilliert, der hinterbleibende Sirup wieder mit 200 ccm Pyridin aufgenommen und unter Kohlen-säureatmosphäre in einem tarierten Kolben das Gewicht der erhaltenen Lösung ermittelt. Von dieser Lösung, deren Hauptmenge zur Überführung des Reaktionsproduktes in die Silberverbindung diente, wurden 2 ccm in einen Porzellantiegel abpipetiert, das Gewicht dieser Menge bestimmt und nach Abdunsten des Pyridins auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydiert. Auf diese Weise konnte der Gehalt an Schwefel, den die Gesamtmenge der Pyridin-Zucker-Lösung enthielt, festgestellt werden. Sie betrug 3.4 %, berechnet auf die angewandte Glucosemenge.

2. Versuch. Bei diesem Versuche wurde die Konzentration des auf die Pyridin-Zucker-Lösung einwirkenden Schwefelwasserstoffs in starkem Maße gesteigert, nämlich dadurch, daß die Lösung unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, in den Pausen zwischen dem jedesmaligen Gas-einleiten aber bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Im übrigen wurde im wesentlichen in der gleichen Weise verfahren wie zuvor. In diesem Falle betrug die in der erhaltenen schwefelwasserstofffreien Pyridin-Zucker-Lösung gebundene Schwefelmenge 14.58 %.

Aus den beiden Versuchen ergibt sich deutlich, daß nicht nur die Dauer der Einwirkung, sondern auch die Konzentration des Schwefelwasserstoffs auf die Aufnahme von Schwefel durch den Zucker von großer Bedeutung ist. Im zweiten Versuche, bei dem diese Konzentration durch Sättigen der Pyridin-Zucker-Lösung unter Abkühlung auf 0° erhöht und außerdem durch öfter wiederholtes neues Sättigen der durch die Reaktion verbrauchte Schwefelwasserstoff ersetzt worden war, wurde mehr als viermal soviel Schwefel von der gleichen Zuckermenge gebunden als im ersten Versuche.

<sup>1)</sup> Vergleiche die Bildung von Aceto-halogenglucosen aus Glucose-pentaacetat.

<sup>2)</sup> B. 49, 1639 [1916].

In der Zusammensetzung der aus beiden Versuchen gewonnenen Silbersalze zeigte sich kein bemerkenswerter Unterschied; in beiden Fällen ist der Schwefelgehalt wieder etwas höher, als dem Silbergehalt entsprechen würde<sup>1)</sup>.

**239. Wilhelm Schneider und Annemarie Beuther:  
Schwefelhaltige Disaccharide aus Galaktose<sup>2)</sup>.**

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1919.)

**I. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *d*-Galaktose.**

In der voraufgehenden Mitteilung ist gezeigt worden, daß außer dem zuerst daraufhin untersuchten Traubenzucker auch die anderen Monosaccharide in Pyridin-Lösung leicht mit Schwefelwasserstoff unter Schwefelaufnahme zu reagieren vermögen, ja daß die *d*-Glucose unter den bisher berücksichtigten einfachen Zuckern derjenige ist der sich noch am trügsten mit diesem Gase umsetzt. Es bestand danach die Aussicht, daß das eingehendere Studium des Verhaltens der reaktionsfähigeren Zucker gegenüber Schwefelwasserstoff eher zu einem tieferen Einblick in das Wesen dieser Umsetzung führen würde, als dies bei den bisher beschriebenen Versuchen mit Traubenzucker der Fall war. Als besonders geeignet zu diesem Zwecke erschien uns sowohl ihrer Zugänglichkeit als ihres hohen Krystallisationsvermögens halber die *d*-Galaktose.

<sup>1)</sup> Näheres darüber vergleiche Dissertation von O. Stiehler, Jena 1918.

<sup>2)</sup> Hr. Fritz Wrede, der als mein Doktorand und Schüler in meine Arbeitspläne Einblick genommen hat, veröffentlicht im Ferienheft der Berichte S. 1756 ohne mein Wissen und ohne meine Einwilligung eine Abhandlung über die »Synthese von Disacchariden mit einem Schwefel- bzw. Selenatom«. Ich kann das Vorgehen des Hrn. Wrede nicht anders als einen gänzlich unberechtigten Übergriff auf ein von mir erschlossenes und seit Jahren bearbeitetes Forschungsgebiet bezeichnen. Das von ihm behandelte Thema ergibt sich als naheliegende, auch von mir erwogene, Folgerung aus der von mir mit ihm gemeinsam ausgeführten Arbeit über »Synthese eines schwefelhaltigen und eines selenhaltigen Disaccharides« (B. 50, 793 [1917]). Ich überlasse das Verhalten Hrn. Wredes dem Urteil der Fachgenossen. Trotz allem bin ich bereit, Hrn. Wrede die Durchführung der von ihm auf S. 1758 angekündigten Vervollständigung seiner Versuche zu überlassen, richte aber an ihn das dringende Ersuchen, sich hiermit zu begnügen und mir die Weiterarbeit auf dem zum Teil recht mühevollen Gebiete der geschwefelten Zucker durch weitere Übergriffe nicht unmöglich zu machen.

W. Schneider.