3. Ueber einige Schwefelderivate der primären Butylalkohole;

von *N. Grabowsky* und *Alexander Saytzeff*.

Ein eingehendes Studium der isomeren Verbindungen stellt unstreitig den einzig möglichen Weg dar zur Ableitung der Gesetzlichkeiten hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Structur der Körper auf den Gang ihrer Metamorphosen und auf die Aenderung ihrer physikalischen Eigenschaften. Die Wichtigkeit dieses Satzes für die Ausbildung der theoretischen Chemie erkennend, stellten wir uns als Aufgabe, eine möglichst grofse Zahl der Schwefelderivate isomerer Butylalkohole einem vergleichenden Studium zu unterwerfen. Wenn auch die bis jetzt erhaltenen Resultate die gestellte Aufgabe lange nicht lösen, entschliessen wir uns dennoch, dieselben der Oeffentlichkeit zu übergeben, uns das Recht der weiteren Forschung in der angegebenen Richtung vorbehaltend. Wir betrachten vorliegende Arbeit als den ersten Theil der von uns in Angriff genommenen Untersuchungen.

A. Schwefelderivate des normalen Butylalkohols.

Das normale Butylmercaptan wurde durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung des Kaliumhydrosulfids auf das zwischen 127 und 132° siedende Jodür des normalen Butylalkohols erhalten. Nach einer vierstündigen Erwärmung dieser Mischung in einem Kolben am Rückflusskühler wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und so lange der Destillation unterworfen, bis sich die in die Vorlage übergehenden Tropfen nach dem Zusatze von Wasser nicht mehr trübten. Das Destillat wurde mit einer grofsen Quantität Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel abgesondert, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der

fractionirten Destillation unterworfen. Beim Fractioniren wurde derjenige Theil gesammelt, welcher beim Barometerstand 756 MM. bei 17° zwischen 97 und 98° übergang *).

Bei der Analyse dieser Portion wurden Resultate erhalten, die mit der Formel des Butylmercaptans ziemlich gut übereinstimmen, nämlich :

0,1545 Grm. der Substanz gaben 0,2995 CO₂ und 0,1555 H₂O.

In Procenten :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$
C	52,87	53,33
H	11,18	11,11.

Das normale Butylmercaptan stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche einen ziemlich starken knoblauchartigen Geruch besitzt. Der Siedepunkt (ohne Correction) liegt bei 97 bis 98°. Es ist leichter als Wasser, in letzterem unlöslich, mit Aether und Alkohol aber in allen Verhältnissen mischbar. Es löst Natrium leicht auf, wobei Wasserstoff entweicht und ein krystallinisches Mercaptid sich bildet. Salpetersäure wirkt auf das Mercaptan sehr energisch ein. Um das Product letztgenannter Reaction zu studiren wurden ungefähr 3 Grm. mit Salpetersäure behandelt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Salpetersäurelösung des Mercaptans einige Mal mit Wasser verdünnt und bis zum vollständigen Entweichen der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die Lösung des Barytsalzes zuerst auf dem Wasserbade concentrirt, und dann, zum Zwecke der Krystallisation des Barytsalzes, im Exsiccator aufbewahrt. Das Barytsalz krystallisirte in ziemlich grossen

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 5°, die Temperatur beim Destillirgefässe war 25°.

blattartigen Krystallen, welche sogar beim Stehen im Exsiccator wegen Verlust an Krystallwasser sich trübten. Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden die durchsichtigen Krystalle genommen. Erhalten wurden folgende Resultate :

1,9861 Grm. des Salzes verloren an Gewicht bei Erwärmung auf 120° 0,0739 Grm., was 3,72 pC. H₂O entspricht. Der Theorie nach muß das Barytsalz, wenn es die Formel :

besitzt, 4,19 pC. H₂O enthalten.

Hieraus ist zu sehen, dafs, wenn auch die zur Bestimmung des Krystallwassers verbrauchten Krystalle durchsichtig waren, dieselben einen Theil ihres Krystallwassers beim Stehen im Exsiccator schon eingebüßt hatten.

Bei der Analyse des trockenen Salzes wurden folgende Resultate erhalten :

1. 0,3947 Grm. des Salzes gaben 0,2258 SO₄Ba.
2. 0,3115 Grm. des Salzes gaben 0,176 SO₄Ba.

Gefunden		Berechnet nach der Formel
1.	2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Ba}$
33,63	33,22	33,33.

Gegenwärtig beschäftigt sich einer von uns (Grabowsky) mit dem Studium der Eigenschaften der normalen Sulfobutylsäure, sowie ihrer Salze.

Normales Butylsulfid wurde beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Kaliummonosulfids mit dem Jodür des normalen Butylalkohols erhalten. Die Darstellung dieser Schwefelverbindung sowie ihre Ausscheidung geschah in derselben Weise wie beim Mercaptan. Der grösste Theil des rohen, über Chlorcalcium getrockneten Productes ging zwischen 170 und 185° über. Beim Fractioniren dieser Portion wurden die bei 180°*) und bei 182°**) übergehenden Theile

*) Barometerstand 754,4 MM. bei 13,3°; die Temperatur beim Destillirapparate war 36°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0°.

**) Barometerstand 750 MM. bei 13,3°; die Temperatur beim Destillirgefäße war 46°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0°.

besonders gesammelt. Die Analysen letztgenannter Theile ergaben folgende Resultate :

1. 0,146 Grm. bei 180° siedender Substanz gaben 0,3495 CO₂ und 0,1655 H₂O.
2. 0,1655 Grm. bei 182° siedender Substanz gaben 0,3975 CO₂ und 0,185 H₂O.

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} \right\} S$
C	65,29	65,5	65,75
H	12,59	12,42	12,32.

Aus den angeführten analytischen Daten ist zu sehen, daß der bei 182° übergehende Theil reines Butylsulfid darstellt.

Das normale Butylsulfid besitzt den für diese Schwefelverbindungen charakteristischen Geruch. Der Siedepunkt (ohne Correction) liegt bei 182°. Ist in Wasser unlöslich, leichter als letzteres, das spec. Gewicht bei 0° = 0,8523; mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Butylsulfid ist sehr energisch. Die Untersuchung des Products letztgenannter Reaction ist noch nicht beendet.

B. Schwefelderivate des Gährungsbutylalkohols.

Das diesem Butylalkohol entsprechende Mercaptan wurde wie bekannt schon lange vorher von Humann *) dargestellt, während das durch Einwirkung der Salpetersäure entstandene Oxydationsproduct von E. Mylius **) untersucht wurde.

Was das dem Gährungsalkohole entsprechende Butylsulfid anbetrifft, so wurde es von einem von uns zur Zeit der Untersuchung der Einwirkung der Salpetersäure auf die

*) Diese Annalen **95**, 256.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5, 978.

Monoschwefelverbindungen der Alkoholradicale erhalten. Damals wurde gefunden, daß der Siedepunkt dieses Butylsulfids zwischen 176 und 185° liegt, folglich dem Siedepunkte des normalen Butylsulfids ziemlich nahe ist. Da aber bekanntlich die Isomeren im Vergleich mit den normalen Substanzen einen niedrigeren Siedepunkt besitzen, so zwang uns dieser Umstand zur Annahme, daß die fragliche Substanz damals unreines Butylsulfid vorstellte. Um uns von der Richtigkeit dieser Schlusfolgerung zu überzeugen, schritten wir zur Darstellung dieses Butylsulfids, zum Zwecke einer genaueren Bestimmung des Siedepunkts. Zur Darstellung wurde das ganz reine Jodür des Gährungsbutylalkohols verwendet. Die Bereitung sowie die Abscheidung des Butylsulfids geschah in derselben Weise, wie beim normalen Butylsulfid. Der größte Theil des rohen, über Chlorcalcium getrockneten Products ging bei der Destillation zwischen 160 und 175° über. Beim Destilliren letztgenannter Portion wurden die zwischen 160 und 170° und 170 und 175° übergehenden Portionen besonders gesammelt. Diese beiden Destillate wurden besonders fractionirt, wobei aus ersterem eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche beim Barometerstand 743,3 MM. bei 13,3° zwischen 167 und 168° überging *), aus letzterem eine Flüssigkeit, die beim Barometerstand 747 MM. bei 13,3° zwischen 172 und 173° überdestillirte **). Die Analysen beider Portionen ergaben folgende Resultate :

1. 0,15 Grm. der zwischen 167 und 168° übergehenden Substanzen ergaben 0,3575 CO₂ und 0,1685 H₂O.
2. 0,149 Grm. der zwischen 167 und 168° übergehenden Substanzen ergaben 0,3595 CO₂ und 0,1685 H₂O.

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0°, die Temperatur beim Destillirapparate war 30°.

**) Die Temperatur beim Destillirgefäße war 38°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 0°.

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	65,0	65,80	65,75
H	12,48	12,56	12,32.

Aus diesen Analysen ist zu sehen, daß das Butylsulfid aus dem Gährungsalkohole bei 172 bis 173° siedet.

Dieses Butylsulfid unterscheidet sich dem Aeußeren nach nicht vom normalen. Mit Salpetersäure reagirt es sehr energisch. Nachdem ungefähr 5 Grm. des Butylsulfids aus dem Gährungsalkohole mit concentrirter Salpetersäure behandelt worden, wurde die Mischung zuerst auf dem Wasserbade etwas erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde, zum Zweck der vollständigen Entfernung der Salpetersäure, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt und der Aether durch Abdampfen entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche in der Zimmertemperatur wieder zerfloß, aber nicht vollständig. Dieser Umstand zwang uns zur Annahme, daß das erhaltene Product noch nicht ganz rein war. Bei der Reinigung wurde folgendermaßen verfahren. Das Product wurde sorgfältig im Exsiccator getrocknet, dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade geschmolzen und nachdem es in ein dünnes Probirgläschen übergelassen war wieder abgekühlt. Nachdem wurde das Probirgläschen mit der Substanz in ein Becherglas umgestürzt und in dieser Lage bei gewöhnlicher Temperatur so lange im Exsiccator stehen gelassen, bis der geschmolzene Theil abgeflossen war. Die im Probirgläschen gebliebenen Krystalle schmolzen bei 35° und ergaben bei der Analyse folgende Resultate :

1. 0,1593 Grm. der Substanz gaben 0,335 CO₂ und 0,16 H₂O.
2. 0,2967 Grm. der Substanz gaben 0,621 CO₂ und 0,288 H₂O.

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{SO}$
C	57,35	57,08	59,25
H	11,16	10,80	11,11.

Diese Zahlen zeigten, daß das erhaltene Product noch nicht ganz rein war. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle mit Wasser geschüttelt, wobei sie schmolzen und in Form eines Oeles aufschwammen. Dieses Oel wurde vom Wasser abgeschieden, sorgfältig getrocknet und nachdem es in ein Probirgläschen übertragen worden bis zum Erstarren abgekühlt. Das Probirgläschen mit der Substanz wurde in ein Becherglas umgestürzt und in dieser Lage über Schwefelsäure unter eine Glasglocke hingestellt, aus welcher die Luft dann ausgepumpt wurde. Die dabei aus den Krystallen entweichenden Luftblasen begünstigen das vollkommenere Abfließen des flüssigen Theils. Das auf diese Weise gereinigte Product schmolz bei 41° und ergab bei der Analyse folgende Resultate :

0,1835 Grm. der Substanz gaben 0,396 CO₂ und 0,185 H₂O.

In Procenten :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel
		$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{SO}$
C	58,85	59,25
H	11,20	11,11.

Diese analytischen Daten zeigen, daß das nach der zweiten Reinigung erhaltene Product reines Butylsulfoxyd darstellt.

Das Butylsulfoxyd aus dem Gährungsbutylalkohole krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, welche bei 41° schmelzen und bei 30° erstarren. Ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich.

Diese Resultate der Untersuchungen also zeigen, daß das bei den früheren Forschungen erhaltene Butylsulfid nicht

ganz rein war, weshalb auch die Eigenschaften des damals erhaltenen Oxydationsproducts mit denen des jetzt erhaltenen nicht ganz übereinstimmen.

Nachtrag. — Ivanoff (Stud.) hat Versuche über die Darstellung des tertiären Butylsulfids angestellt, doch haben dieselben bis jetzt noch nicht zu den gewünschten Resultaten geführt. Bei der Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung auf das Jodür des tertiären Butylalkohols wurden nur Spuren einer Flüssigkeit mit einem knoblauchartigen Geruch erhalten, während der größte Theil des Jodürs zu Jodwasserstoff und Butylen zersetzt wird. Vielleicht werden bessere Resultate erhalten werden, wenn man zur Reaction anstatt Einfach-Schwefelkalium Schwefelverbindungen irgend anderer Metalle gebrauchen wird, gleich dem, wie es Butlerow bei der Darstellung des tertiären Butylcyanürs that. Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

4. Ueber die Reduction des Succinylchlorids; von *Alexander Saytzeff*.

Die gesättigten zweiatomigen zweibasischen Säuren der fetten Reihe, welche ein Alkoholradical enthalten, sind von jeher Gegenstand vieler und weitläufiger Untersuchungen gewesen; dessen ungeachtet sind die genannten Säuren und ihre nächsten Derivate hinsichtlich der Reduction sehr wenig untersucht worden.

Nachdem Claus*) nachgewiesen hat, daß sich aus Bernsteinsäure unter den von Church**) angegebenen Bedingungen

*) Diese Annalen **141**, 49.

) Diese Annalen **130, 53.