

handeln von $(C_6H_5)_2CCl_2$ und C_6H_5Br mit Natrium, sowie durch Durchleiten von Benzophenon mit Benzol durch glühende Röhren, jedoch vergeblich. Die von Kekulé und Franchimont in Aussicht gestellte Synthese dieses Körpers aus Benzophenonchlorid und Quecksilberdiphenyl wird über meine Vermuthung entscheiden. Die erwähnten Herren werden auch jedenfalls den Kohlenwasserstoff aus benzoesaurem Kalk weiter untersuchen und ich begnüge mich damit, gezeigt zu haben, wie man ihn in grösserer Menge gewinnen kann.

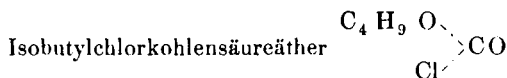
Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

262. E. Mylius: Ueber Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Die Leichtigkeit, mit welcher der Isobutylalkohol jetzt auf dem Wege des Handels zu erhalten ist, reizte mich, durch Darstellung derjenigen Derivate desselben, welche sich von der Kohlensäure und Sulfokohlensäure ableiten, zur Vervollständigung der Geschichte dieses Alkohols beizutragen.

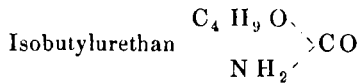
Die für diesen Zweck einzuschlagenden Wege schliessen sich, was die demnächst zu beschreibenden Körper betrifft, so eng an die in der Aethylreihe befolgten Methoden an, dass es hier genügen wird, mit Umgehung aller Einzelheiten der Darstellungsweise, letztere nur im Allgemeinen zu berühren. Ich werde mich daher auf die Aufzählung und kurze Beschreibung der gewonnenen Produkte beschränken.



Chlorkohlenoxyd wird durch Isobutylalkohol mit grosser Begierde absorbirt, es entwickeln sich Ströme von Salzsäure und man erhält nach vollständiger Sättigung des Alkohols in geeigneten Apparaten eine Flüssigkeit, welche, mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet, in jeder Weise dem Aethylchlorkohlensäureäther ähnlich ist. Den so gewonnenen Butylchlorkohlensäureäther einer weitem Reinigung durch fractionirte Destillation zu unterwerfen, geht nicht an, da derselbe sich bei der Destillation, welche bei 130 bis 140° erfolgt, grossentheils zersetzt. Die Reinheit des Präparates möchte aber trotzdem in den meisten Fällen allen Anforderungen genügen, wie eine quantitative Bestimmung des durch alkoholisches Ammoniak daraus abgespaltenen Chlors erwies:

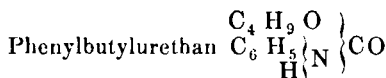
Theorie.	Versuch.
26,00 Cl	25,24 Cl

Mit Wasser zersetzt sich der Aether unter Bildung von Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher bei seiner Darstellung auf schnelles Trocknen nach dem Waschen mit Wasser Bedacht genommen werden muss. Ammoniak und Amine zersetzen ihn eben so leicht wie den analogen Aethyläther. Von den hierbei entstehenden carbaminsauren Aethern wurden folgende dargestellt:



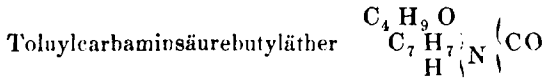
Humann, welcher diesen Aether durch Einwirkung von Chlorcyan auf Butylalkohol erhielt (An. Chem. Phys. 94, 340), giebt als Siedetemperatur 220°C an, während mein Präparat, von welchem etwa 150,0 Grm. zu Gebote standen, bei $206^\circ - 207^\circ$ siedete und einen bei 55° liegenden Schmelzpunkt besass. Die Reinheit der Substanz, an welcher die Beobachtungen gemacht wurden, ergab sich aus den Zahlen einer Verbrennung, welche, wie alle folgenden, mittelst warm in die Röhre gefüllten Kupferoxyds ausgeführt wurde, daher das sonst unvermeidliche Plus an Wasserstoff wegfällt.

Theorie.		Versuch.
$\text{C}_5 = 60$	51,29	51,14 C
$\text{H}_{11} = 11$	9,39	9,32 H
$\text{N} = 14$	11,97	—
$\text{O}_2 = 32$	27,34	—
<hr/>		
	117	100,00



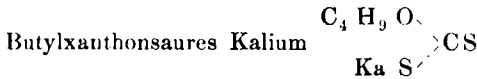
Erhalten durch Vermischen von ätherischen Lösungen des Chlorkohlensäureäthers und Anilin stellt dieser Aether zarte weisse Crystallnadeln dar, welche bei 80° schmelzen und unter geringfügiger Spaltung in Phenylcyanat und Butylalkohol bei 216° sieden. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Analyse lieferte er folgende Zahlen:

Theorie.		Versuch.
$\text{C}_{11} = 132$	68,39	68,14 C
$\text{H}_{15} = 15$	7,77	7,75 H
$\text{N} = 14$	7,25	—
$\text{O}_2 = 32$	16,59	—
<hr/>		
	119	100,00



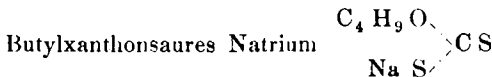
Derselbe wurde aus flüssigem, bei 198° siedendem Toluidin erhalten. Er erscheint als ölige Flüssigkeit, welche bei 275—280° unter theilweiser Spaltung in Tolylecyanat und Butylalkohol siedet und bei - 10° noch nicht fest wird. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung gab eine mit der Theorie gut stimmende Zahl:

Theorie.	Versuch.
6,76 N	7,07 N



Kaliumhydrat löst sich in heissem Butylalkohol zu einer syrupdicken Flüssigkeit, welche auf Hinzufügung von Schwefelkohlenstoff zu einem Brei von Crystallen der oben genannten Verbindung erstarrt. Während des Zusatzes von Schwefelkohlenstoff hat man für gute Abkühlung zu sorgen, da in dem Augenblicke, in welchem die Temperatur den Siedepunkt des Butylalkohols erreicht, gelbe Tropfen von Kohlenstoffkalium abgeschieden werden. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt erscheint das Salz in gelblichweissen Nadeln, welche trocken eine bedeutende Temperatur ohne Zersetzung ertragen. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Verbindung in Kohlenoxyd, Butylsulfide u. Schwefelkalium. Die Zusammensetzung des Salzes $\begin{matrix} C_4 H_9 O \\ Ka S \end{matrix} \left\{ CS \right.$ wurde durch mehrfache Kalium- und Schwefelbestimmungen festgestellt:

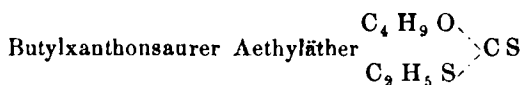
Theorie.		Versuch.		
		I.	II.	III.
C ₅ = 60	31,91	—	—	—
H ₉ = 9	4,78	—	—	—
O = 16	8,51	—	—	—
S ₂ = 64	34,05	—	34,48 S	34,27 S
K = 39	20,75	20,92 Ka	20,26 Ka	—
	188	100,00		



Erhalten aus Natriumbutylalkoholat und Schwefelkohlenstoff bildet es gelblichweisse Nadeln, welche ausserordentlich löslich in Alkohol, Aetherweingeist und Wasser sind. Im Uebrigen gleicht es in seinen Eigenschaften dem Kalisalz. Eine Natriumbestimmung rechtfertigte die Annahme obiger Zusammensetzung:

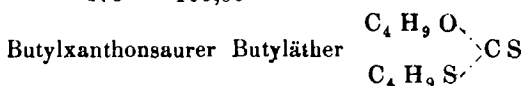
Theorie.
13,97 Na

Versuch.
14,19 Na



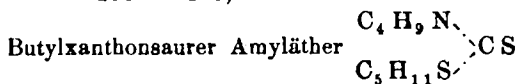
Jodäthyl wirkt bei 100° leicht auf butylxanthonsaures Kalium ein. Fügt man zum Reactionsprodukt Wasser, so scheidet sich der gebildete Aether auf der Jodkaliumlösung ab. Ueber Chlorcalcium getrocknet, durch fractionirte Destillation gereinigt, bildet er ein unangenehm riechendes gelbes Liquidum von anisartigem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 227—228°, bei +17° wurde das spec. Gewicht = 1,003 gefunden. Die Analyse bestätigte obige Formel:

Theorie.		Versuch.	
C ₇	= 84	47,20	47,24 C
H ₁₄	= 14	7,86	8,33 H
O	= 16	8,99	—
S ₂	= 64	35,95	—
178		100,00	



Auf gleiche Weise wie der vorige erhalten ist er diesem äusserst ähnlich. Er siedet bei 247—250° und besitzt ein Vol.-Gew. von 1,009 bei 12°. Seine Analyse lieferte folgende Werthe:

Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C ₉	= 108	52,42	51,92 C
H ₁₈	= 18	8,73	8,63 H
O	= 16	7,77	—
S ₂	= 64	31,08	—
206		100,00	



Amyljodid wirkt bei 100° auf butylxanthonsaures Kalium nicht mehr ein. Es ist daher zur Darstellung jenes Aethers nothwendig, bei etwa 140° zu digeriren. Nach dem Fractioniren unter vermindertem Luftdruck besitzt der Aether bei gewöhnlichem Druck einen Siedepunkt von 265—270°. Bei dieser Temperatur findet jedoch schon eine Zersetzung in Sulfide des Butyls und Amyls und Kohlenoxyd statt. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde obiger Formel entsprechend gefunden:

Theorie.		Versuch.
C ₁₀ =	120	54,54
H ₂₀ =	29	9,10
S ₂ =	64	29,09
O =	16	7,27
<hr/>		
	220	100,00

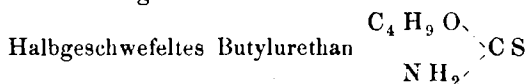
Butyldioxysulfocarbonat

$$\begin{array}{c} \text{C}_4 \text{H}_9 \text{O} \text{---} \text{CS} \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \text{O} \text{---} \text{CS} \end{array} \text{S}_2$$

Diese Verbindung erhält man durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von butylxanthonsaurem Kalium als eine schwere, gelbe, ölige Flüssigkeit, welche, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet, bei -10^0 noch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die Resultate der Analyse stimmten für einen Abdampfdruck hinreichend scharf mit der geforderten Zusammensetzung überein.

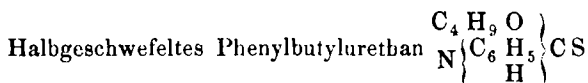
Theorie.		Versuch.
C ₁₀ =	120	40,27
H ₁₈ =	18	6,04
S ₄ =	128	42,95
O ₂ =	32	10,74
<hr/>		
	298	100,00

Natrium regenerirt aus dem Butyldioxysulfocarbonat wieder butylxanthonsaures Salz. Eine ätherische Lösung des Körpers mit Ammoniak oder einem Amin behandelt, setzt Schwefel in Crystallen ab und bildet neben butylxanthonsaurem Salz ein halbgeschwefeltes Urethan. Es wurden auf diese Weise das halbgeschwefelte Butylurethan und Phenylbutylurethan dargestellt.



Diese Verbindung bildet nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether grosse gelblichweisse rhombische Tafeln, welche bei 36^0 schmelzen und nur zum geringen Theil unzersetzt flüchtig sind. Der grösste Theil zersetzt sich bei der Destillation in Cyansäure und Butylmercaptan. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Theorie.		Versuch.
C ₅ =	60	45,11
H ₁₁ =	11	8,26
O =	16	12,04
N =	14	10,52
S =	32	24,07
<hr/>		
	133	100,00



Vermischt man ätherische Lösungen äquivalenter Mengen Anilin und Butyldioxyulfocarbonat, so scheidet sich unter freiwilliger Erwärmung der Flüssigkeit Schwefel aus, und der Abdampfrückstand des Filtrates enthält nun zwei in Aether verschieden lösliche Substanzen: phenylsulfocarbaminsaures Butyl und Diphenylsulfobarnstoff. Letzterer entsteht durch die Einwirkung von Anilin auf das in der Hauptreaction entstandene Urethan unter gleichzeitiger Bildung von Butylalkohol. Das hier thätige Anilin wiederum rührt von der Zersetzung des neben dem Urethan gebildeten butylxanthonsauren Anilins her, welches, wie ein besonderer Versuch lehrte, sehr leicht in Anilin, Schwefelkohlenstoff und Butylalkohol zerfällt. — Der beobachtete Diphenylsulfobarnstoff wurde durch den Schmelzpunkt (139° gefunden statt 140°) und durch eine Verbrennung identificirt (gefunden 65,73 C, 5,53 H, berechnet 65,55 C, 5,04 H).

Um die Bildung des Diphenylsulfobarnstoffs zu verhindern, genügt es, wie aus Obigem hervorgeht, während der Umsetzung der ätherischen Lösungen Erwärmung zu vermeiden, und nach beendeter Schwefelabscheidung soviel Salzsäure zuzusetzen, als der Hälfte des angewandten Anilins äquivalent ist. In diesem Falle wird das butylxanthonsaure Anilin als salzsaures Anilin unwirksam gemacht, und man erhält die theoretische Ausbeute an halbgeschwefeltem Phenylbutylurethan. Letzteres besitzt, aus Aether umkrystallisirt den Schmelzpunkt $+75^{\circ}$, hat einen bitteren Geschmack, angenehmen Geruch und verdampft im Wasserbade vollständig, ohne jedoch unzersetzt destillirbar zu sein. Für die Reinheit des Körpers bürgen folgende analytische Data:

	Theorie.		Versuch.
C_{11}	= 132	63,16	62,93 C
H_{15}	= 15	7,18	6,92 H
N	= 14	6,70	—
O	= 16	7,65	—
S	= 32	15,31	15,81 S
	<hr style="width: 100%;"/>		
	209	100,00	

Bis hierher mit der Lösung meiner Aufgabe, die noch fehlenden Kohlensäure- und Sulfokohlensäureabkömmlinge des Isobutylalkohols darzustellen gelangt, sah ich mich an der Fortsetzung einstweilen verhindert. Ich beabsichtige jedoch zu gelegener Zeit die Arbeit wieder aufzunehmen und hoffe binnen Kurzem über die gelungene Darstellung der Chlorkohlensäure- Kohlensäure- und Sulfokohlensäure-derivate, welche sich direct vom Butylmercaptop ableiten, Mittheilung machen zu können.