

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan,

mitgetheilt von *Alexander Saytzeff*.

(Eingelaufen den 1. November 1874.)

5. *Eigenschaften der normalen Sulfobutylsäure*  
und ihrer Salze;

von *N. Grabowsky*.

Die normale Sulfobutylsäure wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf normales Butylmercaptan erhalten. In eine kleine mit einer Vorlage versehene Retorte wurde Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht eingegossen und zu dieser tropfenweise das Mercaptan hinzugesetzt. Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde der Inhalt der Retorte und der Vorlage in eine Schale gegossen, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure eingedampft. Um die Sulfobutylsäure rein zu erhalten, wurde der Rückstand mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das erhaltene Barytsalz mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gewaschen und endlich, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, durch Schwefelsäure zersetzt. Der Ueberschufs an Schwefelsäure wurde durch Bleicarbonat und das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Diese Operation wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Producte der Oxydation von Butylsulfid und Butylbisulfid, welche unter den Producten der Reaction vorhanden sein konnten, zu entfernen. Die erhaltene Lösung der Sulfobutylsäure wurde sodann in einem Wasserbade eingedampft und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet.

Die reine normale Sulfobutylsäure  $\{CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3OH\}$  ist eine dicke syrupartige Flüssigkeit, in welcher selbst nach langem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zu bemerken war. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether dagegen bedeutend schwieriger; aus einer Wasserlösung wird sie von diesem nur in sehr geringen Quantitäten extrahirt. Mit kohlen-sauren Salzen und mit Hydroxyden bildet sie sehr leicht Salze. Folgende Salze wurden von mir dargestellt und näher untersucht.

Das Natronsalz der Sulfobutylsäure  $\{C_4H_9SO_3Na\}$  krystallisirt in tafelförmigen Krystallen, enthält kein Krystallwasser und ist in Wasser und siedendem Alkohol leicht löslich. Die Löslichkeit in letzterem gestattet eine Beimischung von kohlen-saurem Natron auf eine leichte Weise zu entfernen. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

0,1095 Grm. des Salzes gaben 0,0485  $SO_3Na_2$ , was 14,28 pC. Na entspricht; der Theorie nach müßten 14,37 pC. Na erhalten werden.

Das Barytsalz der Sulfobutylsäure  $\{(C_4H_9SO_3)_2Ba + H_2O\}$ , welches wir schon früher beschrieben haben \*), erscheint in ziemlich großen blattartigen Krystallen, die beim Stehen in trockener Luft das Krystallwasser leicht verlieren, wobei jedoch die Form unverändert bleibt.

Das Kalksalz der Sulfobutylsäure  $\{(C_4H_9SO_3)_2Ca + 2H_2O\}$  krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten verwachsen. Die aus einer wässrigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle kriechen an den Wänden des Gefäßes hinauf und fangen an das Krystallwasser zu verlieren und sich zu trüben. bevor sich alles Salz aus der Lösung ausgeschieden hat. Dieser Umstand erlaubte mir nicht, zur Be-

\*) N. Grabowsky und A. Saytzeff, diese Annalen 171, 253.

stimmung des Krystallwassers unverwitterte Krystalle anzuwenden, weshalb ich auch weniger Wasser, als es die Theorie verlangt, erhielt :

1,0728 Grm. des Salzes erlitten beim Stehen über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0,0923, was 3,6 pC.  $H_2O$  entspricht. Der Theorie nach ist in dem Kalksalz mit 2  $H_2O$  10,28 pC. Wasser enthalten.

Die Analyse des trockenen Salzes gab folgende Resultate :  
0,44 Grm. der Substanz gaben 0,1916  $SO_4Ca$ , was 12,8 pC. Ca entspricht; der Theorie nach sollten 12,73 pC. Ca erhalten werden.

*Das Bleisalz der Sulfobutylsäure (neutrales)*  $\{(C_4H_9SO_3)_2Pb\}$  wurde durch Einwirkung des Bleicarbonats auf die Lösung der Sulfobutylsäure in Wasser erhalten. Dieses Salz krystallisiert in Form von Blättchen, die von kleinen, radial an einander gereihten Nadeln gebildet waren. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser; denn sie erleiden beim Trocknen bei  $100^\circ$  keinen Gewichtsverlust und die Resultate der Analyse sprechen dafür.

0,2169 Grm. des Salzes gaben 0,1362  $SO_4Pb$ , was 42,99 pC. Pb entspricht; der Theorie nach ist in dem Bleisalz 43,03 pC. Pb enthalten

*Das Bleisalz der Sulfobutylsäure (basisches)*  $\{(C_4H_9SO_3)_2Pb + 2Pb(OH)_2\}$  wurde durch Erhitzen einer Lösung der Sulfobutylsäure in Wasser mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat erhalten. Aus einer auf dem Wasserbade eingedampften Lösung scheidet sich dieses Salz in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers aus, das ziemlich schwer in Wasser löslich ist. Beim Trocknen des Salzes bei  $100^\circ$  wurde kein Gewichtsverlust beobachtet. Die Analyse des auf diese Weise getrockneten Salzes ergab folgende Resultate :

0,6045 Grm. der Substanz gaben 0,5675  $SO_4Pb$ , was 64,13 pC. Pb entspricht; der Theorie nach enthält das Bleisalz mit der Formel  $\{(C_4H_9SO_3)_2Pb + 2Pb(OH)_2\}$  64,48 pC. Pb.

Wenn dem von mir bereiteten Salze die obige Formel zukommt, so dürfte ich erwarten, daß es beim Erhitzen über  $100^{\circ}$   $2 \text{ H}_2\text{O}$  verlieren würde. Wie die folgende Bestimmung zeigt, war meine Vermuthung richtig.

3,3348 Grm. der Substanz verloren bei  $180^{\circ}$  an Gewicht 0,1345, was 4,03 pC  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht; der Theorie nach sollte 3,73 pC  $\text{H}_2\text{O}$  verloren gehen.

Das Kupfersalz der Sulfobutylsäure  $\{(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Cu} + 5 \text{ H}_2\text{O}\}$  krystallisirt in kugeligen Aggregaten von blauer Farbe, die beim Verwittern bleichen. Das Salz ist leicht in Alkohol und Wasser löslich. Während der Ausscheidung des Salzes aus der Lösung findet dieselbe Erscheinung statt wie bei dem Kalksalze, aus welcher Ursache es mir auch nicht gelang, den Gehalt an Krystallwasser in unverwitterten Krystallen zu bestimmen.

4,4296 Grm. verloren an Gewicht beim Trocknen über Schwefelsäure 0,4415, was 9,96 pC.  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht; der Theorie nach muß, nachdem die Substanz von der Formel  $\{(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Cu} + 5 \text{ H}_2\text{O}\}$   $3 \text{ H}_2\text{O}$  verloren hat, 12,8 pC.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden.

In Betracht dieser Thatsachen, wie auch der Eigenschaften des Kupfersalzes, leicht zu verwittern, schien mir der Schluss erlaubt zu sein, daß mein Salz, analog dem Kupfersalze der Sulfoäthylsäure,  $5 \text{ H}_2\text{O}$  enthält, von denen drei leicht, die beiden anderen erst beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  entweichen. Diefs wird durch folgende Bestimmungen bestätigt :

1. 3,3493 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes erlitten beim Erhitzen bis auf  $100^{\circ}$  keinen Gewichtsverlust; beim Erhitzen bis auf  $125^{\circ}$  verloren sie 0,3104 Grm.
2. 0,4272 Grm. des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,0905 CuO.
3. 0,6773 Grm. des bei  $125^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,1543 CuO.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet	
		$(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Cu} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ bei $100^{\circ}$ getrocknet	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Cu}$ bei $125^{\circ}$ getrocknet
$2 \text{ H}_2\text{O}$	9,26	9,64	—
Cu	16,91	16,97	—
Cu	18,19	—	18,78.

Das Silbersalz der Sulfobutylsäure  $\{C_4H_9SO_2Ag\}$  krystallisirt in farblosen, gegen die Einwirkung des Lichts ziemlich beständigen und in Wasser leicht löslichen Blättchen. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate :

0,5882 Grm. des Salzes gaben 0,2603 Silber, was 44,25 pC. Ag entspricht; der Theorie nach mußten 44,08 pC. Ag erhalten werden.

## 6. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das normale Butylsulfid ;

von *Demselben*.

Es ist bekannt, daß Alexander Saytzeff \*) hinsichtlich des Verhaltens einiger organischen Schwefelverbindungen zu Salpetersäure folgende Gesetzmäßigkeit bemerkt hat : *Verbindungen, welche den zweiatomigen Schwefel mit einem hydrogenisirten Atom Kohlenstoff verbunden enthalten, sind im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden und auf diese Weise, ohne Zersplitterung des Moleculs, in Verbindungen des vier- oder sechsatomigen Schwefels überzugehen ; im Gegentheil, für Verbindungen, in denen der zweiatomige Schwefel mit dem oxydirten Atom Kohlenstoff verbunden ist, ist eine solche Metamorphose nicht möglich.*

Sodann geht aus den Untersuchungen von v. Oefele \*\*) und Alexander Saytzeff \*\*\*) hervor, daß die Thioäther auf verschiedene Weise sich zu Salpetersäure verhalten. Das Methylsulfid und das Aethylsulfid verbinden sich wie mit *einem*

\*) Zeitschrift für Chemie 1870, 108.

\*\*) Diese Annalen 137, 370 und 138, 86

\*\*) Daselbst 139, 354 und 144, 148.