

### 508. O. Loew: Katalytische Reduction der Sulfogruppe.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem mir vor einiger Zeit gelungen war, die Salpetersäure von Nitraten durch Digestion mit Glucose und Platinmohr in Ammoniak umzuwandeln <sup>1)</sup>, habe ich mehrfach versucht, Sulfate zu Schwefelmetallen durch einen analogen Process zu reduciren.

Wir wissen, dass Pflanzen aus Sulfaten ihren Schwefel zur Eiweissbildung entnehmen können. Da der Schwefel allem Anschein nach ebenso wenig als Sulfogruppe, wie der Stickstoff als Nitrogruppe im Eiweissmolekül vorhanden ist <sup>2)</sup>, so dürfte zunächst aus den Sulfaten Schwefelwasserstoff gebildet werden, welcher im Moment seines Entstehens sofort in eine organische Verbindung verwandelt, resp. zur Eiweissbildung verwendet wird. Nur gewisse Arten von Spaltpilzen bereiten mehr <sup>3)</sup> davon als sie unmittelbar bedürfen.

Die plausibelste Erklärung dieses Vorganges ist, dass die intensiven Atomschwingungen im activen Eiweiss resp. lebenden Protoplasma auf Sulfate und gelöste organische Materien (Zuckerarten u. s. w.) übertragen werden und letztere beide unter diesem Einflusse so aufeinander wirken, dass der Sauerstoff der Schwefelsäure auf die organische Materie und Wasserstoff aus letzterer auf den Schwefel geworfen wird. Mit anderen Worten, es ist ein katalytischer Vorgang anzunehmen, welcher Oxydation und Reduction zugleich herbeiführt.

Die Versuche indessen, welche ich mit verschiedenen Sulfaten bei Gegenwart von Platinmohr anstellte, führten nicht zu dem erwarteten Resultat.

Dagegen findet mit ziemlicher Leichtigkeit eine Reduction der Sulfogruppe im formaldehydschwefligsauren Natron <sup>4)</sup> — besser wohl oxymethylsulfonsaures Natron genannt — statt, wenn eine wässrige Lösung dieses Salzes bei Gegenwart von kohlsaurem Natron mit Platinmohr auf dem Wasserbad erhitzt wird.

Ich erwärmte 5 g jenes Salzes mit dem doppelten Gewicht krystallisirter Soda, gelöst in 100 g Wasser, in einem fast ganz damit gefüllten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 675.

<sup>2)</sup> Die Eiweisskörper spalten bekanntlich bei Digestion mit Aetzkalkalien einen Theil ihres Schwefelgehalts als Schwefelwasserstoff ab.

<sup>3)</sup> Nicht nur aus Sulfaten, sondern auch aus Natriumhyposulfit können manche Bacterien (*Proteus sulfureus*) Schwefelwasserstoff erzeugen (Holschewnikoff, Fortschr. d. Med. März 1889).

<sup>4)</sup> Dieses Salz wurde von Eschweiler und Grossmann beschrieben; Ann. Chem. Pharm. 258, 95.

Kölbchen und fügte 16 g Platinmohr <sup>1)</sup> zu. Nach einigen Stunden liess sich ein lachartiger Geruch wahrnehmen (Spur  $(\text{CH}_2\text{S})_3?$ ) und die Flüssigkeit gab nach dem Erkalten eine schöne Purpurreaction mit Nitroprussidnatrium. Ferner wird beim Ansäuern mit Essigsäure ein in den Kolben eingehängter, Bleizucker enthaltender Papierstreifen sofort auf das Intensivste geschwärzt. Es ist also Schwefelnatrium durch Reduction entstanden und andererseits musste eine entsprechende Menge des angewandten Salzes oxydirt worden sein.

Vermehrt man bei diesem Versuche die Menge des Platinmohrs und des sulfonsauren Salzes, so erinnert der auftretende Geruch auf das deutlichste an faulende Eiweissstoffe. Es liegt nahe, zu vermuthen, dass hier eine Spur Methylmercaptan gebildet wird, ein Körper, welcher in neuerer Zeit ein hohes physiologisches Interesse erregt hat; denn M. Nencki und N. Sieber haben ihn als Product der Eiweissfäulniss <sup>2)</sup> und Leon Nencki als Bestandtheil der Darmgase <sup>3)</sup> nachgewiesen.

Lässt man bei obigen Versuchen den Platinmohr weg, so findet keine Spur jener Reductionswirkung statt, man bemerkt lediglich den Geruch von etwas freiwerdendem Formaldehyd und schliesslich wird etwas Formose gebildet, welche rasch weiter unter Gelbfärbung zersetzt wird.

Man könnte einwenden, dass es sich bei jenem Vorgange vielleicht um eine Reduction durch nascirenden Wasserstoff handele; indessen, ich habe mich überzeugt, dass eine verdünnte Lösung von Formaldehyd beim Erwärmen mit Mohr und kohlsaurem Natron keinen Wasserstoff entwickelt, wenn auch dieses in geringem Maasse bei Anwendung von Kali- oder Natronlauge eintritt, wie ich schon früher beobachtet habe <sup>4)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Dieser Mohr war nach der von mir beschriebenen Methode bereitet; diese Berichte XXIII, 290.

<sup>2)</sup> Wien. akad. Berichte S. 98 [II], Mai 1889.

<sup>3)</sup> Ibidem, October 1889.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 145.