

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. R. J. Meyer: Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. L. Tschugaeff und M. Grigorjeff: Über Komplexverbindungen, welche zugleich Platin und Hydrazin enthalten. — Referiert von Hrn. R. J. Meyer.
3. E. Ott: Pyrogene Bildungsweisen des Kohlensuboxyds aus γ -Lactonen. — Referiert von Hrn. L. Semper.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

320. C. Neuberg und F. F. Nord: Phytochemische Bildung von Äthylmercaptan.

[Aus der chem. Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für experimentelle Therapie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 30. Juni 1914.)

Im Tier- und Pflanzenreiche sind organische Schwefelverbindungen weit verbreitet. Insbesondere kommen an vielen Stellen kleine Mengen von Mercaptanen, Sulfiden und Senfölen vor. Es liege nahe, für die Entstehung dieser Verbindungen eine Schwefelung der weit verbreiteten Alkoholradikale anzunehmen, etwa durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel im Sinne der Gleichung:



Aus den so entstandenen Mercaptanen können die anderen schwefelhaltigen ¹⁾ Verbindungen leicht abgeleitet werden. Nun ist es auffallend, daß die gedachte Umwandlung der Alkohole in Mercaptane sich durchaus nicht so leicht vollzieht, z. B. nicht durch einfache Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Dagegen findet eine solche direkte Schwefelung sehr leicht bei den Aldehyden statt.

Nachdem nun eine große Reihe von Tatsachen uns den Gedanken vertraut gemacht hat, daß die Alkohole bei verschiedenen Gärungsprozessen über die Stufe der entsprechenden Aldehyde ge-

¹⁾ auch die Senföle — denn die Alkylrhodanide lagern sich mit Vorliebe zu Senfölen um, wie es der leichte Übergang des Alkylrhodanats ($CN.SC_3H_7$) in Allylsenföl ($CS:N.C_3H_7$) zeigt.

Bestimmungsmethoden quantitativer Art für Äthylmercaptan sind nicht bekannt. — Wir konnten uns jedoch im ganzen nach den Angaben richten, die Nencki und Rubner¹⁾ für die Ermittlung des Methylmercaptans gemacht haben. Freilich erlauben auch diese Vorschriften keine quantitative Bestimmung.

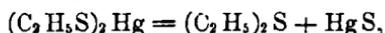
Die Abgase der Gärung wurde durch ein System von Gaswaschflaschen geleitet, die mit 3-prozentiger Quecksilbercyanid-Lösung beschickt waren.

Nach 5—10 Minuten erscheint in der ersten Vorlage ein gelber Niederschlag, der sich allmählich vermehrt.

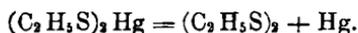
Bekanntlich sind die reinen Quecksilbermercaptide weiß, aber auch bei der Eiweißfäulnis erhält man ein gelbes Quecksilber-methylmercaptid. Offenbar bedingen Beimengungen den gelblichen Farbenton. Das ganze Auftreten des Niederschlags ist so charakteristisch, daß sie jedem, der die Reaktion einmal gesehen hat, die Bildung von Äthylmercaptan untrüglich kundgibt.

Im Laufe der Vergärung mischt sich dem anfangs mehr oder weniger gelb bis gelbgrün erscheinenden Mercaptid Quecksilbersulfid bei, das seine Entstehung einer einfachen Säureeinwirkung der Gärungskohlensäure auf Thialdin verdankt²⁾.

Es hat überdies den Anschein, daß bei längerem Stehen namentlich im Licht Quecksilber-äthylmercaptid unter Bildung schwarzgrauer Zersetzungsprodukte (Quecksilber oder Quecksilbersulfid) zerfällt, etwa im Sinne der Gleichungen:



bezw.:



Übrigens liegen auch in der Literatur Angaben³⁾ über die nachträgliche Schwärzung von abgeschiedenem Quecksilber-methylmercaptid vor.

Wir verfahren deshalb so, daß von den Vorlagen die jeweils dem Gärungsgefäß benachbarte ausgeschaltet wurde, wenn sich ein dichter Niederschlag unlöslicher Quecksilberverbindungen abgeschieden hatte. Diese Vorlage wurde dann gut verschlossen ins Dunkle gestellt.

Die Zahl der Absorptionsgefäße wurde so bemessen, daß hinter der letzten, noch eine Trübung aufweisenden Waschflasche ein Absorptionskolben eingeschaltet war, in dem kein Niederschlag mehr auftrat.

¹⁾ Siehe die Vorschriften in Neuberg, »Der Harn«, S. 216.

²⁾ Vergl. S. 2269.

³⁾ M. Rubner, Arch. für Hygiene 19, 136 [1893]; E. Salkowski, H. 89, 507 [1914].

Die Gärungen wurden im ganzen bei Zimmertemperatur ausgeführt, doch stand das Gärgefäß in einem Bottich, in dem tagsüber alle zwei Stunden Wasser von 40° eingefüllt wurde.

Nach 3 Tagen war der Zucker vergoren. Von einer besonderen Destillation konnte abgesehen werden, da eine Verflüchtigung des Äthylmercaptans mit der Gärungskohlensäure anzunehmen war. Zum Schluß wurde nur aus einer Kohlensäurebombe noch Kohlendioxyd durch das System hindurchgedrückt. (Ein Durchsaugen von Luft schien wegen der Möglichkeit einer Oxydation unzweckmäßig.) Übrigens wurde auch im Verlauf der Vergärung gelegentlich Kohlensäure aus der Bombe hindurchgepreßt, wenn eine erhebliche Bildung flüchtiger Schwefelverbindungen die Einschaltung vieler Vorlagen erforderte und so der Druck der Absorptionsflüssigkeits-Säulen zu sehr stieg.

Schließlich wurden die gesamten Niederschläge auf Faltenfiltern abfiltriert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und in einem geräumigen Jenenser Kolben mit 5-prozentiger Salzsäure übergossen.

Das Destillationsgefäß war durch einen Energiekühler mit einer Vorlage von klar filtrierter 3-prozentiger Bleiacetat-Lösung verbunden.

Bei vorsichtigem Erwärmen entwich ein Gas, von dem eine jede Blase in der Vorlage eine wolkige Trübung eines citronengelben Niederschlages erzeugte; er setzte sich bald zu Boden, und wenn seine Menge nicht mehr wuchs, wurde die Vorlage für einige Stunden in den Eisschrank gestellt. Der völlig abgesetzte Niederschlag ließ sich leicht absaugen und wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Er stellte nach der Analyse das reine Bleisalz des Äthylmercaptans dar.

Die Lösung einer Spur des Bleisalzes in Natronlange gab mit Nitroprussidnatrium eine intensive rotviolette Färbung, und beim Einwerfen einiger Partikel in die Lösung von Isatin-Schwefelsäure entstand eine prächtige Grünfärbung. Diese beiden Proben sind für Mercaptane charakteristisch.

Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung von 20 g Thialdin 1.3 g Bleimercaptid. Dabei ist in Betracht zu ziehen, daß ein Teil des in Form von Thialdin angewandten Thioacetaldehyds durch die Gärungskohlensäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird, daß ein Teil des abgeschiedenen Quecksilber-äthylmercaptids sich zersetzt, und daß namentlich die Ausfällung des Äthylmercaptans als Quecksilberverbindung unvollständig bleibt, weil die Quecksilbermercaptide die Neigung haben, mit gelösten Quecksilbersalzen lösliche Doppelsalze zu bilden.

Versuche mit durch Kochen abgetöteter Hefe ergaben, daß leblose Hefe auch in Gegenwart von Zucker Thioacetaldehyd nicht zu Äthylmercaptan reduziert.

Für die Kenntnis der phytochemischen Reduktionsprozesse ist die Bildung von Mercaptan aus Thioaldehyd aus doppeltem Grunde bemerkenswert. Einmal ist die Reaktion der gewöhnlichen Alkoholbildung aus Aldehyden analog, und zweitens zeigt sie, wie die Pflanze in einfacher und doch höchst wirksamer Weise die intensivst riechenden Stoffe produzieren kann.

Experimenteller Teil.

I.

Das zur Verwendung gelangte Thialdin hatte den Schmelzpunkt 43° und war ganz rein. Die Lösung von 9.3 g der Substanz in 50 ccm 50-proz. Alkohols wurde zu einem lebhaft gärenden Gemisch von 500 g Rohrzucker in 5000 ccm Leitungswasser von 40° und 500 g Hefe (Rasse XII des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin) in fünf Portionen hinzugegeben.

Als Reaktionsgefäß diente eine in einem großen Bottich stehende 8-Liter-Flasche, deren Stopfen doppelt durchbohrt war, um Steigrohr und Gasableitungsrohr aufnehmen zu können. Das Steigrohr konnte durch einen Gummischlauch während des Gärakts mit einer Kohlensäurebombe verbunden werden.

Die Reaktionsgase wurden durch vier Waschflaschen geleitet, die mit einer 3-prozentigen Lösung der berechneten Menge Quecksilbercyanids beschickt waren. Da die zugegebene Thialdinlösung die Gärung kaum hemmte, konnte schon nach einigen Minuten die Entstehung des Quecksilber-äthylmercaptids wahrgenommen werden. Die Menge vermehrte sich zusehends unter Braunfärbung infolge Beimischung gleichzeitig entstandenen Quecksilbersulfids.

Von Zeit zu Zeit wurde in den die Reaktionsflasche einschließenden Bottich frisches Wasser von 40° gegeben und gelegentlich auch Kohlensäure durch das Gärungsgefäß geleitet. Bei flott verlaufender Reaktion ist das Gemisch am 4. Tage ausgegoren. Um die letzten Spuren des entstandenen Äthylmercaptans zum Entweichen zu bringen, wurde der Bottich auf etwa 50° erwärmt und noch eine Stunde lang ein kräftiger Strom von Kohlensäuregas durchgeleitet.

Der in den während der Reaktion öfters gewechselten Waschflaschen vorhandene gelbbraune Niederschlag wurde hierauf auf Faltenfiltern gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Um die Substanz analysieren zu können, mußten wir sie vom beigemengten Quecksilbersulfid trennen. Zu diesem Zwecke wurde der Niederschlag mit überschüssiger 5-prozentiger Salzsäure übergossen und destilliert, wobei die durch einen guten Kühler mit dem Zersetzungskolben verbundene Vorlage mit einer klar filtrierten, 3-prozentigen Bleiacetat-Lösung beschickt war. Die Gefahr, daß durch Spuren mitdestillierter Salzsäure Chlorblei in den Niederschlag von Bleimercaptid käme, ist durch die glatte Löslichkeit des Chlorids unter den vorhandenen Bedingungen gänzlich aufgehoben. Der

charakteristische gelbe Niederschlag wurde nach beendeter Destillation in der zuvor beschriebenen Art gesammelt und in vacuo über Chlorcalcium getrocknet. Er war — unter dem Mikroskop sichtbar — in schönen Blättchen und Nadelchen krystallisiert. Ausbeute 0.55 g.

II.

Die kleine Ausbeute, für die wir die Erklärung teils in der Einleitung teils in Folgendem unter III. und IV. geben, veranlaßte uns zur Wiederholung des Versuches mit etwa der doppelten Menge (20 g) Thialdins. Der Gäransatz war derselbe (500 g Rohrzucker 5000 ccm Leitungswasser, 500 g Hefe XII.), nur war die Substanz in 100 ccm 50-prozentigen Alkohols gelöst. Die Versuchsausführung war nur insofern von der unter I. beschriebenen verschieden, als die 3-prozentige Absorptionslösung der berechneten (61.8 g) Menge Quecksilbercyanids in 10 Waschflaschen verteilt war. Das Gärgut reduzierte am 4 Tage kaum noch Fehlingsche Mischung, weshalb wir dann die Niederschläge wie unter I aufarbeiteten. Die Ausbeute betrug hier 1.2 g.

0.1538 g Sbst.: 0.1410 g PbSO_4 .

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Pb}$ (329.1). Ber. Pb 62.92. Gef. Pb 62.65.

0.1591 g Sbst.: 0.1114 g BaSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Pb}$ (329.1) für 1 Atom S. Ber. 9.72. Gef. 9.57.

(Aufschluß nach Carius. Die Hälfte des Schwefels fällt dabei als Bleisulfat aus. Es wurde durch Alkohol vollständig abgeschieden, ging aber durch einen Unfall verloren.)

III.

Um festzustellen, ob die Reduktion des Thioacetaldehyds zu Äthylmercaptan mit der Gärungstätigkeit der Hefe zusammenhängt, haben wir einen Versuch mit zuvor abgetöteter Hefe angestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 250 g Hefe mit 1250 ccm Wasser 2½ Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung von 250 g Rohrzucker in 1150 ccm Wasser nach vorheriger Inversion mit 50 ccm *n*-Schwefelsäure und Neutralisation mit 50 ccm *n*-Natronlauge hinzugefügt. Das Gemisch wurde mit einer Lösung von 10 g Thialdin in 25 ccm Alkohol versetzt und unter Tags genau so wie bei Versuch I und II auf 40° angewärmt. In der Vorlage erschien lediglich eine schwärzliche Trübung, die nach Durchleitung von Kohlensäure zur Übertreibung etwa gelösten Äthylmercaptans zunahm. Allein die Menge der Fällung blieb verschwindend, und die wenigen Flocken, die sich abfiltrieren ließen, ergaben bei nachfolgender Zerlegung mittels Salzsäure keine Spur von Mercaptan.

IV.

Der Ausfall des Versuches III legte den Gedanken nahe, daß bei Einwirkung von Kohlensäure auf gelöstes Thialdin Schwefelwasserstoff entweiche. Leitet man durch eine 40° warme Lösung von 2 g Thialdin in 10 ccm Alkohol + 1 Liter Wasser einen Strom von Kohlensäuregas, so fällt in einer vorgeschalteten Quecksilbercyanid-Vorlage Mercurisulfid aus, dessen Menge mit

der Dauer der Operation zunimmt. Dieser Versuch zeigt zugleich, warum in den Hauptexperimenten Sulfid dem Mercaptid beigemischt war, und daß die im Gärungsakt entwickelte Kohlensäure einen Teil des Ausgangsmaterials überhaupt zersetzt und so der Reduktion zu Mercaptan entzieht.

A n h a n g.

Die Mercaptanbildung aus Hefe als Vorlesungsversuch.

Unsre phytochemischen Reduktionsversuche¹⁾ haben gezeigt, daß arbeitende Hefe die Aldehydgruppe — CHO, die Nitrogruppe — NO₂, die Nitrosogruppe — NO und die Hydroxylaminogruppe — NH.OH in charakteristischer Weise angreift, im ersten Falle unter Bildung von Alkoholen, in den letztgenannten Fällen unter Erzeugung von Aminen. Es fehlt bei diesen Reduktionen an einem geeigneten Indicator, den Eintritt der Reaktion anders als durch die chemische Aufarbeitung sicher zu erkennen.

Ein günstigeres Objekt nach dieser Richtung stellt die Mercaptanbildung aus Aldehyd dar, die man in mehrfacher Weise in kurzer Zeit einem größeren Kreise demonstrieren kann.

a) Geruchsprobe.

Thialdin, das als ein lösliches Thioacetaldehyd-Derivat Verwendung findet, ist zwar an sich nicht geruchlos, zeigt jedoch keinen Mercaptan-Geruch. Setzt man nun eine Lösung von 1 g Thialdin in 5 ccm Alkohol zu einem in flotter Gärung befindlichen Gemisch von 50 g Zucker in 400 ccm Leitungswasser und 50 g Hefe, so tritt nach einigen Minuten der Geruch nach Äthylmercaptan auf, das bekanntlich nach einer Angabe von E. Fischer und Penzoldt²⁾ noch in einer Menge von $\frac{1}{160\,000\,000}$ mg wahrgenommen werden kann.

b) Objektive Nachweise.

α) Leitet man die Gärungsgase desselben Ansatzes unter eine dünne Schicht von 3-prozentiger Quecksilbercyanidlösung, so beginnt diese sich nach einigen Minuten durch Ausscheidung gelblicher Flocken von Quecksilberäthylmercaptid zu trüben.

β) Hält man in die entweichenden Gase ein Stück Filtrierpapier, das mit einer verdünnten Lösung von Alkaliplumbat + Nitroprussidnatrium getränkt ist, so entsteht neben einem schwarzen Fleck (von Schwefelblei) in den Capillaritätszonen ein breiter violetter Saum.

¹⁾ Bio. Z. 1914.

²⁾ E. Fischer und Penzoldt, A. 239, 131 [1887].

