

THEODOR WIELAND und HERMANN KRANTZ

Notiz zur einfachen Darstellung von ^{35}S -Schwefelwasserstoff

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 10. Januar 1958)

Für die in der nachstehenden Mitteilung beschriebene Synthese von ^{35}S -markiertem Phenylisothiocyanat war eine einfache Methode der Darstellung von H_2^{35}S erforderlich. Man erhält seine Salze bisher auf dem etwas unbefriedigenden Weg einer Reduktion des handelsüblichen $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ mit metallischem Na oder K bei Gluthitze¹⁾. Vor wenigen Jahren haben W. GEILMANN und G. BRETSCHNEIDER eine Reduktionsmethode für kleine Mengen von inaktivem Sulfat angegeben²⁾, die darin besteht, daß man die Substanz bei 80–90° mit einer Mischung von Jodwasserstoffsäure, Ameisensäure und Natriumhypophosphit im Stickstoffstrom behandelt und den übergetriebenen Schwefelwasserstoff in einer Laugenvorlage auffängt. Die Ausbeute beträgt für radioaktives Sulfat nach der im Versuchsteil beschriebenen, wenig modifizierten Arbeitsweise mindestens 80 %.

Im Besitze größerer Mengen von K^{35}SH haben wir den vor einiger Zeit in einer kurzen Mitteilung von TH. WIELAND und H. SCHWAHN³⁾ veröffentlichten überraschenden Befund, wonach bei der Reduktion von Disulfiden mit $^{35}\text{SH}^\ominus$ radioaktiver Schwefel in die Molekel des entstehenden Mercaptans eingebaut wird, nochmals einer kritischen Nachuntersuchung unterzogen. Es bestätigte sich, daß die Reduktionsansätze von Dithiodiglykolsäure oder Glutathiondisulfid mit K^{35}SH im Papierpherogramm in der Nähe der entsprechenden Mercaptane Radioaktivität aufwiesen⁴⁾. Führte man jedoch das Mercaptan im gleichen Ansatz durch Reaktion mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in den gelben Dinitrophenylthioäther $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{S}-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ über, so zeigte dieser nach der Papierchromatographie keine Radioaktivität. Ein ^{35}S -Einbau hat also, wie auch beim Glutathiondisulfid bestätigt werden konnte, bei der Reduktion nicht stattgefunden. Der Irrtum bei der damaligen Interpretation der radioaktiven Pherogramme ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die bei der Hydrothiolyse von Disulfiden nach $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} + ^{35}\text{SH}^\ominus \rightarrow \text{R}-\text{S}-^{35}\text{SH} + ^\ominus\text{SR}$ primär entstehenden Alkylhydrogendisulfide stabiler sind, als man bisher angenommen hat, und deshalb die papierelektrophoretische Trennung überstehen, wobei sie etwa gleich rasch wie die entsprechenden Mercaptane als Anionen wandern und so deren Radioaktivität vorgetäuscht haben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reduktion von $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$

Apparatur: Als Reaktionsgefäß dient ein 100-cm-Rundkolben mit zwei Normalschliffen 14,5, einen in der Mitte, den anderen etwas seitlich davon angebracht. Auf dem mittleren Schliff sitzt ein 15–20 cm langer Liebig-Kühler, dessen oberes Ende rechtwinklig abgebogen und zu einer dünnen Olive ausgezogen ist. Daran sitzen hintereinandergeschaltet zwei

1) H. SIMON und G. APEL, Z. Naturforsch. **11b**, 693 [1956].

2) Chem. Labor Betrieb **4**, 200 [1953]. 3) Angew. Chem. **67**, 233 [1955].

4) Diplomarbeit F. JAENICKE, Frankfurt a. M. 1956.

kleine Reagenzgläschen mit seitlichem Saugansatz (das erste mit 3 ccm, das zweite mit 5 ccm Fassungsvermögen), durch die der Gasstrom mit Hilfe zweier Kapillaren geleitet wird. Zur Verbindung dienen durchbohrte Gummistopfen bzw. dünner Gummischlauch, wobei möglichst Glas an Glas stoßen soll.

Darstellung von $KH^{35}S$ -Lösung: Der radioaktive Schwefel wurde in Form von 1 ccm einer wäbr., neutralen Lösung von trägerfreiem $Na_2^{35}SO_4$ mit einer Aktivität von 20 mC geliefert. Durch Zugabe von 5 ccm dest. Wasser wurde eine Stammlösung hergestellt, von der je 1 ccm mit 15–20 mg inaktivem Na_2SO_4 verdünnt wurde.

In den Kolben werden 15–20 mg *Natriumsulfat* durch den seitlichen Ansatz eingewogen. Dazu gibt man mit einer Fortuna-Pipette 1 ccm der radioaktiven Stammlösung. Nun wird am oberen Ende des Rückflußkühlers die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und ein mäßig starker, durch Watte gefilterter Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Man führt dazu in den seitlichen Ansatz ein mit Schliff versehenes Glasrohr von etwa 5 mm lichter Weite ein. Während des Durchsaugens erwärmt man den Kolben etwas im Luftbad. Die Flüssigkeit soll weder kochen noch spritzen. Nach etwa 15 Min. sind der Kolben und der Rückflußkühler innen völlig trocken. Man läßt eben abkühlen und gibt zu dem Na_2SO_4 eine bestimmte Menge des Reduktionsgemisches, welches sich aus 100 ccm *HJ* ($d = 1.7$), 75 ccm 85-proz. *Ameisensäure* und 1 g *Natriumhypophosphit* zusammensetzt, und zwar nimmt man pro 3 mg Na_2SO_4 je 5 ccm dieses Gemisches. Nun läßt man durch das Schliffglasrohr des seitlichen Ansatzes Reinststickstoff, der nochmals mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschen wurde, über die Lösung streichen und spült so die Apparatur $\frac{1}{4}$ Stde. Dann vertauscht man rasch das Glasrohr mit einer Schliffkapillare (etwa 1 mm lichte Weite), die tief in die Lösung eintaucht, und spült nochmals 10 Min. mit schwächerem Stickstoffstrom. Danach reduziert man den Stickstoffstrom auf etwa 2 Blasen pro Sek. und schließt die beiden Saugröhrchen an. Das erste enthält 1 ccm einer Lösung von 0.5 g KOH in 100 ccm Wasser. Es dient zum Auffangen der Säurenebel, die mit dem Stickstoffstrom durch die Apparatur gespült werden. Da der Inhalt des Röhrchens nach einiger Zeit sauer wird, hält er kein H_2S zurück. Im zweiten Röhrchen befinden sich 3 ccm der KOH-Lösung. Hier wird der H_2S absorbiert. Es erübrigt sich, wie durch einen Versuch festgestellt wurde, noch ein drittes Röhrchen dahinterzuschalten. Nun läßt man Wasser in den Kühler ein und erhitzt den Kolben im Wasserbad auf 80–90°. Dabei wird die Lösung allmählich gelb und dann wieder farblos. Man hält etwa $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur, unterbricht dann die Verbindung zwischen Kühler und erstem Röhrchen und stellt den Stickstoffstrom ab. Im zweiten Röhrchen hat man die gebrauchsfertige $KH^{35}S$ -Lösung, die noch überschüss. KOH enthält. Durch Titration mit $n/10$ -Jodlösung wurde die Ausbeute entsprechender inaktiver Ansätze bestimmt. Sie beträgt mindestens 80 %.