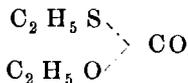


## 99. E. Mylius: Ueber einige Kohlensäurederivate des Isobutyls.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXXIV.)

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung in diesen Berichten habe ich im Folgenden noch einiger seitdem dargestellter Kohlensäureabkömmlinge des Isobutylalkohols Erwähnung zu thun.

Nach dem Verfahren, welches neuerdings von Salomon in der Aethylreihe angewendet worden ist, um den Aether



zu gewinnen, habe ich zwei isomere Aether von der Zusammensetzung  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4 \text{H}_9 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{CO}_2 \text{S}$  dargestellt, welche sich durch die Lagerung des Schwefels und Sauerstoffs zu den beiden Kohlenwasserstoffen von einander unterscheiden. Der eine derselben,



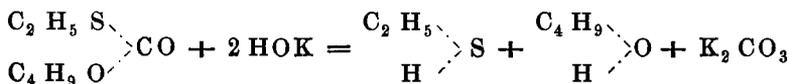
wurde in der Weise gewonnen, dass zu in einem gut gekühlten Kolben befindlichem Natriumäthylsulfid tropfenweise fast die äquivalente Menge Chlorkohlensäurebutyläther gefügt wurde. Nachdem die sehr stürmische Reaction beendet war, wurde der breiig gewordene Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt und im Wasserbade erwärmt, bis der Chlorkohlensäureäther vollständig verschwunden war. Nach Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct wurde der obenauf schwimmende Aether abgehoben, getrocknet und fractionirt, bis er einen constanten Siedepunkt zeigte. So in reinem Zustande gewonnen, bildet das sulfoäthylidioxycarbonsaure Butyl eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem gleichzeitig an Mercaptan und Kohlensäureäther erinnernden Geruch, von dem spec. Gew. 0.9939 bei  $+ 10^\circ$  und dem Siedepunkt  $190^\circ$ — $195^\circ$ . Die Reinheit der Substanz ergab sich aus folgenden analytischen Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	51.85	51.35
H <sub>14</sub>	14	8.64	8.72
O <sub>2</sub>	32	19.75	—
S	32	19.75	20.25
	162	99.99	

Da mir zu der Zeit, als der Aether dargestellt wurde, Analoga desselben nicht bekannt waren, so wurde das Verhalten desselben gegen einige Reagentien näher untersucht.

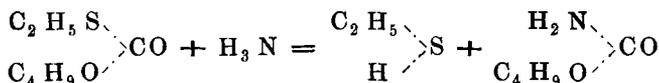
Mit alkoholischer Kalilauge bei niederer Temperatur gemischt und kurze Zeit sich selbst überlassen, wurde er unter Entwicklung des Geruches von Mercaptan zersetzt und es schieden sich zarte seide-

glänzende Krystallnadeln aus, wahrscheinlich aus butylkohlen-saurem Kalium bestehend. Beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumhydrat machten dieselben Krystallen von kohlen-saurem Kalium Platz, es erfolgte also eine endliche Zersetzung nach der Gleichung



Bei einem Aether mit verschiedenen Radicalen schien es mir nothwendig, das nach dieser Gleichung gebildete Aethylmercaptan ausser durch den Geruchssinn noch durch eine Zahl zu fixiren. Es wurde deshalb aus dem Product obiger Zersetzung der bis 80° siedende Antheil abdestillirt und mit einem Ueberschuss alkoholischer Quecksilberchloridlösung gekocht. Der dadurch entstandene pulverige Niederschlag von Quecksilberchlorüräthylsulfid  $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{S} \cdots \text{HgCl}$  gab bei der Analyse 67.42 Hg, während die Formel 67.45 Hg verlangt.

Als in eine alkoholische Lösung des Aethers Ammoniak bis zur Sättigung geleitet und die Flüssigkeit bei 100° kurze Zeit digerirt wurde, fand eine Zersetzung in Butylcarbamit und Aethylsulfhydrat nach folgender Gleichung statt:



Das hierbei entstandene carbaminsaure Butyl wurde ausser an seinen sonstigen charakteristischen Eigenschaften an dem Schmelzpunkt + 56° erkannt. Das nach der vorhin erwähnten Methode gewonnene Chlorquecksilbermercaptid gab statt 67,45 Hg bei der Analyse 67.80 Hg.

Der dem eben besprochenen isomere Körper



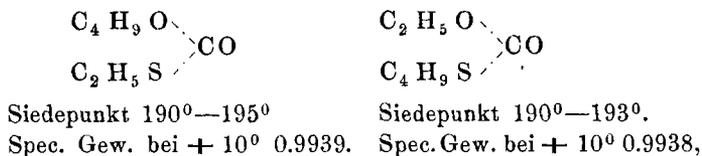
wurde nach derselben Methode wie jener, unter Anwendung von Chlor-kohlensäureäthyläther und Natriumbutylsulfid gewonnen.

Die Uebereinstimmung in der procentischen Zusammensetzung mit dem vorhergehenden Aether ergibt sich aus den Zahlen der Analyse, welche hier folgen:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	51.85	51.97
H <sub>14</sub>	14	8.64	8.69
O <sub>2</sub>	32	19.75	—
S	32	19.75	19.48
	162	99.99	

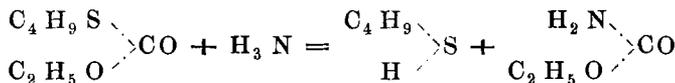
Bei der grossen Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften

dieses Aethers mit denen des vorhergehenden, welche sich aus der folgenden Zusammenstellung derselben ergibt:



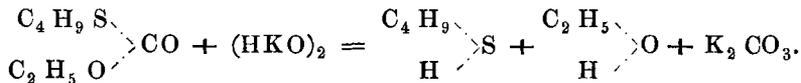
schien es nothwendig, auch bei diesem Aether die Zersetzungsweisen näher zu studiren.

Dem Einflusse des Ammoniaaks setzte er einen ungleich grösseren Widerstand entgegen, als der vorherbeschriebene. Es bedurfte langandauernder Digestion bei  $100^{\circ}$ , um ihn vollständig nach der Gleichung:



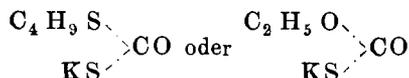
zu zerlegen. Das hierbei auftretende Urethan wurde leicht an seiner Löslichkeit in Wasser, Krystallisirbarkeit und der Fähigkeit, unzersetzt zu destilliren erkannt. Das andre Zersetzungsproduct, Butylsulfhydrat, wurde durch die Analyse des Chlorquecksilbermercaptids  $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{S} - \text{Hg Cl}$  identificirt, welche 61.81 Hg statt 61.63 Hg lieferte.

Eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Quantität einer Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol wirkte in der Kälte in der Weise auf den Aether, dass zarte Nadeln von äthylkohlen-saurem Kalium ausgeschieden wurden, dessen Analyse nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol 31.88 Ka statt 30.53 Ka ergab. Der etwas zu hohe Kaliumgehalt erklärt sich zur Genüge aus der grossen Empfindlichkeit des äthylkohlen-sauren Kaliums gegen Wasser, durch welches es sofort in primäres kohlen-saures Salz und Alkohol zerfällt. Bei der weiteren Einwirkung des Kaliumhydrates wurde auch hier krystallisirtes Kaliumcarbonat und Alkohol gebildet, so dass also die Gleichung der vollständigen Zersetzung folgende ist.



Das bei der Zersetzung gebildete Butylmercaptan wurde durch die Darstellung der Chlorquecksilberverbindung fixirt, welche bei der Analyse 61.52 Hg statt 61.63 Hg lieferte.

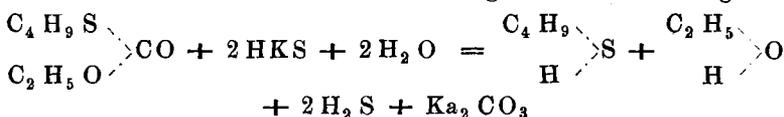
In der Erwartung, aus dem Aether durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat ein Salz von der Formel



darstellen zu können, untersuchte ich auch die Umsetzung, welche der Aether mit diesem Reagens erleidet.

Alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol mit Schwefelwasserstoff, wurde zuerst bei mittlerer Temperatur und, da hier keine Einwirkung wahrgenommen wurde, bei 100° mit dem Aether digerirt. Nach 12stündiger Digestion hatte sich eine bedeutende Quantität Krystalle abgeschieden, welche in der Folge als kohlen-saures Kali erkannt wurden. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel Schwefelwasserstoffgas und in dem Alkohol blieb Butylsulfhydrat gelöst, welches, auf geeignete Weise in die Chlorquecksilberverbindung verwandelt, durch die Analyse der letzteren erkannt wurde (ber. 61.63 Hg, gef. 61.86 Hg).

Es hatte demnach hier eine Umsetzung nach der Gleichung

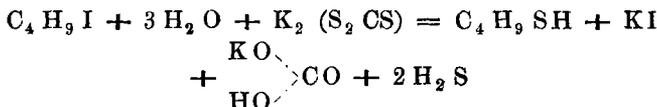


stattgefunden. Die zwei Mol. Wasser, welche bei dieser Zersetzung theilhaftig waren, rührten von der Bildung des Kaliumsulfhydrats durch Sättigung von Kaliumhydrat mit Schwefelwasserstoff her, wobei ja auf ein Mol. Kaliumsulfhydrat 1 Mol. Wasser frei wird.

Ausser den eben besprochenen beiden Aethern wurden noch Trisulfocarbonsaures Butyl und Butyltrisulfocarbonsaures Natrium dargestellt, deren Besprechung ich folgen lasse.



Um diesen Aether darzustellen, wurde die concentrirte wässrige Lösung von trisulfocarbonsaurem Kalium, welche man durch Fällung einer wässrigen Lösung des Salzes mittelst Alkohol gewinnt, mit Jodbutyl geschüttelt, in der Hoffnung, eine Umsetzung bei mittlerer Temperatur eintreten zu sehen. Da letzteres jedoch nicht geschah, so wurde anfänglich bei 100°, schliesslich bei 130° digerirt. Die Steigerung der Temperatur auf 130° hatte jedoch den unangenehmen Erfolg, dass eine Umsetzung zwischen dem Wasser, dem Jodbutyl und dem trisulfocarbonsauren Kalium in Kaliumhydrocarbonat, Jodkalium, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan nach folgender Gleichung stattfand:



Trotzdem durch diese Nebenreaction viel Jodbutyl verbraucht

worden war, genügte die Menge des gleichzeitig gebildeten Trisulfocarbonsäurebutyläthers doch, um ihn im reinen Zustande zu gewinnen. Er bildet eine orangerothe ölige Flüssigkeit von nur geringem Geruch, welche bei 285<sup>0</sup>—289<sup>0</sup> siedet. Die Analyse gab die auf die

Formel  $\begin{matrix} C_4 H_9 S \\ C_4 H_9 S \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CS$  stimmenden Werthe.

	Theorie.		Versuch.
C <sub>8</sub>	108	48.64	48.05
H <sub>18</sub>	18	8.11	8.12
S <sub>3</sub>	96	43.25	44.07
	222	100.00	100.24

Die Reactionen des Aethers sind ähnlich denen, welche bei den analogen Verbindungen niederer Reihen beobachtet worden sind. Ammoniak zersetzt ihn unter Bildung von Sulfocyanammonium und Butylmercaptan. Alkoholisches Kaliumhydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein unter Bildung eines in Alkohol leicht löslichen butylsulfokohlensauren Salzes, für welches keine deutbaren analytischen Zahlen zu erhalten waren, welchem aber, wenn man die Analogie in der Aethylreihe der Vermuthung zu Grunde legt, die Formel

$\begin{matrix} C_4 H_9 S \\ KS \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CO$  zukommen dürfte. Kocht man den Aether mit alkoholischer Kalilauge, so wird neben Butylsulfhydrat und Schwefelkalium Kaliumcarbonat gebildet.

Butyltrisulfocarbonsaures Natrium  $\begin{matrix} C_4 H_9 S \\ Na S \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CS$ .

Dieses Salz wurde aus Natriumbutylsulfid durch Vereinigung desselben mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Der zugefügte Schwefelkohlenstoff wurde von dem Mercaptid unter starker Erwärmung gebunden und man erhielt ein quittengelbes Salz, welches nach dem Verdampfen des Kohlenstoffsulfids vollständig rein war. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in gelben, warzig gruppirtten Nadeln. Bei mittlerer Temperatur wird es nur langsam von Wasser zersetzt, auf 100<sup>0</sup> damit erhitzt, geht es jedoch ziemlich schnell in Natriumhydrocarbonat, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan über.

Die Analyse des Salzes lieferte folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C <sub>5</sub>	60	31.92	—	—	—
H <sub>9</sub>	9	4.79	—	—	—
S <sub>3</sub>	96	51.06	50.44	—	—
Na	23	12.23	12.92	12.05	11.60
	188	100.00			

Ein Oel, welches sich aus der wässrigen Lösung des Salzes auf Zusatz von Schwefelsäure abscheidet, wahrscheinlich die Säure

$$\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \\ \text{HS} \end{array} \text{CS, zeigte sich zu unbeständig, um gute analytische Resul-} \\ \text{tate erwarten zu lassen.}$$

### 100. G. A. Barbaglia: Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXV.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Adolph Schröder<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium Versuche über die Einwirkung des Chlors auf den Valeraldehyd angestellt und gefunden, dass sich dieser Körper bei starker Abkühlung in eine bei 131° bis 135° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$  verwandelt, welche sich als Monochlorvaleraldehyd, — isomer mit dem durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kaliumvalerat entstehenden Valerylchlorid, — zu erkennen gab.

Ich habe versucht aus dem Isobutylaldehyd in ähnlicher Weise ein Monochlorderivat darzustellen, bin aber zu ganz anderen Ergebnissen gelangt, als man der Analogie nach hätte erwarten sollen.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Chlorstrom in Isobutylaldehyd, so wirkt die gebildete Salzsäure alsbald auf den noch nicht angegriffenen Theil der Butylverbindung, und es entsteht ein schwarzes, klebriges Aldehydharz, an dessen Gegenwart alle Versuche, die gebildete Chlorverbindung durch fractionirte Destillation rein darzustellen, gescheitert sind. Glücklicher Weise wird diese secundäre Reaction fast ganz vermieden, wenn man die Einwirkung in einer Kältemischung vor sich gehen lässt. Die in dem Prozesse gebildete Salzsäure haftet dem Reactionsproduct mit grosser Hartnäckigkeit an. Natriumcarbonat und Silberoxyd können zu ihrer Entfernung nicht angewendet werden, da sie zersetzend auf die gebildete Chlorverbindung einwirken. Kohlensäure, welche man stundenlang durch die Flüssigkeit strömen liess, richtete nur wenig aus. Das erwünschte Ziel ward aber schliesslich durch Behandlung der chlorirten Flüssigkeit mit Marmor bei Gegenwart von Wasser in einfachster Weise erreicht. Bei dieser Behandlung hat man überdies den Vortheil, dass sowohl der Isobutylaldehyd als auch die aus ihm entstehende Monochlorverbindung in erheblicher Weise vom Wasser gelöst werden,

<sup>1)</sup> Schröder, diese Berichte IV, 400.