

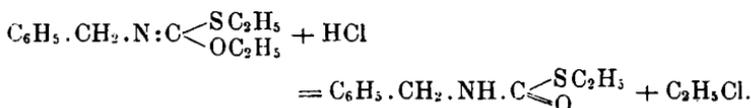
schiedenen Jodsilber abfiltriert und die Lösungsmittel verdampft. Es blieben 5 g einer farblosen Flüssigkeit zurück, die im Vakuum destilliert wurden.

Der Ester bildet eine nicht krystallisierende, farblose, unter 18 mm Druck bei 164—165° unzersetzt siedende Flüssigkeit.

0.2456 g Sbst.: 0.2559 g BaSO₄.

C₁₂H₁₇ONS. Ber. S 14.37. Gef. S 14.30.

Wird der Ester in Benzollösung mit gasförmiger Salzsäure behandelt, so wird Chloräthyl abgespalten und das schon oben aus Benzyl-thiourethan durch Isomerisierung erhaltene Äthyl-*N*-benzylthiolcarbamat vom Schmp. 66° gebildet¹⁾,



187. Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck und Werner Steibelt: Untersuchungen über Senfölglykoside²⁾:

III. Synthetische Glykoside aus Thiourethanen.

(Eingegangen am 8. April 1914.)

Gelegentlich der Beschreibung des Allylimino-thiolkohlen säureesters aus Allyl-thiourethan³⁾ hatte der eine von uns sich die Aufgabe gestellt, Glykoside synthetisch aufzubauen, die in ihrer Konstitution den natürlichen Senfölglykosiden nahestehen sollten, um durch das Studium ihrer Eigenschaften weitere Einblicke in die Konstitution der natürlichen Senfölglykoside zu erlangen und um Vorarbeit für eine Synthese dieser interessanten Gruppe von Naturstoffen zu leisten.

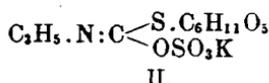
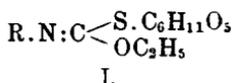
Das damals entdeckte Silbersalz des Allyl-thiourethans, sowie die inzwischen hergestellten Silbersalze von Thiourethanen anderer, natürlich vorkommender Senföle schienen uns das geeignete Ausgangsmaterial für die Verwirklichung dieser Absicht zu sein. Ebenso wie sich in den erwähnten Silbersalzen das Silber durch Einwirkung von Halogenalkylen gegen beliebige Alkylreste austauschen läßt, wobei man am Schwefel alkylierte Imino-thiolkohlen säureester erhält, mußte sich auch eine Umsetzung zwischen Thiourethan-silbersalzen und Acetobrom-

¹⁾ Vergl. Wheeler, l. c.

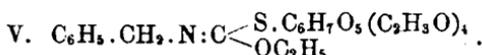
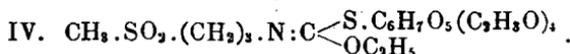
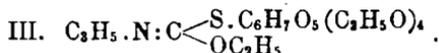
²⁾ Frühere Abhandlungen aus diesem Gebiete siehe B. 45, 2954 [1912] und 46, 2634 [1913].

³⁾ W. Schneider, B. 45, 2961 [1912].

glucose durchführen lassen. Man konnte erwarten, zu Tetraacetyl-glykosiden zu gelangen, die sich von hypothetischen Imino-thiolkohlen-säuren ableiteten und die den acetylierten Zuckerrest am Schwefel gebunden enthielten. Die Verseifung der Acetylgruppen konnte dann zu synthetischen Thiourethan-glykosiden — wie solche Glykoside der Kürze halber benannt seien — von der allgemeinen Form I führen, die in ihrer Konstitution der Gadamer'schen Formel für das Sinigrin II entsprechen würden:



In der Tat ist es uns inzwischen gelungen, die Reaktion zwischen Thiourethan-Silbersalzen und Acetobromglucose in dem beabsichtigten Sinne zu verwirklichen und die Tetraacetyl-Verbindungen der drei Glykoside aus Allyl-thiourethan (III), aus dem Thiourethan des Cheirolins (IV) und aus Benzyl-thiourethan (V) zu synthetisieren,



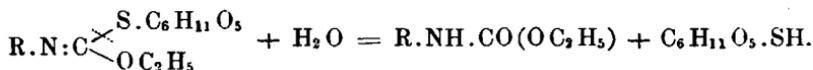
Die Verwendung eines gemeinsamen Lösungsmittels für Silber-salz und für Acetobromglucose war für das Gelingen der Synthese wesentlich; als solches erwies sich besonders brauchbar Chloroform.

Leider gelang es uns nicht, die acetylfreien Glykoside in einwand-freiem, reinen Zustande zu gewinnen. Nur in einem Falle, dem Glykosid aus Cheirolin (IV), scheint es, als ob die acetylfreie Ver-bindung ziemlich rein und unzersetzt vorgelegen hat; aber auch in diesem Falle konnten wir die Verbindung nicht zum Krystallisieren bringen, sondern mußten uns mit der Untersuchung eines amorphen Pulvers begnügen. In den beiden andren Fällen erhielten wir nach der Verseifung durch Barytwasser sowohl als auch durch alkoholisches Ammoniak nur amorphe, durch Zersetzungsprodukte stark verun-reinigte Präparate, die merkwürdigerweise stets zu reich an Schwefel waren.

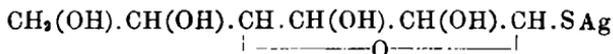
Die freien Thiourethan-glykoside sind eben gegen die Verseifungs-mittel außerordentlich empfindlich.

Die große Unbeständigkeit der freien Glykoside veranlaßte uns, den Verlauf der Zersetzung zu verfolgen. Bei der Verseifung des Tetraacetyl-benzylthiourethan-glykosids durch Barytwasser wurde nun das Auftreten von Benzyl-urethan, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{NH.CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$,

beobachtet. Es war also wahrscheinlich, daß die Glykoside primär in schwefelfreie Urethane (nach Umlagerung aus ihrer Pseudoform) einerseits und eine bisher noch unbekannte, schwefelhaltige Zuckerverbindung, die Thioglucose, andererseits zerfallen, gemäß dem Schema:



In der Tat wurde gefunden, daß der Schwefelgehalt sich in dem äther-unlöslichen, zuckerhaltigen Anteil anreicherte, und aus dem Verseifungsprodukt des Tetraacetyl-allylthiourethan-glykosids mit alkoholischem Ammoniak konnte durch Umlösen aus Alkohol eine amorphe, stickstofffreie Verbindung erhalten werden, deren Schwefelgehalt auf die Formel $C_6H_{12}O_5S + H_2O$ stimmte. Weiter aber konnte aus sämtlichen, durch alkoholisches Ammoniak aus den drei Tetraacetyl-glykosiden erhaltenen Verseifungsprodukten eine Silberverbindung isoliert werden, die in allen drei Fällen offensichtlich die gleiche war und sich durch ihre Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit) und Elementarzusammensetzung als das Silbersalz der noch unbekannten Thioglucose, $C_6H_{11}O_5.SAg$, erwies, wenn es auch bisher infolge seiner amorph-kolloidalen Natur noch nicht gelungen ist, es in völlig analysenreinem Zustande zu gewinnen. Nach seiner Entstehung durch Zerfall der Thiourethan-glucoside ist ihm zweifellos die Konstitution:



zuzuschreiben. Daß die Ausbeute an dem Silbersalz in allen Fällen eine recht geringe war, ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß nicht unter Abschluß von Luftsauerstoff gearbeitet wurde und daher zu erwarten war, daß die zunächst entstandene Thioglucose sich zum größeren Teil unter dem Einfluß des alkoholischen Ammoniaks zu ihrem Disulfid oxydieren würde.

Infolge der großen Schwierigkeiten der Materialbeschaffung und der unangenehmen physikalischen Eigenschaften des Silbersalzes sowohl wie der freien Verbindung konnte die Thioglucose noch nicht in der wünschenswerten Weise charakterisiert werden, und wir veröffentlichen diese Tatsachen vorläufig nur, um uns die ungestörte weitere eingehende Untersuchung dieser hochinteressanten Zuckerverbindung zu sichern. Wir sind zurzeit damit beschäftigt, eine rationelle Darstellungsmethode für das von uns aufgefundene Thioglucose-silber auszuarbeiten, aus ihm die freie Thioglucose abzuscheiden und endlich in ihm das Silber durch Alkyl zu ersetzen, in der Hoffnung, dann zu einem kristallisierten Thioglucosid zu gelangen.

Experimenteller Teil.

Tetraacetyl-allylthiourethan-glykosid,
 $C_3H_5 \cdot N : C(O C_2 H_5) \cdot S \cdot C_6 H_7 O_5 (C_2 H_3 O)_4$.

(Mitbearbeitet von Hrn. Gustav Hüllweck.)

25 g frisch bereitetes Silbersalz des Allyl-thiocarbaminsäure-äthylesters¹⁾ wurden in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 40 g Acetobromglucose in Chloroform gemischt. Die Mischung wurde darauf in etwa 10 Reagiergläser verteilt und das Chloroform möglichst rasch über freier Flamme verdampft. Sobald der größte Teil des Chloroforms verdampft ist, färbt sich die zuvor dunkelgelbe Lösung bei weiterem Erhitzen plötzlich heller, und kurz darauf tritt eine momentan in der ganzen Masse des Sirups erfolgende Abscheidung von zunächst hellgelbem, bald graubraun werdendem Bromsilber ein. Die Temperatur der Masse beträgt in diesem Augenblick etwa 150—200°. Man unterbricht jetzt rasch das Erhitzen, läßt bis auf etwa 30—40° erkalten und behandelt die Masse mit Äther, wobei der Sirup in Lösung geht. Nun wurde vom Bromsilber abfiltriert und die vereinigten ätherischen Auszüge auf dem Wasserbade eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde dann zur Entfernung von Resten Äther und flüchtigen Nebenprodukten der Reaktion (Isonitril) kurze Zeit im Vakuum auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt der Sirup zu einer gelblichen, von ölicher Mutterlauge durchtränkten Krystallmasse. Zur Isolierung des krystallisierten Anteils wurde die Masse mit niedrig siedendem Ligroin ausgekocht, bis die Flüssigkeit sich trübte, was nach ungefähr 3 Stunden eintrat. Es wurde rasch durch ein mit Ligroin befeuchtetes Filter gegossen und die sich beim Erkalten schnell ölig trübende Lösung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich das Öl zum größten Teil in lange, farblose, büschelförmig gruppierte Nadeln verwandelt. Die Krystalle wurden isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 18 g, d. h. etwa 48 % der Theorie. Dieses Rohprodukt wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol gereinigt.

Man erhält so rein weiße Nadeln, die, sorgfältig getrocknet, bei 99° schmelzen. Das Tetraacetyl-glykosid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung liefert es langsam Bleisulfid, und ebenso färbt es Fehlingsche Lösung beim Kochen langsam schwarz durch Bildung von Schwefelkupfer.

0.2092 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.2351 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1231 g Sbst.: 0.0624 g BaSO₄.

C₂₀H₂₉O₁₀NS. Ber. C 50.49, H 6.16, N 2.95, S 6.74.

Gef. » 49.71, » 6.14, » 2.94, » 6.96.

¹⁾ B. 45, 2963 [1912], siehe auch dieses Heft (S. 1246) die Abhandlung von W. Schneider und G. Hüllweck.

Optisches Drehungsvermögen in Äthylalkohol: für $c = 3.8890$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht $\alpha = -1.394^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{18} = -17.92^\circ$.

Optisches Drehungsvermögen in Acetylen-tetrachlorid: für $c = 1.7160$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht $\alpha = -0.05^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{18} = -1.46^\circ$.

Verseifung des Tetraacetyl-allylthiourethan-glykosids.

a) Durch Barytwasser: Beim Schütteln mit Barytwasser nach E. Fischer und Raske¹⁾ ging die Acetylverbindung nach 5 Stunden glatt in Lösung. Ob nun nach dieser Zeit schon aufgearbeitet wurde oder erst nach eintägigem Stehen der Verseifungslösung, in keinem Falle gelang es, das Glykosid von dem beigemengten Bariumacetat ohne Zersetzung der Hauptmenge zu trennen. Durch Eindampfen der vom überschüssigen Baryt befreiten Lösung bei 30° im Vakuum wurde zwar ein völlig geruchloser, stark bitter schmeckender Sirup erhalten, der beim Auskochen mit Alkohol sich aber unter Gelbfärbung und Entwicklung übelriechender Dämpfe zersetzte. Auch Eingießen der konzentrierten wäßrigen Lösung in Alkohol, oder umgekehrt von Alkohol in die Glykosid-Lösung führte nicht zum Ziel. Stets fiel das Glykosid als klebriges Harz mit dem Bariumacetat mit aus, ob der Alkohol kalt oder warm angewandt wurde. Ebenso trat Zersetzung ein, als wir versuchten, das scharf getrocknete und pulverisierte Gemisch mit heißem Alkohol am Soxhlet zu extrahieren.

b) Durch alkoholisches Ammoniak²⁾. Beim Einleiten von Ammoniak in eine mit Eis gekühlte Suspension des Tetraacetyl-glykosids in absolutem Alkohol ging die Verbindung alsbald völlig in Lösung. Es wurde nun bei verschiedenen Versuchen die Lösung bei 0° 5 Stunden bis 3 Tage stehen gelassen. Darauf wurde das Ammoniak im Vakuum abgesaugt und der Alkohol ebenfalls unter vermindertem Druck bei ca. 30° abdestilliert. Es hinterblieb ein farbloses, aus keinem Lösungsmittel krystallisierender, stark bitter schmeckender Sirup. Zur Trennung des Glykosids vom beigemengten Acetamid wurde in wenig Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit trockenem Äther gefällt. Es schieden sich farblose, amorphe Flocken ab, die abgesaugt, mit Alkohol-Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden.

Man erhielt so ein farbloses, eher schwach süßlich als bitter schmeckendes, amorphes Pulver, das ebenfalls in keiner Weise zum Krystallisieren veranlaßt werden konnte. Das Präparat enthielt zwar annähernd den für das Glykosid berechneten Schwefelgehalt, aber viel zu wenig Stickstoff, nämlich in verschiedenen Fällen 1.89%, 2.29% und 1.66%, anstatt, wie für das Glykosid zu erwarten, 4.56%. Der größere Teil des Glykosids mußte also bei der Verseifung durch alkoholisches Ammoniak zersetzt worden sein, derart, daß der stick-

¹⁾ B. 42, 1465 [1909].

²⁾ Siehe E. Fischer und Helferich, B. 47, 210 f. [1914].

stoffhaltige Komplex in ätherlösliche Form übergeführt worden war, der Schwefel aber mit dem Zuckerkomplex zusammen durch den Äther ausfällbar blieb. Auch die Verseifung in nur schwach ammoniakalischem Methylalkohol führte zu keinem andren Ergebnis, so daß es wohl aussichtslos erscheint, das acetyl-freie Thiourethan-glykosid überhaupt rein darzustellen.

Der Vollständigkeit halber sei eine optische Bestimmung eines Verseifungsproduktes in Wasser angegeben. Sie hat natürlich nur in qualitativer Hinsicht Wert.

Für $c = 0.9065$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht $\alpha = -0.95^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -52.4^\circ$.

Thioglucose aus Allylthiourethan-glykosid.

Es wurde versucht, aus dem äther-unlöslichen Verseifungsprodukt des Tetraacetyl-thiourethan-glykosids eine stickstofffreie, schwefelhaltige Zuckerverbindung zu erhalten. 0.6 g des amorphen Pulvers wurden in 25 ccm heißen Alkohols (99-proz.) gelöst. Beim Erkalten schied sich eine kleine Menge eines stickstofffreien, farblosen, amorph-flockigen Produkts aus, dessen Schwefelgehalt der Formel $C_6H_{12}O_5S + H_2O$, also einer Thioglucose, entsprach.

0.1140 g Sbst.: 0.1236 g $BaSO_4$.

$C_6H_{12}O_5S$. Ber. S 16.34.

$C_6H_{12}O_5S + H_2O$. Ber. S 14.97. Gef. S 14.90.

Eine andre Probe des amorphen Verseifungsproduktes wurde mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Beim Stehen bei Zimmertemperatur färbte sich die Lösung bald gelbbraun, rotbraun, schließlich schwarz unter Abscheidung von Schwefelsilber und Bildung eines Silberspiegels. Setzt man jedoch die ammoniakalische Silberlösung unter Eiskühlung hinzu, und bewahrt die Lösung kalt auf, so tritt auch nach mehreren Stunden kaum Zersetzung ein. Auf Zusatz von Alkohol fällt in geringer Menge eine gelbbraune, amorph-flockige, schwefelhaltige Silberverbindung aus, die abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknet wurde. Man erhält so ein gelbbraunes Pulver, das sich in Wasser wieder leicht löst. Aus dieser Lösung wird es durch Alkohol nicht gefällt, sondern man erhält eine anscheinend kolloidale Lösung, die erst auf Zusatz von etwas wäßrigem Ammoniak die Silberlösung wieder flockig ausfallen läßt. Nach der Wasserlöslichkeit, Verhalten der wäßrigen Lösung beim Erwärmen (Schwefelsilber und Silberspiegel), sowie nach der Silberbestimmung scheint ein verunreinigtes Silbersalz der Thioglucose vorzuliegen¹⁾.

0.1556 g Sbst.: 0.0654 g AgCl.

$C_6H_{11}O_5SAg$. Ber. Ag 35.71. Gef. Ag 31.64.

¹⁾ Reinere Silbersalze, die besser stimmende Analysenwerte lieferten, wurden aus den beiden andren Glykosiden erhalten, deren Beschreibung anschließend folgt. Siehe dort.

Tetraacetyl-glykosid aus Cheirolin-thiourethan,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{O} \text{C}_2 \text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_5 (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O})_4$.

(Mitbearbeitet von Hrn. Werner Steibelt.)

Äquivalente Mengen von Silbersalz des Methylsulfonpropyl-thiocarbaminsäure-äthylesters¹⁾ und von Acetobromglucose wurden je in möglichst wenig Chloroform gelöst und die beiden Lösungen gemischt. Darauf wurde in einem Becherglase das Chloroform über freier Flamme recht rasch abgedampft. Ist fast alles Chloroform entwichen, so setzt in dem zurückbleibenden Sirup plötzlich die Reaktion unter Abscheidung von gelblichem Bromsilber ein. Man entfernt nun die Heizflamme und läßt auf 30—40° erkalten. Die zähe Reaktionsmasse wurde nun mehrmals mit Äther ausgekocht und die ätherische Lösung vom Bromsilber abfiltriert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden, wenn nötig, etwas eingeengt, worauf dann das Tetraacetyl-glykosid in der Kälte langsam auskrystallisiert. Beim weiteren Einengen der ätherischen Mutterlauge werden noch weitere Krystallisationen erhalten. Die Ausbeute betrug aus 33.3 g angewandten Silbersalzes 13.8 g Acetyl-glykosid, das sind etwa 25% der Theorie.

Die Verbindung wurde aus Äther nochmals umkrystallisiert. Sie krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 113°. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem, ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Äther und in Wasser. Gegenüber alkalischer Bleilösung und Fehlingscher Lösung verhält es sich genau so wie das Tetraacetyl-allylthiourethan-glykosid.

0.1698 g Sbst.: 0.2814 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 0.0990 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21} \text{H}_{33} \text{O}_{12} \text{NS}_2$. Ber. C 45.38, H 5.99, S 11.54.

Gef. » 45.20, » 5.99, » 11.58.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Acetyltetrachlorid. Für $c = 2.7345$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht $\alpha = -0.255^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -4.66^\circ$.

Verseifung des Tetraacetyl-glykosids aus
 Cheirolin-thiourethan.

Die Verseifung wurde infolge der geringen, uns zur Verfügung stehenden Mengen Materials nur in einem Falle und unter Verwendung von alkoholischem Ammoniak als Verseifungsmittel ausgeführt.

6.7 g Tetraacetyl-glykosid wurden in einem Liter absoluten Alkohols gelöst und die Lösung in Eiswasser auf Null Grad abgekühlt. Dann wurde unter fortdauernder äußerer Kühlung trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei ging das in der Kälte zum Teil wieder ausgeschiedene Acetyl-glykosid nach einigen Stunden wieder völlig in Lösung. Die Lösung wurde nun drei Tage bei 0° stehen gelassen, dann das Ammoniak im

¹⁾ Siehe dieses Heft vorausgehende Abhandlung, S. 1254.

Vakuum abgesaugt und die Lösung unter vermindertem Druck solange eingengt, bis am Rande des Kolbens sich eine weiße Substanz eben abzuschneiden begann. Durch Zusatz von viel trockenem Äther wurde das Glykosid als farblose, amorph-flockige Masse abgeschieden. Sie wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug nur 1.1 g. Eine weitere Menge von 0.4 g konnte aus den stark eingengten Mutterlaugen durch erneuten Zusatz von Äther gewonnen werden.

Das Präparat stellte ein an der Luft rasch durch Wasseranziehung zerfließendes Pulver dar, das aus keinem Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden konnte. Es war von bittersüßlichem Geschmack und sehr stark linksdrehend. Die Elementaranalyse lieferte auf das acetylfreie Glykosid stimmende Werte. Trotzdem halten wir es für fraglich, ob das Glykosid wirklich in ganz reinem, unzersetzten Zustande vorlag.

0.1306 g Sbst.: 0.1927 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1575 g Sbst.: 0.2317 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.2205 g Sbst.: 6.9 ccm N (23°, 755 mm). — 0.1281 g Sbst.: 0.1535 g BaSO₄.

C₁₃H₂₅O₆NS₂. Ber. C 40.27, H 6.51, N 3.62, S 16.56.
Gef. » 40.24, 40.12, » 6.96, 6.90, » 3.58, » 16.48.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

0.0514 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 1.3376 g, $d_4^{20} = 1.014$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht $\alpha = -4.55^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{22} = -116.77^\circ$.

Versetzt man die wäßrige Lösung des beschriebenen Verseifungsproduktes mit ammoniakalischer Silberlösung, so tritt auch hier allmählich Schwärzung und Silberspiegel auf. Aus der frisch bereiteten Mischung fällt Alkohol-Zusatz nicht sofort, sondern erst im Laufe von einigen Stunden ein gleiches, amorph-flockiges Silbersalz aus, wie es aus dem Verseifungsprodukt des Tetraacetyl-allylthiourethan-glykosids erhalten worden war. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und fällt daraus auf Zusatz von Alkohol und etwas Ammoniak wieder in Flocken aus. Bei etwa 80° zersetzt es sich, in trockenem Zustande erhitzt, unter Schwärzung. Beim Kochen der wäßrigen Lösung entsteht Schwefelblei und Silberspiegel. 24 Stunden im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, lieferte es Analysenzahlen, die sich denen für Thioglucose-silber berechneten nähern. Die Ausbeute war etwas besser als im vorerwähnten Falle; aus 0.9 g wurden 0.24 g der Silberverbindung erhalten.

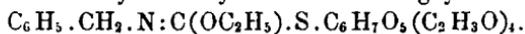
0.2314 g Sbst.: 0.1714 g BaSO₄, 0.1053 g AgCl.

C₆H₁₁O₅SAg. Ber. S 10.58, Ag 35.59.

C₆H₁₁O₅SAg + H₂O. » » 9.99, » 33.60.

Gef. » 10.17, » 33.47.

Tetraacetyl-benzylthiourethan-glykosid,



(Bearbeitet von Hrn. Douglas Clibbens.)

7.8 g Benzyl-thiourethan-silber¹⁾ wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 10.6 g Acetobromglucose in 20 ccm Chloroform gemischt. Das Lösungsmittel wurde, wie in den früheren Fällen, über freier Flamme rasch verdunstet und weiter erbitzt, bis die Reaktion unter Abscheidung von Bromsilber eintrat. Der erkaltete breiige Rückstand wurde mit 100 ccm Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung vom Bromsilber heiß abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierte das Tetraacetyl-glykosid direkt aus in einer Ausbeute von 7.5 g, d. h. 42 % der Theorie.

Da sich das Silbersalz des Benzyl-thiourethans leicht in Xylol löst, kann man die Umsetzung auch in siedender Xylollösung ausführen. Man filtriert dann nach beendeter Reaktion vom abgeschiedenen Bromsilber ab und engt, wenn notwendig, die Xylollösung etwas ein. Beim Erkalten scheidet sich das Tetraacetyl-glykosid dann ebenfalls direkt aus. Die Ausbeute war nach diesem Verfahren ungefähr die gleiche wie nach dem zuerst beschriebenen. Es wurden erhalten 40 % der Theorie an Acetyl-glykosid.

Die Verbindung wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie schmilzt scharf bei 126°, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol. In Äther und Ligroin ist sie schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Acetylentetrachlorid. Gegen alkalische Bleilösung und Fehlingsche Lösung verhält sie sich ebenso, wie die beiden zuvor beschriebenen Tetraacetyl-thiourethan-glykoside.

0.2057 g Sbst.: 0.4118 g CO₂, 0.1049 g H₂O. — 0.2197 g Sbst.: 0.1014 g BaSO₄.

C₂₄H₃₁O₁₀NS. Ber. C 54.82, H 5.95, S 6.11.

Gef. » 54.59, » 5.71, » 6.34.

Zur optischen Bestimmung wurde die Lösung in Acetylentetrachlorid verwandt.

Für $c = 4.5880$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 15° für Natriumlicht $\alpha = -0.32^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{15} = -3.49^\circ$.

Verseifung des Tetraacetyl-benzylthiourethan-glykosids.

a) Durch Barytwasser: 2 g Acetylverbindung wurden nach E. Fischer und Raske²⁾ mit der dreifachen Menge Bariumhydroxyd-Lösung geschüttelt. Nach 24 Stunden war Lösung eingetreten und die Lösung wurde nach Entfernung des Barytüberschusses durch Kohlensäure unter vermindertem Druck stark eingengt. Als das Volumen der Lösung nur noch etwa 30 ccm betrug, schieden sich Öltröpfchen aus. Die Flüssigkeit wurde wäh-

¹⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung S. 1257.

²⁾ l. c.

rend einiger Tage der langsamen Eindunstung im Exsiccator über Chlorcalcium überlassen. Hiernach hatte sich eine größere Menge eines zähen Öles abgeschieden, das von der wäßrigen Mutterlauge durch Dekantieren getrennt wurde. Das Öl konnte nicht zum Krystallisieren veranlaßt werden und wurde deshalb mit warmem Äther behandelt. Der Äther hinterließ beim Abdampfen eine krystallinisch erstarrende Substanz, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließ. Sie war schwefelfrei und schmolz bei 44° , bestand demnach aus Benzyl-urethan¹⁾. Der Rückstand des mit Äther behandelten Öles bildete ein zähes Harz, aus dem keinerlei krystallisierende Verbindung erhalten werden konnte.

b) Durch alkoholisches Ammoniak: 5 g Acetylverbindung wurden in 800 ccm absolutem Alkohol suspendiert und die Flüssigkeit unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Nach einigen Stunden war vollständige Lösung eingetreten. Die Lösung wurde darauf alsbald vom Ammoniak durch Absaugen im Vakuum befreit und unter niedrigem Druck bei $20-25^{\circ}$ auf etwa 20 ccm Volumen eingengt. Hierauf wurde mit 200 ccm trockenem Äther versetzt und das ausfallende schneeweiße, amorphe Produkt abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Das Produkt schmeckt schwach süßlich, ist an der Luft zerfließlich und sehr zersetzlich, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol nur auf $50-60^{\circ}$ scheidet es Schwefel ab. Aus ihm eine krystallisierte Substanz zu erhalten, erwies sich als unmöglich. Die Verbindung enthält vermutlich das gesuchte Benzylthiourethan-glykosid, jedoch, wie die Analyse zeigt, begleitet von wesentlichen Mengen eines schwefelreicheren Zersetzungsproduktes.

0.1739 g Sbst.: 0.1596 g BaSO₄. — 0.2076 g Sbst.: 0.1910 g BaSO₄.
C₁₆H₂₂O₆NS. Ber. S 8.98. Gef. S 12.61, 12.64.

Das Produkt ist im Gegensatz zu den aus den beiden andren Tetraacetyl-thiourethan-glykosiden erhaltenen Verseifungsprodukten merkwürdigerweise rechtsdrehend.

Zur optischen Bestimmung diente die wäßrige Lösung.

Für $c = 1.0315$ wurde beobachtet im 2-dm-Rohr bei 15° für Natriumlicht $\alpha = +0.64^{\circ}$. Mithin $[\alpha]_D^{15} = +31.02^{\circ}$.

Thioglucose-silber aus Benzylthiourethan-glykosid.

Gegenüber ammoniakalischer Silberlösung verhält sich das durch Äther abgeschiedene Verseifungsprodukt genau so wie die aus den andren vorerwähnten Tetraacetyl-glykosiden erhaltenen Produkte. Löst man es in Alkohol und fügt eine alkoholisch-wäßrige, ammoniakalische

¹⁾ Wir haben auch das Tetraacetyl-phenylthiourethan-glykosid synthetisiert. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Es sei hier nur erwähnt, daß wir bei der Verseifung durch Barytwasser Phenyl-urethan in guter Ausbeute als Zersetzungsprodukt des Glykosids erhielten.

Silberlösung hinzu, so scheidet sich eine hellgelbe, amorph-flockige Silberverbindung ab, die sehr leicht in Wasser löslich ist und überhaupt die gleichen Eigenschaften besitzt, wie die in den beiden vor-
aufgehenden Fällen erhaltenen Silbersalze. Die Zusammensetzung nähert sich wieder der des Thioglucose-silbers, jedoch ist eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verunreinigung (adsorbiertes Acetamid?) dabei. Die Substanz wurde zur Analyse 24 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1357 g Sbst.: 0.1030 g BaSO₄, 0.0603 g AgCl. --- 0.2560 g Sbst.:
3.0 ccm N (20°, 740 mm).

C₆H₁₁O₅SAg. Ber. S 10.58, Ag 35.59, N —

C₆H₁₁O₅SAg + H₂O. » » 9.99, » 33.60, » —

Gef. » 10.43, » 33.44, » 1.3.

Da die Ausbeute an dem Silbersalz stets sehr gering war, was wohl auf die Überführung der Thioglucose in ihr Disulfid durch den Luftsauerstoff, das natürlich kein Silbersalz mehr liefern kann, zurückzuführen ist, wurde versucht, die bei der Verseifung durch den Zerfall des Thiourethan-glykosids entstehende Thioglucose im Augenblick der Entstehung an Silber zu binden und dadurch der Oxydation zu entziehen.

2 g Tetraacetyl-benzylthiourethan-glykosid wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert und mit einer Lösung der berechneten Menge Silbernitrat in 5 ccm Wasser versetzt. Nun wurde unter Eiskühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die Acetylverbindung ging allmählich in Lösung und jetzt wurde das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich die Lösung etwas braun gefärbt, hatte aber noch keinen Niederschlag abgesetzt. Es wurde deshalb ein großer Teil des gelösten Ammoniakgases unter vermindertem Druck abgesaugt. Nach 6 Stunden hatte sich ein geringer, braun gefärbter Niederschlag abgesetzt, der die gesamte Farbe der Lösung mitgerissen hatte. Es wurde von ihm abfiltriert und die Lösung weitere 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es hatte sich in dieser Zeit ein reichlicher, hellgelber, körniger Niederschlag abgesetzt, der abfiltriert, getrocknet und gewogen wurde. Die Ausbeute betrug 1.0 g, während theoretisch aus den angewandten 2 g Tetraacetyl-benzylthiourethan-glykosid 1.15 g Thioglucose-Silber entstehen können.

Zur Reinigung wurde das Präparat in 30 ccm ammoniak-haltigem Wasser gelöst, von geringen Mengen ungelöster Flocken filtriert, und durch langsamen Zusatz von 200 ccm absolutem Alkohol in hellgelben, amorphen Flocken wieder abgeschieden. Diese wurden abgesaugt und zweimal mit 90-prozentigem Alkohol gewaschen. Da sich inzwischen ergeben hatte, daß die im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrte Substanz auch nach 24 Stunden noch langsam an Gewicht verlor, wurde sie bei 60° (Chloroformdampf) im Vakuum-Trockenapparat auf Gewichtskonstanz getrocknet. Sie verlor dabei noch etwa 3% Feuchtigkeit, die sie bei Zimmertemperatur hartnäckig fest-

hält. Durch diese Tatsache ergibt sich, daß die früher gefundenen Analysenwerte für das Silbersalz weit besser auf die Formel des Thioglucose-silbers stimmen, als es zunächst den Anschein hatte. Beim Erwärmen auf 60° im Vakuum ändert sich die Farbe des Silbersalzes während mehrerer Stunden kaum, und die Verbindung verträgt diese Temperatur ohne jede Zersetzung, während sie sich bei 80° rasch schwärzt. Die so gereinigte und getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.2548 g Sbst.: 0.1867 g BaSO₄, 0.1171 g AgCl.

C₆H₁₁O₅SAg. Ber. S 10.58, Ag 35.59.

Gef. » 10.07, » 34.59.

Also auch dieses Präparat ist noch nicht ganz rein, wie auch ein minimaler Stickstoffgehalt anzeigte.

Angesichts der kolloidalen Natur der Verbindung ist es aber nicht verwunderlich, daß sie hartnäckig kleine Mengen von Verunreinigungen unter Adsorption mitreißt. Aus den letzt angeführten Analysendaten, den Eigenschaften und der Ausbeute bei der direkten Darstellung geht jedoch zur Genüge hervor, daß das Silbersalz der bisher noch unbekanntes Thioglucose, C₆H₁₁O₅.SH, vorliegt.

188. L. Tschugaeff und W. Ohlopin: Beiträge zur Kenntnis des Reduktionsvermögens der schwefligen Säure.

I. Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Tellur und Selen.

(Eingegangen am 25. März 1914.)

Bekanntlich liegt in wasserlöslichen Salzen der hydroschwefligen Säure (meistens kam das käufliche Natriumhydrosulfit zur Verwendung) ein sehr starkes Reduktionsmittel vor, welchem die Fähigkeit zukommt, viele Metalle und einige Metalloide aus ihren Verbindungen entweder in elementarem Zustande, oder in Form von Sulfiden fast momentan auszufällen. Brunck¹⁾, der eine Reihe diesbezüglicher Versuche angestellt hat, führt u. a. an, daß tellurige und selenige Säure von Natriumhydrosulfit in saurer und neutraler Lösung augenblicklich bis zum Tellur und Selen reduziert werden. Nimmt man nun die betreffende Fällung in einer alkalischen Lösung in Gegenwart eines großen Überschusses von Fällungsmittel in der Hitze vor, so löst sich zum Teil der entstandene Niederschlag wieder auf, indem sich die Lösung im Falle von Tellur intensiv rotviolett und im Falle von Selen braun färbt.

¹⁾ Brunck, A. 336, 281 [1904].