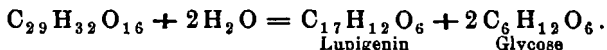


Für die Spaltung des Lupinins unter dem Einfluss verdünnter Säuren lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



Nach dieser Gleichung müssen 100 Th. des Glucosids 49.1 Th. Lupigenin und 56.6 Th. Glycose liefern. Als wir abgewogene Lupinmengen durch 24—30stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zerlegten, das abgeschiedene Lupigenin auf einem gewogenen Filter sammelten und im Filtrat mittelst Fehling'scher Lösung die Glycose bestimmten, erhielten wir aus 100 Th. Lupinin 47.5 Th. Lupigenin und 52.5 Th. Glycose. Dass etwas weniger Lupigenin erhalten wurde, als die obige Gleichung verlangt, kann nicht auffallen, da dieser Körper nicht absolut unlöslich in der salzsauren Flüssigkeit ist; das geringe Deficit an Glycose hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass durch das anhaltende Erhitzen mit Salzsäure ein geringer Theil derselben zersetzt worden war.

Wir haben das Lupinin in allen bis jetzt von uns untersuchten Vegetationen von Lupinenpflanzen vorgefunden. Die abscheidbare Menge war wechselnd, betrug jedoch nach einer auf approximative Bestimmungen sich gründenden Schätzung in keinem Falle mehr als einige Procente der trocknen Pflanzen. Besonders reich daran zeigten sich 5 bis 6 Wochen alte Pflänzchen, welche im Mai und Juni gezogen worden waren; doch erhielten wir den genannten Stoff auch aus Pflanzen, welche zur Zeit der Blüthe geerntet wurden, sowie aus etiolirten Keimlingen — aus letzteren jedoch nur in sehr geringer Menge. Da das Lupinin ein leicht zersetzbarer Körper ist, so wird sich ohne Zweifel stets nur ein Theil der in dem angewendeten Untersuchungsmaterial vorhandenen Menge gewinnen lassen.

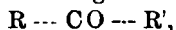
Zürich, agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

581. C. Böttinger: Umwandlung von Acetaldehyd in Mercaptan.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 30. November; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Der Schwefelwasserstoff wirkt in verschiedener Weise auf Aldehyde und Ketone ein, also auf Körper, deren Zusammensetzung dargestellt werden kann durch die allgemeine Formel:



in welcher unter R und R' zu verstehen sind Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste und Carboxylgruppen. Der Schwefelwasserstoff ist bekanntlich mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet, die je nach den Einflüssen, welchen er ausgesetzt ist, zur Geltung kommen. In manchen Fällen erzeugt er in Folge einfacher Wechselzersetzung

Sulfide und Wasser, so z. B. bei den niederen Oxydationsstufen der Metalle. Bei gewissen Reactionen zerfällt er aber in Wasserstoff und in Schwefel, von welchen der Erstere besonders energische Wirkungen äussern kann, da er sich im nascenten Zustande befindet. Ein derartiges Verhalten bekundet der Schwefelwasserstoff besonders sauerstoffreichen Oxyden oder Säuren gegenüber (z. B. CrO_3 , Fe_2O_3).

In dieser Weise müssen auch die Reactionen des Schwefelwasserstoffs auf organische Aldehyde und Ketone von einander unterschieden werden. Die gewöhnlichen Aldehyde und Ketone entsprechen den niederen Oxydationsstufen der Metalle. Schwefelwasserstoff verwandelt sie in ihr geschwefeltes Analogon und erzeugt Wasser. Der Schwefelwasserstoff wirkt auf die Aldehydsäuren und Ketonsäuren in erster Linie wechselzersetzend, in zweiter Linie aber noch reducierend, sei es dass Sauerstoff eliminirt oder Wasserstoff in die Molekel eingeführt wird. Der letztere Vorgang findet nun äusserst leicht statt, vielleicht gerade, weil die Aldehydsäuren äusserst unbeständige Gebilde ¹⁾ und sehr geneigt sind, in ihre resp. Reductions- und Oxydationsprodukte überzugehen.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen entsprechen vollständig dieser Auffassung.

So habe ich durch Behandlung von Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff einen sehr unbeständigen, schneeweissen Körper ²⁾ gewonnen, dessen empirische Zusammensetzung der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ entspricht, und welcher beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure theilweise übergeht in Schwefelmilchsäure, die sich auch direct aus Brenztraubensäure gewinnen lässt, wenn deren wässrige Lösung mit Silberoxyd vermischt und die Flüssigkeit andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Ich habe gefunden, dass die Brenztraubensäure und die α -Chlorpropionsäure zu identischen Schwefelverbindungen ³⁾ führen.

Die Glyoxylsäure entspricht vollständig im Verhalten gegen Schwefelwasserstoff der ihr homologen Brenztraubensäure. Aus der Glyoxylsäure habe ich Schwefelglycolsäure ⁴⁾ gewonnen, welche identisch ist mit der aus Chloressigsäure darstellbaren Säure ⁵⁾.

Bei Behandlung von Acetaldehyd mit Schwefelwasserstoff findet dagegen nur ein Umtausch des Sauerstoffs und Schwefels statt. Es entstehen die Verbindungen ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$. Der

¹⁾ Diese Berichte IX, 840.

²⁾ Diese Berichte IX, 404 und 1061. Ann. Chem. u. Pharm. 188, 293.

³⁾ Diese Berichte XI, 1561. Die ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in den Annalen der Chem. u. Pharm.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1248.

⁵⁾ Diese Berichte XI, 1899. Ausführliche Mittheilung erfolgt später.

Sulfaldehyd besitzt die Eigenschaften des Acetaldehydes, verwandelt sich also ausserordentlich leicht in polymere Modificationen¹⁾.

Wenn Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Acetaldehyd eingeleitet wird, scheidet sich nach weniger Zeit ein schwefelhaltiges Oel ab. Ein ölarziger Körper entsteht auch, wenn man Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Aldehyd einleitet, in welcher Silberoxyd suspendirt ist. Niemals scheidet sich freier Schwefel ab, der als Merkmal stattgefundenener Reduction dienen könnte.

Wird das Oel in Wasser eingetragen, in welchem Eisen- oder Kupferpulver suspendirt ist, die Flüssigkeit alsdann mit Schwefelwasserstoff behandelt, so geht zwar das Eisen (das Kupfer nicht) rasch in Eisensulfid über, aber dessenungeachtet erleidet der geschwefelte Aldehyd keine Reduction.

Der Sulfaldehyd wird von Säuren äusserst leicht in polymere Modificationen übergeführt. Bei der Polymerisation findet eine bedeutende Wärmeentbindung statt, und entweichen verschiedene Gase, unter welchen sich etwas Schwefelwasserstoff²⁾ befindet.

Wird der flüssige Sulfaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink und Salzsäure behandelt, so entstehen Spuren von Schwefelwasserstoff und die polymere Modification des Sulfaldehyds, auf welche der Wasserstoff keine Wirkung zu üben scheint. Ebenso verwandelt Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) den flüssigen Sulfaldehyd unter bedeutender Wärmeentbindung in die polymere, feste Modification. Hierbei entweichen Schwefelwasserstoff und ein Körper, der in einer alkoholischen Sublimatlösung einen weissen Niederschlag erzeugt, welcher aber kein Mercaptan ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässrige Aldehydlösung ein, in welcher Jod suspendirt ist, so scheidet sich zunächst Schwefel aus, und geht alles Jod in Jodwasserstoffsäure über, alsdann verwandelt sich der Aldehyd unter spontaner Temperatursteigerung der Flüssigkeit in den polymeren³⁾, festen Sulfaldehyd. Derselbe scheidet sich als weisse, krystallinische Masse ab und kann leicht von der Jodwasserstoffsäure getrennt werden. Das beschriebene Verfahren eignet sich vorzüglich zur Darstellung des polymeren Aldehyds.

Wie erwähnt, findet bei der Umwandlung des flüssigen Sulfaldehyds in seine polymere Modification eine beträchtliche Wärmeentbindung, also ein Energieverlust statt. Der polymere Sulfaldehyd kann daher die Reactionen des flüssigen Körpers zeigen, wenn seine Energie

1) Diese Berichte IX, 806, 1893; X, 1877; XI, 1023.

2) Für den Verlauf dieser Polymerisation können vielleicht Betrachtungen angestellt werden, welche Aehnlichkeit besitzen mit den neuerdings von J. Wislicenus (Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 116) und von Demole diese Berichte XI, 1307 und 1710 entwickelten Anschauungen.

3) Manchmal lässt sich zunächst flüssiger Sulfaldehyd beobachten.

so weit erhöht wird, dass sie der Energie von $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})$ entspricht. Diese Energiesteigerung kann durch äussere Wärmezufuhr bewerkstelligt werden.

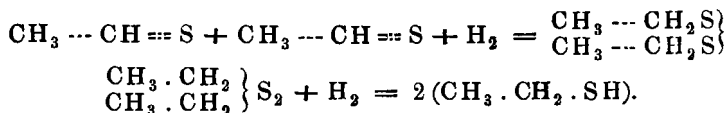
In der That wird der feste Sulfaldehyd beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Spkt. 127^o) in geschlossenen Röhren auf 160^o reducirt. Die Röhren öffnen sich mit ziemlichem Druck. Das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme und besteht aus Schwefelwasserstoff und aus einem Körper, der in einer alkoholischen Sublimatlösung einen weissen Niederschlag hervorruft, welcher aber kein Mercaptan ist. In den Röhren sind zwei verschiedene Flüssigkeiten enthalten. Die Eine ist schwer, dunkel gefärbt und jodhaltig, die Andre ist leichter und weniger gefärbt. Der Röhreninhalt wurde in eine Kochflasche gespült, die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein fast farbloses, characteristisch nach Aethyldisulfid riechendes Oel über. Erhitzt man dasselbe mit Wasser und Zinkstaub, so bildet sich eine aufgeschwollene Masse, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Ströme von Mercaptan entbindet.

Das Mercaptan wurde an dem characteristischen Verhalten, welches seine alkoholische Lösung gegen Quecksilberoxyd zeigt, erkannt.

Das beschriebene Verfahren dürfte sich ausserordentlich empfehlen, wenn es sich um rasche Bereitung kleiner Mengen Mercaptan handelt.

Dass der Sulfaldehyd durch Jodwasserstoffsäure nicht direct zu Mercaptan reducirt wird, kann nicht befremden, denn aus Mercaptan-kalium und Jod entsteht ja bekanntlich Aethyldisulfid.

Der Process verläuft demnach in zwei Phasen:



Ich werde demnächst auch den Thiobenzaldehyd auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel, sowie auch gegen Blausäure und Salzsäure¹⁾ prüfen.

Braunschweig, 28. November 1878.

582. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. December.)

Vor längerer Zeit²⁾ habe ich eine allgemeine Methode zur Darstellung der fetten Hydrazinbasen aus den entsprechenden Nitrosaminen beschrieben, ohne damals genauere Angaben über das Ver-

¹⁾ Diese Berichte IX, 806.

²⁾ Ebendasselbst VIII, 1587.