ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CIX. Bandes erstes Heft.

Verhalten der Chloride des Schwefels gegen Amylalkohol;

von *L. Carius* und *E. Fries*.

In einer früheren Abhandlung*) hat der Eine von uns die Resultate mitgetheilt, welche sich ihm bei der Prüfung des Verhaltens der Chlorverbindungen des Schwefels gegen Salze, Säurehydrate und Aethylalkohol ergaben. Allen Erfahrungen zufolge kann man annehmen, daß die übrigen Alkohole, und besonders die dem Aethylalkohol homologen, ein ganz analoges Verhalten zeigen werden. Es waren indessen besonders zwei Gründe, welche uns veranlafsten, das Verhalten der Chlorverbindungen des Schwefels gegen andere Alkohole zu untersuchen. Zunächst hofften wir, die Aether der schwefligen Säure darstellen zu können, von denen bis jetzt nur die Aethylverbindung gekannt war. Ausserdem war es wünschenswerth, um mit gröfserer Bestimmtheit über die Art der Reaction entscheiden zu können, zwei Producte derselben, das Chlorthionyl und das Mercaptan, welche bei der

*) *L. Carius*, über die Chloride des Schwefels; diese *Annalen* **CVI**, 291.

Einwirkung der Chlorschwefel auf Aethylalkohol nur in kleiner Menge erhalten wurden, mit vollständiger Sicherheit nachweisen zu können.

Wir wählten zunächst den Amylalkohol zu unsern Versuchen, welcher zu diesem Zwecke aus käuflichem Kartoffelfuselöl dargestellt, im vollkommen reinen und trockenen Zustande verwandt wurde.

1) *Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Amylalkohol.* Durch die in oben citirter Abhandlung mitgetheilten Versuche wurde es außer Zweifel gestellt, daß der braune Chlorschwefel keine einfache chemische Verbindung sei, und es wurde ferner wahrscheinlich gemacht, daß er ein Gemenge des im reinen Zustande noch unbekannten, der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefels, $\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, mit dem sogenannten Halbchlorschwefel, $\text{Cl}_2\text{S}_2\text{S}_2$, sei. Der Versuch lehrte uns, daß das Verhalten des Amylalkohols zu braunem Chlorschwefel dem des Aethylalkohols vollkommen analog ist, und damit also eine weitere Stütze für die gemachte Annahme gewonnen wird.

Die Ausführung der Versuche geschah ganz in derselben schon früher beschriebenen Weise und mit Hülfe desselben Apparates*). Die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Amylalkohol ist nahezu eben so heftig, wie die auf Aethylalkohol; es entwickeln sich auch hier Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure, und man muß daher während der Mischung sorgfältig abkühlen, und für Condensation und Zurückfließen des Verflüchtigten sorgen. Wir wandten ein Verhältniß von 90 Theilen Amylalkohol auf 200 Theile braunen, bei niedriger Temperatur mit Chlor gesättigten Chlorschwefel an.

*) Diese Annalen CVI, 311.

Nach beendigter Mischung war eine klare gelbe Flüssigkeit entstanden, die durch allmähliges Erwärmen, wobei die Temperatur bis 101° C. stieg, fast vollständig von dem noch absorbirten Chlorwasserstoff- und schwefligsauren Gase befreit wurde. Durch Destillation wurde der Rückstand in zwei Theile getrennt. Der erste bis 110° überdestillirte Theil bestand fast ganz aus Chloramyl, enthielt aber außerdem noch etwas Halbchlorschwefel, und gab mit Wasser geschüttelt sofort und in der Kälte eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure. Da bekanntlich die Chlorschwefel die Entwicklung von schwefliger Säure bei Zersetzung mit kaltem Wasser fast gar nicht geben, so schlossen wir daraus auf einen Gehalt der Flüssigkeit an Chlorthionyl, und versuchten durch wiederholte Destillation diese Substanz abzuscheiden; wir erhielten indessen nur eine kleine Menge noch gelb gefärbter Flüssigkeit, die beim Schütteln mit kaltem Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel und Chloramyl eine Lösung von Chlorwasserstoff und etwas unterschwefliger Säure gab, und also neben dem etwa vorhandenen Chlorthionyl noch Chloramyl und Halbchlorschwefel enthielt.

Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser, Trocknen und Destilliren erhielten wir aus dem unter 110° überdestillirten Theil des Destillates im Ganzen etwa 100 Theile reines Chloramyl, während die theoretische Menge etwa 110 Theile beträgt. Die Reinheit dieses Chloramyls wurde außer durch den Siedepunkt auch noch durch eine Analyse bestätigt, deren Resultate folgende sind.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd ergab :	
Angewandt 0,1904	Erhaltene Kohlensäure 0,3922
	Wasser 0,1778.

Die Chlorbestimmung ergab :

Angewandt 0,3210	Erhaltenes Chlorsilber 0,4256
	„ met. Silber 0,0072.
	Gefunden Berechnet
Kohlenstoff	56,15 56,34
Wasserstoff	10,37 10,33
Chlor	33,51 33,33
	<hr/>
	100,03 100,00.

Da man bei dieser Reaction, wie das Mitgetheilte zeigt, mit grosser Leichtigkeit nahezu die theoretische Menge vollkommen reinen Chloramyls erhält, so giebt dieselbe ohne Zweifel die zweckmässigste Darstellungsweise für das Chloramyl. In Bezug darauf ist nur noch zu erwähnen, dass man einen Ueberschuss an Amylalkohol bei der Mischung mit braunem Chlorschwefel zu vermeiden hat.

Da wir durch diesen Versuch in den Besitz einer sehr grossen Menge vollkommen reinen Chloramyls kamen, so war es interessant, die schon von H. Kopp ausgeführte Bestimmung des Siedepunktes zu wiederholen. Die Resultate unter Benutzung der von H. Kopp vorgeschlagenen Correctionen sind folgende.

Beobachteter Siedepunkt : im Dampf 100°,3
(i. d. Flüssigkeit 100°,0 bis 100°,6).

Barometerstand 0^m,7542. $N (T - t) ^*) = 0°,4$.

Daher ist der corrigirte Siedepunkt im Dampf beobachtet 100°,9 C., derselbe wie ihn H. Kopp fand.

Der zweite Theil des ersten Destillates, welcher unter Zurücklassung von etwas gelbem Schwefel (ohne Schwärzung) bis 150° C. überdestillirt war, erwies sich als reiner Halbchlorschwefel.

Demnach deuten die Resultate dieses Versuches, wie die früher mitgetheilten, darauf hin, dass der braune Chlor-

*) H. Kopp. Diese Annalen XCIV, 263.

schwefel als eine aus den beiden Chloriden gemengte Substanz zu betrachten sei. Machen wir diese Annahme, so ist die Reaction, abgesehen von dem Halbchlorschwefel und dem etwa auftretenden Chlorthionyl, analog der des Aethylalkohols durch folgende Gleichung wiedergegeben :

2) *Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Amylalkohol.* Durch die früher mit Aethylalkohol sowie auch mit benzoësauren und essigsauren Salzen und besonders mit Benzoësäurehydrat ausgeführten Versuche hatte sich gezeigt, dafs in allen diesen Fällen, sobald der Halbchlorschwefel nicht im Ueberschuß angewandt wurde, schwefelhaltige organische Verbindungen entstehen. Darauf und besonders auch auf das zu gleicher Zeit nachgewiesene Verhalten des Chlorthionyls gegen Phosphorsupersulfid wurde die Annahme gestützt, der Halbchlorschwefel sei eine dem Phosphorsulfochlorid analog constituirte Verbindung *). In der That lassen sich unter Voraussetzung einer derartigen Constitution für den Halbchlorschwefel alle bekannten Reactionen desselben am ungezwungensten erklären, und die von uns mit Amylalkohol angestellten Versuche führen zu demselben Resultate.

Beim allmäligen Mischen von Amylalkohol und Halbchlorschwefel zeigen sich im Allgemeinen dieselben Erscheinungen, wie sie in der erwähnten Abhandlung schon bezüglich des Aethylalkohols mitgetheilt wurden; nur ist die Reaction weit weniger heftig, und man hat nicht einmal nöthig abzukühlen. Wie der Aethylalkohol so mischt sich auch der Amylalkohol in einer gewissen Menge mit Halbchlorschwefel zu einer klaren gelben Lösung, die erst beim Erwärmen Schwefel

*) Diese Annalen CVI, 332.

abscheidet; nur ist die Menge des so gelösten Alkohols hier verhältnißmäßig viel geringer. Setzt man nicht mehr Alkohol zu, als dem Verhältniß von 1 Mol. Alkohol auf 1 Mol. des Chlorides entspricht, und digerirt so lange, bis keine Entwicklung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure mehr stattfindet, wozu zuletzt eine Temperatur von etwa 110° C. erfordert wird, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit und darunter ausgeschiedenen halbflüssigen Schwefel. Destillirt man die gelbe Flüssigkeit sofort, so erhält man Chloramyl; der Siedepunkt steigt alsdann sehr rasch bis 240° und darüber, wobei der Rückstand fast ganz unter Entwicklung schwefelhaltiger Producte von widerlichem Geruch, sowie unter Entwicklung von viel schwefliger Säure verkohlt. Setzt man dagegen die gelbe Flüssigkeit längere Zeit einer niederen Temperatur aus, so krystallisirt Schwefel aus, und die davon abgegossene Flüssigkeit läßt sich nun einem viel größeren Theile nach unzer setzt destilliren. Bei dieser Destillation geht wieder unter 110° das Chloramyl mit schwach gelber Farbe über. Wir vermutheten in diesem ersten Destillat einen Gehalt an Chlorthionyl zu finden, es gelang uns aber nicht, eine bestimmte Reaction darauf zu erhalten; die Flüssigkeit bestand nur aus Chloramyl, gefärbt durch etwas mit übergegangene, Chlor und Schwefel enthaltende Substanz.

Bei weiterer Destillation der noch rückständigen Flüssigkeit destillirt unter 160° nur sehr wenig gelbe Flüssigkeit. Wir fingen daher das von 160° bis etwa 230° Destillirende für sich auf; der Rückstand verkohlt dann bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung derselben stinkenden Flüssigkeit und der schwefligen Säure, wie vorhin bemerkt.

Das gelbe Destillat ist chlorhaltig, und giebt beim Schütteln mit Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel und Amylalkohol eine

Lösung von Chlorwasserstoff und unterschwefliger Säure *), dagegen nicht, wie wir erwarteten, schwefligsaures Amyl, welche Aetherart sich erst bildet, wenn man den Halbschwefel mit einem grossen Ueberschufs von Amylalkohol mengt. Diefs Verhalten ist also ebenfalls dem des Aethylalkohols analog. Mischt man den Halbschwefel direct mit überschüssigem Amylalkohol, so wird nach langer Digestion, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, die Flüssigkeit fast farblos. Auch hier darf aber nicht direct destillirt werden, da sonst fast gar kein schwefligsaures Amyl unzersetzt destillirt. Man läßt daher die Flüssigkeit in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe lange Zeit bei einer niederen Temperatur stehen, gießt vom abgesetzten schmutzig braunen Schwefel ab und unterwirft der Destillation. Es destillirt zuerst Chloramyl, dann der überschüssige Amylalkohol, worauf der Siedepunkt des Rückstandes rasch steigt. Schon bei 150° beginnt der Rückstand sich zu bräunen, und man ist genöthigt, die Destillation in einem Strome von sorgfältig getrocknetem Wasserstoffgas vorzunehmen, da sonst fast alles schweflige saure Amyl zersetzt wird.

Das so über 200° erhaltene Destillat enthält das schweflige saure Amyl, gemengt aber mit viel Amylalkohol, der durch die Zersetzung bei der Destillation entstanden ist; diese Flüssigkeit muß vor Zutritt der Luft bewahrt rasch mit sehr verdünnter Lösung von kohlen saurem Natron und dann mit viel Wasser gewaschen werden, um den Amylalkohol und die schweflige Säure zu entfernen. Darauf trocknet man sie am besten im luftverdünnten Raum über Aetzkalk und Schwefelsäure. Sollte die Flüssigkeit sich wieder braun gefärbt

*) Diese Flüssigkeit enthält, wie spätere Versuche gezeigt haben, ein eigenthümliches Chlorid, mit dessen Untersuchung ich zur Zeit noch beschäftigt bin.

haben, was durch den Zutritt der Luft bewirkt wird und durch Feuchtigkeit, selbst durch eine zähflüssige Chlorcalciumlösung beschleunigt wird, so ist eine nochmalige Destillation nöthig, welche im Strome von Wasserstoffgas bei 220 bis 250° C. erfolgt. Dabei bleibt aber wieder ein kohligter Rückstand im Destillationsgefäß, und das Destillat enthält etwas Amylalkohol und schweflige Säure. Man erhält den Aether endlich rein, wenn dieses Product mehrere Tage über Aetzkalk und Schwefelsäure in den luftverdünnten Raum gestellt wird; die Ausbeute ist aber stets eine sehr geringe.

Die nachstehenden Analysen sind mit einer so dargestellten und gereinigten Substanz ausgeführt.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und eingeschaltetem Bleisuperoxydrohr gab folgende Resultate :

	Vers. 1 *)	Vers. 2	Vers. 3
Angewandt	0,2659	0,1817	0,1839
Erhaltene Kohlensäure	0,5205	0,3607	0,3664
Erhaltenes Wasser	0,2374	0,1652	0,1663

Die Bestimmung des Schwefels durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron ergab :

	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3
Angewandt	0,2156	0,1887	0,3025
Erhaltener schwefelsaurer Baryt . .	0,2250	0,1990	0,3150

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

*) Die Röhre war unmittelbar vor Beendigung des Versuches am hinteren Ende zusammengefallen.

	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Berechnet nach der Formel S_2O_2 $\text{O}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2$
Kohlenstoff	53,39	54,14	54,33	54,05
Wasserstoff	9,91	10,10	10,04	9,91
Schwefel	14,33	14,48	14,30	14,41
Sauerstoff				22,44
				100,00

Das so dargestellte schweflige saure Amyl ist eine farblose, ölarartig dickflüssige Substanz von einem an Amylalkohol und zugleich an schweflige saures Aethyl erinnernden Geruch. An feuchter Luft entwickelt sie schweflige Säure und färbt sich dabei durch alle Abstufungen von Hellroth bis Dunkelbraun; in einer so zersetzten Flüssigkeit lassen sich nicht unbedeutende Mengen Schwefelsäure nachweisen. Beim Schütteln mit Wasser, besonders in der Wärme, entsteht nur wenig schweflige Säure, der Aether wird aber in Amylalkohol und amylschweflige Säure zerlegt. Dieselben Producte bilden sich bei der sehr rasch erfolgenden Zersetzung durch Alkalien, nur fehlt die schweflige Säure dabei fast ganz.

Beim Erwärmen bis 150° C. erleidet der Aether im ganz reinen Zustande keine Veränderung; bei höherer Temperatur bräunt er sich, entwickelt schweflige Säure und etwas Amylalkohol; bei 200° kommt die Flüssigkeit ins Sieden und destillirt unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes bis über 250°, unter fast völliger Zerlegung in Amylalkohol und schweflige Säure. Im Strome eines indifferenten Gases dagegen destillirt die ganz reine Flüssigkeit bei einer Temperatur von 230 bis 250° C. zum größten Theil unverändert.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ist hiernach natürlich nicht möglich; indessen beweisen die Entstehungsweise und das chemische Verhalten dieser Substanz vollkommen ihre Identität mit der dem schweflige sauren Aethyl homologen Verbindung : $\text{O}_4\frac{\text{S}_2\text{O}_2}{(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2}$.

Bezüglich der Producte der Reaction, durch welche das schwefligsaure Amyl entsteht, haben wir noch beizufügen, daß der durch fractionirte Destillation zwischen 110 bis 150° erhaltene Antheil nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge einen deutlichen Geruch nach Amyl-Mercaptan zeigt, und mit Quecksilberoxyd behandelt eine in heißem absolutem Alkohol lösliche Verbindung giebt, die beim Erkalten dieser Lösung in kleinen glänzenden schmelzbaren Krystallen niederfällt.

Auch die Einwirkung des Halbachlorschwefels auf Amylalkohol läßt sich also nach derselben Gleichung veranschaulichen, wie sie früher für die Entstehung des schwefligsauren Aethyls gegeben wurde.

Heidelberg, den 8. September 1858.

Untersuchungen über die Aminsäuren; von A. Cahours*).

Bei der Vergleichung des Glycocolls mit der von der Benzoësäure sich ableitenden Aminsäure fiel mir die Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Körper auf. Gerade so wie das Glycocoll vereinigt sich auch die Benzaminsäure sowohl mit Basen als mit Säuren zu bestimmten und gut krystallisirenden Verbindungen, wie dieß Gerland so gut beobachtet hat, welchem man die Entdeckung dieser interessanten Substanzen verdankt. Auch zeigen diese Verbindungen meistens

*) Ann. ch. phys. [3] LIII, 322. Einige Resultate dieser Untersuchungen wurden nach vorgängigen Anzeigen schon in diesen Annalen CIII, 87 und CVII, 147 kurz mitgetheilt.