

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1933, Nr. 8.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

2. August.

219. Hugo Bauer und Karl Burschkies: Zur Kenntnis der Schwefel-Blei-Bindung.

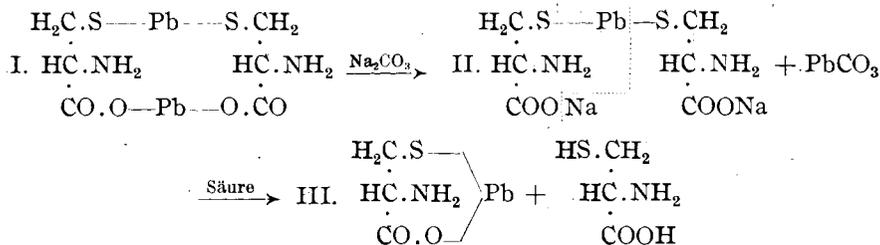
[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 23. Juni 1933.)

Gelegentlich chemotherapeutischer Untersuchungen, die im Georg-Speyer-Hause auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Kollé ausgeführt wurden, handelte es sich darum, Bleiverbindungen in einer Form darzubieten, die das Blei weder in fester Bindung, wie sie die Blei-Kohlenstoff-Verbindungen aufweisen, noch in der ionisierten Form der Bleisalze enthalten sollten. Als eine derartige Bindung schien uns die des Bleis an Schwefel geeignet, wie sie in den Bleimercaptiden vorliegt.

Zu unseren Zwecken benötigten wir unter anderen auch solche Verbindungen, die außer der Bleimercaptogruppe noch andere Substituenten enthielten, die einerseits als löslich-machende, andererseits als „haptophore“ Gruppen dienen konnten: z. B. NH_2 , COOH , SO_3H . Bei der Darstellung derartiger Präparate konnten wir einige interessante Beobachtungen über die Festigkeit der Schwefel-Blei-Bindung machen.

In der aliphatischen Reihe wandten wir uns zunächst der Bleiverbindung des Cysteins zu. Es ist auffallend, daß über diesen Stoff keine Angaben zu finden sind. Wir machten bei der Einwirkung von Bleiacetat auf Cystein eine eigenartige Beobachtung: Zunächst entsteht ein schwer lösliches, farbloses Bleisalz, das durch heiße Natriumcarbonat-Lösung in Bleicarbonat und eine lösliche, bleihaltige Verbindung zerlegt wird. Diese scheidet sich beim Ansäuern aus, ist in Soda wieder löslich und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das ursprüngliche, Bleicarbonat abspaltende Produkt. Die beiden Salze unterscheiden sich also durch die verschiedene Art der Bindung des Bleis.

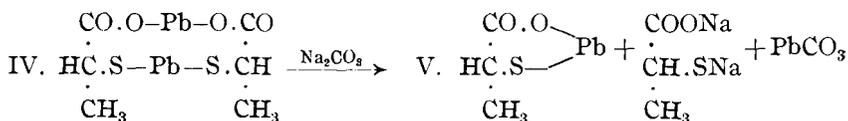
Es liegt nahe, anzunehmen, daß das durch Soda abspaltbare Blei ionogen gebunden ist, das nicht abspaltbare hingegen komplex am Schwefel sitzt. Folgende Gleichungen veranschaulichen den Verlauf der Reaktion:



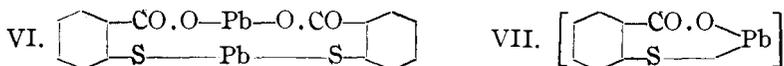
Die zunächst durch Versetzen des Cysteins mit Bleiacetat ausfallende Verbindung hat die Konstitutions-Formel I. Bei Einwirkung von Natriumcarbonat könnte man unter Abspaltung von Bleicarbonat ein Salz der Formel II erwarten. Dieses scheint jedoch eine Spaltung in dem durch Strichelung angedeuteten Sinn zu erleiden, so daß beim Ansäuern Verbindung III neben Cystein erhalten wird. Das abgespaltene Cystein läßt sich nachweisen.

Verbindung III ist in Soda glatt löslich. Das an Schwefel gebundene Blei wird also nicht als Bleicarbonat abgespalten. Schwefelammonium hingegen fällt alles Blei als Sulfid. Wie in Soda, so ist Verbindung III auch in wäßrigem Natriumacetat und Natriumchlorid löslich. Ob diese Löslichkeit auf einer Addition des anorganischen Salzes unter Aufspaltung des bleihaltigen Ringes, oder ob sie auf einer Komplexsalz-Bildung beruht, lassen wir dahingestellt.

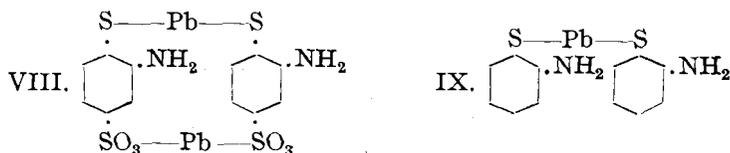
Analog wie Cystein verhält sich Thio-milchsäure gegen Bleiacetat. Zunächst entsteht das schwer lösliche Salz der Formel IV, das durch Natriumcarbonat in das Salz V, Thio-milchsäure und Bleicarbonat zerlegt wird:



Bei den vorgenannten aliphatischen Mercapto-carbonsäuren ist die Bindung des Bleis am Schwefel so fest, daß sie durch Soda auch in der Hitze nicht gelöst wird. Anders verhält sich die Thio-salicylsäure. Das Bleisalz, das durch ihre Umsetzung mit Bleiacetat entsteht, wird durch Soda vollkommen in Bleicarbonat und Thio-salicylsäure zerlegt. In Analogie zu den Beobachtungen in der aliphatischen Reihe kann man annehmen, daß das thio-salicylsäure Blei die Konstitution VI hat, während Form VII sich nicht fassen ließ:

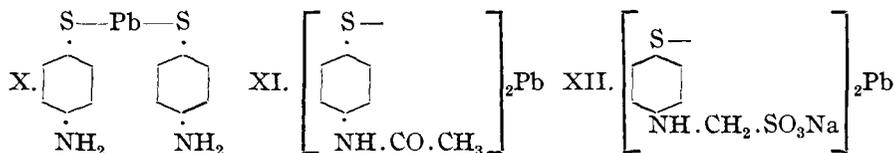


In der aromatischen Reihe ist demnach die Bindung des Bleis an die Mercapto-gruppe lockerer als in der aliphatischen. Jedoch wird die Stärke der Schwefel-Blei-Bindung durch Substituenten beeinflusst. So fanden wir in der 2-Amino-1-mercapto-benzol-4-sulfonsäure eine Verbindung, die eine Mittelstellung zwischen den bisher genannten einnimmt. Diese Sulfonsäure liefert mit Bleiacetat ein Bleisalz von einer Zusammensetzung, die Formel VIII entspricht. Mit Soda-lösung in der Kälte wird dieses Bleisalz in der Weise zerlegt, daß nicht nur das an der Sulfogruppe gebundene, sondern auch der größte Teil des an Schwefel gebundenen Bleis als Carbonat abgespalten wird; ein kleiner Teil des Bleis bleibt an Schwefel gebunden und befindet sich in der soda-alkalischen Lösung, in der es mit Schwefelammonium nachgewiesen werden kann.



Unterschiede in der Stärke der Schwefel-Blei-Bindung ließen sich auch bei den drei Amino-thiophenolen feststellen: 2-Amino-thiophenol liefert mit Bleiacetat ein gelbes Bleisalz IX. Bei dem Versuch, durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid die Aminogruppe zu acetylieren, trat völlige Abspaltung des Metalls als Bleiacetat ein. Ebenso wenig ließ sich eine Substitution der Aminogruppe mit Formaldehyd-Natriumbisulfit ausführen.

Hingegen lieferte das gelbe 4-Amino-thiophenol-blei X mit Essigsäure-anhydrid die tiefbraune Diacetylverbindung XI.



Durch Einwirkung von Formaldehyd-Natriumbisulfit ließ sich eine wasser-lösliche Verbindung herstellen, die man sich nach Formel XII konstituiert denken kann.

3-Amino-thiophenol nimmt eine Mittelstellung ein. Bei der Acetylierung wird das Blei teilweise abgespalten, so daß die Blei-Acetylverbindung sich nicht ganz rein erhalten ließ. Mit Formaldehyd-Natriumbisulfit entsteht keine lösliche Verbindung.

Sodalösung zerlegt alle drei Blei-amino-thiophenole unter Abscheidung von Bleicarbonat.

Beschreibung der Versuche.

Bleisalze des Cysteins.

Bleisalz I: Aus einer Lösung von 10 g Cystein-Chlorhydrat in Alkohol wurde durch Zusatz von 13-n. NH_3 das freie Cystein ausgefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die freie Amino-säure wurde in Stickstoff-Atmosphäre in Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und mit Überschuß von Bleiacetat versetzt. Die gelbe Fällung wurde durchgeschüttelt, nach mehrstdg. Stehen abgesaugt und mit 50° warmem Wasser gut ausgewaschen. Hierbei ging die Farbe des Produkts von gelb in grau über. Nach dem Trocknen wurde ein graues, amorphes Pulver erhalten, das sich bei 215—220° zersetzte.

5.284 mg Sbst.: 2.150 mg CO_2 , 0.83 mg H_2O . — 4.030 mg Sbst.: 0.148 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1290 g Sbst.: 0.1189 g PbSO_4 . — 0.1409 g Sbst.: 0.1298 g PbSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Pb}_2$ (652.6). Ber. C 11.03, H 1.55, N 4.29, Pb 63.50.

Gef. „ 11.09, „ 1.75, „ 4.22, „ 62.98, 62.94.

Bleisalz III: Das Cystein-Bleisalz I wurde mit 2-n. Na_2CO_3 zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand bestand aus Bleicarbonat. Das Filtrat wurde mit Essigsäure neutralisiert, wobei ein farbloses, amorphes Bleisalz (III) ausfiel, das nach dem Auswaschen und Trocknen ein graues Pulver darstellte. Die Brutto-zusammensetzung war die gleiche wie die von Bleisalz I.

4.960 mg Sbst.: 2.040 mg CO_2 , 0.700 mg H_2O . — 0.1696 g Sbst.: 0.1569 g PbSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{NSPb}$ (326.3). Ber. C 11.03, H 1.55, Pb 63.50.

Gef. „ 11.22, „ 1.58, „ 63.21.

Dieses Bleisalz löst sich in der Hitze in Soda-, Natriumacetat- und Natriumchlorid-Lösung auf und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Analyse des aus Sodalösung wieder ausgefallenen Produkts ergab unveränderte Zusammensetzung. Beim Kochen des Bleisalzes I wird, wie es die Reaktionsgleichung verlangt, neben Bleicarbonat auch Cystein abgespalten. Dieses Cystein läßt sich dadurch nachweisen, daß es mit Bleiacetat wieder ein Bleisalz liefert, das die Zusammensetzung des Bleisalzes I besitzt.

Bleisalze der α -Thio-milchsäure.

Bleisalz IV: Im Vakuum frisch destillierte α -Thio-milchsäure wurde in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Bleiacetat-Lösung kräftig durchgeschüttelt. Die entstandene farblose, amorphe Fällung des Bleisalzes wurde mit 50° warmem Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

4.928 mg Sbst.: 2.110 mg CO₂, 0.630 mg H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 0.1457 g PbSO₄. — 0.1300 g Sbst.: 0.1264 g PbSO₄.

C₆H₈O₄S₂Pb₂ (622.60). Ber. C 11.56, H 1.30, Pb 66.56.

Gef. „ 11.67, „ 1.43, „ 66.06, 66.43.

Bleisalz V: Das Bleisalz IV der Thio-milchsäure wurde mit 2-n.Sodalösung zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Rückstand bestand aus Bleicarbonat, das Filtrat lieferte mit verd. Essigsäure einen farblosen, amorphen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein farbloses Pulver darstellte.

4.790 mg Sbst.: 2.085 mg CO₂, 0.600 mg H₂O. — 0.2217 g Sbst.: 0.2144 g PbSO₄.

C₃H₄O₂SPb (311.30). Ber. C 11.56, H 1.30, Pb 66.56.

Gef. „ 11.87, „ 1.40, „ 66.07.

Dieses Bleisalz ist in Soda löslich. Die bei der Darstellung erhaltene essigsäure Mutterlauge enthält Thio-milchsäure, die mit Bleiacetat wieder eine Fällung des Bleisalzes IV liefert.

Thio-salicylsaures Blei (VI).

12.5 g Thio-salicylsäure wurden in 200 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und mit einer Lösung von 52 g Bleiacetat in 100 ccm Eisessig versetzt. Der entstandene weiße, käsige Niederschlag wurde abgesaugt, mit 50-proz. Essigsäure gewaschen und getrocknet. Das Salz ließ sich aus Eisessig umkrystallisieren und wurde in farblosen Krystallen vom Zers.-Pkt. 350° erhalten.

4.643 mg Sbst.: 3.980 mg CO₂, 0.570 mg H₂O. — 0.2069 g Sbst.: 0.1747 g PbSO₄. — 0.2050 g Sbst.: 0.1725 g PbSO₄.

C₇H₄O₂SPb (359.3). Ber. C 23.38, H 1.12, Pb 57.67.

Gef. „ 23.38, „ 1.37, „ 57.69, 57.49.

Sodalösung in der Wärme zersetzt unter Abscheidung von Bleicarbonat. Das Filtrat enthält Thio-salicylsäure und Di-thiosalicylsäure.

Bleisalze der 2-Amino-1-mercapto-benzol-4-sulfonsäure.

Bleisalz VIII: 20.5 g 2-Amino-thiophenol-4-sulfonsäure¹⁾ wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 65 g Bleiacetat in verd. Essigsäure

¹⁾ J. Pollak u. K. Deutscher, Monatsh. Chem. 56, 365 [1930].

in der Siedehitze versetzt. Das ausgefallene Bleisalz wurde nach 2-stdg. Stehen abgesaugt, mit verd. Essigsäure und heißem Wasser mehrmals ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Der Zers.-Pkt. lag über 360°.

4.952 mg Subst.: 3.175 mg CO₂, 0.59 mg H₂O. — 3.360 mg Subst.: 0.097 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1991 g Subst.: 0.1446 g PbSO₄.

C₁₂H₁₀O₆N₂S₄Pb₂ (820.78). Ber. C 17.54, H 1.23, N 3.41, Pb 50.49.
Gef. „ 17.49, „ 1.33, „ 3.31, „ 49.62.

Bleisalz des 2-Amino-thiophenols (IX).

Aus einer wäßrigen Lösung von 2-Amino-thiophenol-Chlorhydrat²⁾ wurde mit Natriumacetat die Base frei gemacht und in Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wurde mit Wasser chlorfrei gewaschen und mit einer wäßrigen Lösung von Bleiacetat im Überchuß durchgeschüttelt. Die Farbe des ausfallenden Bleisalzes war zunächst orange und ging dann in gelb über. Das Salz wurde abgesaugt, mit Äther und Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Es schmolz unt. Zers. bei 185—186°. Beim Versuch, die Substanz aus Essigsäure umzukristallisieren, trat eine teilweise, durch den Geruch sich bemerkbar machende Spaltung ein.

4.959 mg Subst.: 5.685 mg CO₂, 1.18 mg H₂O. — 3.259 mg Subst.: 0.170 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1983 g Subst.: 0.1310 g PbSO₄.

C₁₂H₁₂N₂S₂Pb (455.46). Ber. C 31.62, H 2.66, N 6.15, Pb 45.49.
Gef. „ 31.27, „ 2.66, „ 5.99, „ 45.14.

Bleisalz des 4-Amino-thiophenols (X).

Aus 4-Amino-thiophenol-Chlorhydrat³⁾ wurde, wie vorher beschrieben, eine ätherische Lösung der Base hergestellt und diese mit überschüssiger wäßriger Bleiacetat-Lösung durchgeschüttelt. Es fiel ein gelbes, fein kristallinisches Bleisalz, das wie vorher isoliert wurde. Es schmolz unt. Zers. bei 185°. Beim Umkristallisieren aus verd. Essigsäure trat teilweise Spaltung ein.

5.110 mg Subst.: 5.885 mg CO₂, 1.26 mg H₂O. — 3.378 mg Subst.: 0.185 ccm N (21°, 749 mm). — 0.1996 g Subst.: 0.1333 g PbSO₄. — 0.2128 g Subst.: 0.1426 g PbSO₄.

C₁₂H₁₂N₂S₂Pb (455.46). Ber. C 31.62, H 2.66, N 6.15, Pb 45.49.
Gef. „ 31.41, „ 2.75, „ 6.26, „ 45.63, 45.79.

Acetylierung: 4.5 g 4-Amino-thiophenol-blei wurden in 30 ccm verd. Essigsäure suspendiert und mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid lebhaft durchgerührt. Nach wenigen Minuten war die gelbe Substanz in eine tiefbraune verwandelt. Nach 1 Stde. wurde das Acetylprodukt (XI) abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zers.-Pkt. 330—331°.

5.151 mg Subst.: 6.730 mg CO₂, 1.45 mg H₂O. — 3.277 mg Subst.: 0.147 ccm N (23.5°, 761 mm). — 0.1985 g Subst.: 0.1105 g PbSO₄.

C₁₆H₁₆O₂N₂S₂Pb (539.49). Ber. C 35.59, H 2.99, N 5.19, Pb 38.41.
Gef. „ 35.63, „ 3.15, „ 5.18, „ 38.03.

Formaldehyd-Natriumbisulfit-Verbindung: 4.5 g 4-Amino-thiophenol-blei wurden mit 5.8 g Formaldehyd-Natriumbisulfit

²⁾ M. Claasz, B. 45, 1015, u. zw. S. 1029 [1912].

³⁾ Wurde aus 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid (Th. Wohlfahrt, Journ. prakt. Chem. [2] 66, 551 [1902]) nach dem Verfahren von Claasz (a. a. O.) gewonnen.

in 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Hierbei trat teilweise Lösung ein. Das rotgelbe Filtrat wurde im Vakuum konzentriert. Die Lösung war beständig und enthielt im ccm 0.0082 g Pb, entspr. 2.7% der Gesamtverbindung XII.

3-Amino-thiophenol-blei.

Das Chlorhydrat⁴⁾ wurde, wie beschrieben, in das gelbe Bleisalz übergeführt, das sich bei 174⁰ zersetzt.

4.969 mg Sbst.: 5.690 mg CO₂, 1.38 mg H₂O. — 4.689 mg Sbst.: 5.360 mg CO₂, 1.18 mg H₂O. — 3.320 mg Sbst.: 0.174 ccm N (23⁰, 750 mm). — 0.1950 g Sbst.: 0.1292 g PbSO₄.

C₁₂H₁₂N₂S₂Pb (455.46). Ber. C 31.62, H 2.66, N 6.15, Pb 45.49.
Gef. „ 31.23, 31.18, „ 3.10, 2.82, „ 5.96, „ 45.27.

220. Felix Haurowitz und Herbert Kittel: Magnetisches Verhalten einiger Hämoglobin-Derivate.

[Aus d. Med.-chem. Institut d. Deutschen Univ. u. d. Labor. für analyt. u. anorg. Chem. d. Deutschen Techn. Hochschule in Prag.]

(Eingegangen am 22. Juni 1933.)

Das Verhalten organischer Substanzen im magnetischen Feld entspricht in den bisher untersuchten Fällen den Anschauungen von Langevin bzw. Lewis¹⁾. Nach diesen Anschauungen kommt nur den unpaarigen Elektronen radikalischer Verbindungen infolge ihres Spins ein magnetisches Moment zu; organische Radikale sollen sich daher paramagnetisch verhalten. Dies wurde von Taylor und Lewis²⁾ am radikalischen α -Naphthyl-diphenyl-methyl und von Kenyon und Sugden³⁾ an einem radikalischen Kondensationsprodukt aus β -Phenyl-hydroxylamin und Aceton nachgeprüft und bestätigt. — Dagegen sollen die magnetischen Momente je zweier Elektronen bei Bildung eines kovalenten Elektronen-Paares einander aufheben, so daß normalen kovalenten organischen Verbindungen kein magnetisches Moment zukommt. Infolge deformierender Wirkung des Magnetfeldes auf ihre Elektronen-Bahnen stellen sie sich diamagnetisch ein.

Vor kurzem haben Clar und der eine von uns (Haurowitz⁴⁾) eine diradikalische Porphyrin-Formel aufgestellt. Einer Anregung Prof. G. Hüttigs folgend, haben wir daher das magnetische Verhalten der Porphyrine geprüft und bei dieser Gelegenheit auch Fe-haltige Hämoglobin-Derivate untersucht, um ältere qualitative Messungen des einen von uns⁵⁾ nachzuprüfen und in quantitativer Hinsicht zu ergänzen. Unsere Meßergebnisse zeigt die Tabelle.

⁴⁾ Th. Zincke u. J. Müller, B. **46**, 775 [1913].

¹⁾ Chem. Review **1**, 231 [1924].

²⁾ Proc. Nat. Acad. Science **11**, 456 [1925]; zit. C. **1925**, II 2047.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 170; zit. C. **1932**, I 2296.

⁴⁾ B. **66**, 331 [1933].

⁵⁾ Haurowitz, Ztschr. physiol. Chem. **137**, 69 [1924].