

Einwirkung der schwefeligen Säure auf Crotonaldehyd

von

Gustav Haubner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. October 1891.)

In einer Arbeit von Dr. Alič und Dr. Zeisel, welche in nächster Zeit veröffentlicht werden wird, wurde die Einwirkung von schwefeliger Säure auf Crotonaldehyd untersucht und dabei gefunden, dass sich eine in der Hitze in wässriger Lösung beständige Butyraldehydsulfonsäure bildet. Diese Arbeit, bereits im Sommer 1887 vollendet, gab den Anstoss zu den Untersuchungen Ludwig's über Additionsproducte der schwefeligen Säure zum Methyläthylacrolein (Monatshefte der Chemie, 1888) und Haymann's über die Einwirkung schwefeliger Säure auf Tiglinaldehyd (Monatshefte der Chemie, 1888).

Die genannten ungesättigten Aldehyde verhalten sich diesen Untersuchungen zufolge wie das Acrolein, indem sie wie dieses zwei Moleküle H_2SO_3 aufnehmen. Von diesen wird das eine schon durch Kochen der wässrigen Lösung der ursprünglichen Disulfonsäure abgespalten und ist somit in dem Additionsproducte als an die Formylgruppe in bekannter Weise angelagert anzunehmen. Das andere ist sehr fest gebunden, und zwar beim Crotonaldehyd der Schwefeligsäurerest HSO_3 wahrscheinlich in der β -, der Wasserstoff in der α -Stellung von der Formylgruppe an gerechnet.

Dies folgt aus den Eigenschaften des von Alič und Zeisel dargestellten Baryum- und Calciumsalzes jener sulfonirten Butter-säure, die durch Oxydation der beständigen crotonaldehydschwefeligen Säure (Butyraldehydsulfonsäure) gewonnen wurde. Andere

Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Stellung des Schwefeligsäurerestes sind von Alič und Zeisel nicht gegeben worden.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung, zu welcher ich mit Zustimmung des Prof. Lieben durch Dr. Zeisel veranlasst worden bin, war die Ergänzung der angezogenen Untersuchung von Alič und Zeisel durch Darstellung und nähere Untersuchung der von Crotonaldehyd derivirenden Oxybutandisulfonsäure, die Ermittlung weiterer Kriterien für die Aldehydnatur der aus dieser Verbindung durch Abspaltung eines Moleküls H_2SO_3 entstehenden Monosulfonsäure und die Erlangung eines stärkeren Beweises für die β -Stellung der HSO_3 -Gruppe in der letztgenannten Verbindung.

Ich glaube das mir gestellte Ziel erreicht zu haben, indem ich constatirte, dass der Crotonaldehyd geradeso wie das Acrolein, der Tiglinaldehyd und das Methyläthylacrolein in der Kälte zwei Moleküle H_2SO_3 addirt und dadurch zu einer Disulfonsäure wird, die ich in Form des Baryumsalzes zur Analyse zu bringen vermochte; indem ich weiterhin die durch Kochen der wässerigen Lösung der freien Disulfonsäure entstehende Butyraldehydsulfonsäure (die schon Zeisel und Alič in Händen gehabt hatten) nicht bloss wie diese Forscher zur zugehörigen Buttersäure zu oxydiren, sondern auch in das entsprechende Oxym, d. i. Butyraldoxym-sulfonsäure überzuführen und zur Butylalkoholsulfonsäure zu reduciren vermochte. Für die sulfonirte Buttersäure ergab sich mir die β -Stellung des HSO_3 -Restes durch die Kalischmelze.

Diese führte zur Bildung von Essigsäure, während die α -sulfonirte Buttersäure Propionsäure hätte erwarten lassen.

Endlich konnte ich, wie dies Ludwig und Haymann beim Methyläthylacrolein, beziehungsweise beim Tiglinaldehyd beobachtet hatten, durch Destillation des β -sulfonirten Butylalkohols — als solchen muss ich ihn nach Ergebniss der Constitutionsbestimmung der zugehörigen sulfonirten Buttersäure ansprechen — mit Kalk nicht ausschliesslich Crotylalkohol, sondern bloss ein Gemenge von diesem und Butylalkohol gewinnen.

In ähnlicher Weise liefert das aus dem β -sulfonirten Butyraldoxym dargestellte β -sulfonirte normale Butylamin, derselben Operation unterworfen, ein Gemenge von Crotyl- und normalem Butylamin.

Darstellung des Crotonaldehydes.

Crotonaldehyd wurde zum Theil durch Condensation des Acetaldehydes mit einer concentrirten Lösung von essigsauerm Natrium bei 97° und nachherige fractionirte Destillation, theils nach einem von Newbury (American Chemical Journal, XII, p. 253) angegebenen Verfahren durch Einwirkung einer 10%^o-hältigen Kaliumcarbonatlösung auf Acetaldehyd in der Kälte gewonnen.

Die Ausbeute betrug im ersten Falle circa 30%^o, im zweiten Falle circa 13%^o. Allerdings waren mir die Details der zweiten Methode nicht bekannt, da mir die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

Es wurde daher nach eigenem Ermessen in folgender Weise vorgegangen:

Acetaldehyd wurde in Wasser gelöst und in denselben unter Eiskühlung eine 10%^oige Kaliumcarbonatlösung in kleinen Partien eingetragen.

Die Reaction verlief ziemlich stürmisch. Nachdem weitere Partien Kaliumcarbonatlösung auch nach längerem Stehen keine Einwirkung mehr zeigten, wurde die Flüssigkeit fractionirt destillirt.

Die Ausbeute betrug hiebei circa 13%^o an Crotonaldehyd.

Ich will keineswegs behaupten, dass bei entsprechender Variation der Bedingungen keine bessere Ausbeute erhalten werden könnte. Ich selbst habe mich dieser Mühe nicht unterzogen, da es mir, kurz vor dem Abschlusse meiner Versuche zur Kenntniss des Verfahrens gelangt, nur zu thun war, mir möglichst rasch eine noch fehlende Menge Crotonaldehydes darzustellen.

Einwirkung der schwefeligen Säure auf Crotonaldehyd in der Kälte.

Crotonaldehyd wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit schwefeliger Säure unter Eiskühlung übersättigt, mit einer frisch bereiteten Lösung von Baryumhydroxyd genau neutralisirt, vom ausgeschiedenen schwefeligen sauren Baryum filtrirt.

Da die Lösung beim Versuche, sie auf dem Wasserbade ab-zudampfen, sich zersetzte, so ergab sich die Nothwendigkeit, dieselbe im Vacuum unter circa 30 mm Druck einzuengen.

Der Siedepunkt wurde dadurch auf circa 40° herabgesetzt.

Die so erhaltene vollständig klare concentrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Es wurde so eine amorphe weisse Masse erhalten, die sich durch die Analyse als Baryumsalz der bisher unbekanntes Oxybutandisulfonsäure erwies.

Zunächst wurde an dieser Verbindung die Baryumbestimmung ausgeführt.

0·5229 g der Substanz in Wasser gelöst, ergaben mit H_2SO_4 gelöst 0·2875 g BaSO_4 ; es berechnet sich für Baryum der Werth von 32·27%, während dem wasserfreien Salze $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7\text{Ba}$ 37·4% Ba, dem drei Moleküle Krystallwasser enthaltenden Salze $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ 32·38% Ba zukommen würden.

Die Krystallwasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die im Vacuum zur Gewichtconstanz gebrachte Verbindung in einem mit Bleisuperoxyd, das früher vollständig getrocknet wurde, beschickten Rohre unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes auf 150° erhitzt wurde.

Das dabei entwichene Wasser wurde im vorgelegten Chlorcalciumrohre aufgefangen und gewogen. 0·6175 g Substanz gab 0·053 g Wasser ab, es wurden also 8·57% H_2O (gegen 8·48% Gehaltes für zwei Moleküle H_2O berechnet) gefunden.

Beim folgenden Versuche wurde die Substanz auf 180° erhitzt. 0·8625 g Substanz verloren 0·107 g H_2O (12·52%); die Theorie erfordert 12·76% für $3\text{H}_2\text{O}$; dabei verlor aber die erhitzte Substanz die Fähigkeit, im Wasser löslich zu sein und veränderte die Farbe.

Da sämtliche weiteren Analysen und die Verbrennung auf drei Moleküle Wasser stimmten, so erübrigt uns die Annahme, dass diese Verbindung ihr drittes Molekül Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 180° unter theilweiser Zersetzung abgibt.

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf 150° , eine Stunde auf 180° erhitzt wurde, wodurch die Sulfongruppen zu H_2SO_4 oxydirt wurden.

Die aus der geöffneten Röhre entnommene Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryumlösung versetzt. 0·358 g der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben so behandelt 0·394 g BaSO₄, woraus sich der Schwefelgehalt mit 15·14% (gegen 15·13% theoretischen Werthes) berechnet.

Die Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

- I. 0·808 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·334 g CO₂ und 0·2505 g H₂O.
 II. 0·857 g Substanz lieferten 0·354 g CO₂ und 0·247 g H₂O

Demnach wurden in 100 Theilen vacuumtrockener Substanz:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	C ₄ H ₈ S ₂ O ₇ Ba + 3 H ₂ O
C	11·20	11·16	—	—	11·35
H	3·54	3·21	—	—	3·30
S	—	—	15·14	—	15·13
Ba	—	—	—	32·27	32·38

Versuch, die Disulfonsäure im freien Zustande darzustellen.

Hiezu wurde eine Lösung von Crotonaldehyd, die mit schwefeliger Säure übersättigt war, im Vacuum eingeeengt.

Es destillirte dabei eine starke SO₂-haltige Flüssigkeit über; der Rückstand wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Derselbe änderte seine Farbe, wurde schliesslich schwarz und harzig; eine herausgenommene Probe konnte selbst nach längerem Stehen im Vacuum nicht zur Gewichtskonstanz gebracht werden, und gleichzeitig machte sich beim Öffnen der Glocke immer ein Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar, was auf eine stetig fortschreitende Zersetzung der Disulfonsäure in Monosulfonsäure schliessen liess.

Die Analyse bestätigte auch diese Vermuthung. Bei der Verbrennung ergaben 0·819 g Substanz 0·8005 g CO₂ und 0·43 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₄ H ₈ SO ₄	C ₄ H ₁₀ S ₂ O ₇
C	26·66	31·5	20·6
H	5·83	4·6	4·94

Es war also im vorliegenden Falle ein noch wasserhältiges Gemenge von Butyraldehydmonosulfonsäure und Oxybutandisulfonsäure vorhanden.

Überführung der Oxybutandisulfonsäure in den monosulfonirten Butyraldehyd.

Zu diesem Zweck wurde durch die auf dem Drahtnetz erhitze noch überschüssige schwefelige Säure enthaltende Oxybutandisulfonsäure solange Wasserdampf durchgeleitet, als die Flüssigkeit noch nach SO_2 roch. Der hell weingelb gefärbte Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Ätzbaryt in der Kälte vorsichtig neutralisirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Es wurde so ein weisser, gummiartiger Rückstand erhalten, welcher, bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

Zur Bestimmung des Baryumgehaltes wurden 0.5239 g der bei 150° getrockneten Substanz mit H_2SO_4 abgeraucht und lieferten 0.279 g BaSO_4 (31.24% gegen 31.20% des theoretischen Werthes).

Bei der Verbrennung lieferten 0.620 g der bei 150° getrockneten Substanz 0.2005 g H_2O und 0.514 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{SO}_4\text{ba}$
C	22.60	22.32
H	3.58	3.63
Ba	31.24	31.20

Alië und Zeisel fanden für das im Vacuum getrocknete Salz Werthe, die der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Oxydation der Oxybutandisulfonsäure zu β -monosulfonirter Buttersäure.

In eine wässrige Lösung von disulfonsaurem Baryum wurde unter fortwährendem Erwärmen auf circa $40\text{--}50^\circ$ Chlor eingeleitet.

Erst nach mehrtägigem Einleiten fiel kein Niederschlag mehr von BaSO_4 heraus; trotzdem zeigte eine Probe der Flüssigkeit, mit H_2SO_4 versetzt, eine schwache Trübung; es war also noch Baryum vorhanden.

Es dürfte dies von einer geringen Verunreinigung mit butyraldehydmonosulfonsaurem Baryum herrühren, welches bei der Oxydation nicht wie das disulfonsaure die freie Säure, sondern deren Baryumsalz gibt. Die Vermuthung erfuhr auch durch die Analyse der oxydirten Verbindung ihre Bestätigung.

Es wurde daher die Flüssigkeit durch Versetzen mit H_2SO_4 vom Baryum befreit, wobei ein Überschuss von H_2SO_4 sorgfältig vermieden wurde, vom BaSO_4 filtrirt, bis zur Verjagung des Chlor erhitzt und mit frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler erwärmt, dadurch die bei der Oxydation mit Chlor entstandene Salzsäure als Chlorsilber gefällt und das Silbersalz der freien Säure in Lösung erhalten.

Da sich dieses jedoch beim Versuche es zur Trockene zu bringen, schwärzte und überdies als in Wasser zu leicht löslich erwies, wurde es mit der entsprechenden Menge Chlorbaryums in das beständige Baryumsalz verwandelt, getrocknet und analysirt.

Bei der Verbrennung lieferten $0\cdot472\text{ g}$ der bei 150° getrockneten Substanz $0\cdot272\text{ g CO}_2$ und $0\cdot086\text{ g H}_2\text{O}$.

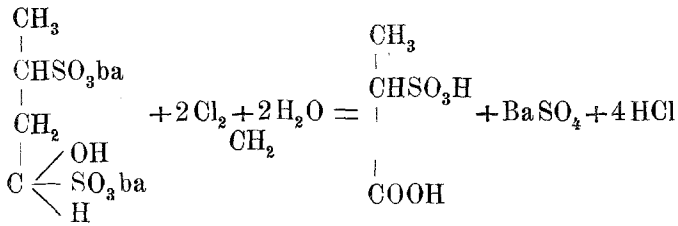
$0\cdot524\text{ g}$ Substanz ergaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, $0\cdot402\text{ g BaSO}_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_5\text{Ba}$
C	15·78	15·84
H	2·02	1·98
Ba	45·10	45·21

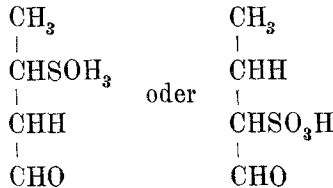
Das so dargestellte Salz ist eine weisse amorphe Masse, die in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslich ist.

Der Vorgang bei der Oxydation wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

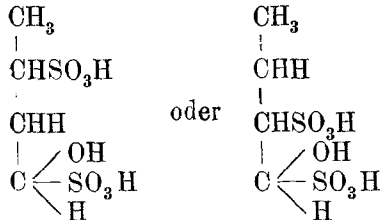


Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf das sulfonbuttersaure Baryum.

Es erübrigt die Entscheidung der Frage, ob dem monosulfonierten Crotonaldehyd die Formel:



und der Oxybutandisulfonsäure die Formel:



zukommt.

Aufschluss darüber konnte von einem Versuche mit sulfonierter Buttersäure, bei welchem es gelang, die Sulfongruppe abzuspalten, erwartet werden.

Es wurde dabei die Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass an derselben Stelle, an welcher sich die Sulfongruppe befand, eine Spaltung der Verbindung in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte eintreten würde.

Allerdings kann dagegen eingewendet werden, dass bei der Kalischmelze sich die gesättigte Sulfonsäure, gleichgiltig ob der H_2SO_3 -Rest sich in der α - oder β -Stellung befindet, in Crotonsäure umsetzen und deren Molekül an der Stelle der doppelten Bindung gespalten werden könnte.

Der Effect wäre dann von der α - oder β -Stellung der Sulfongruppe unabhängig.

Das Ergebniss der Kalischmelze, welches zur Bildung von Essigsäure geführt hat, kann daher zur Beurtheilung der Constitution der sulfonirten Buttersäure nur im Vereine mit den Beobachtungen von Alič und Zeisel über dieselbe Verbindung verwerthet werden. Aber auch dann ist für die β -Stellung des H_2SO_3 -Restes nur ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht.

Als Ausgangsmaterial diente das Baryumsalz der monosulfonirten Buttersäure.

Eine gewogene Menge wurde mit der vierfachen Menge Ätzkali im Ölbad mehrere Stunden auf $200\text{--}210^\circ$ erhitzt. Das Kali schmolz, und es wurde eine vollständig homogene, gelb gefärbte Masse erhalten, welche, mit Schwefelsäure versetzt, deutlichen Geruch nach SO_2 entwickelte.

Es war also die beabsichtigte Abspaltung der Sulfongruppe eingetreten.

Die geschmolzene Masse wurde mit der hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und destillirt.

Es ging dabei eine Flüssigkeit über, welche neben SO_2 die gebildeten Säuren enthielt. Zur Entfernung des Schwefeldioxydes wurde das Destillationsproduct mit Bleisuperoxyd digerirt, bis dieses seine Farbe nicht mehr änderte; hierauf mit Schwefelsäure versetzt, wobei PbSO_4 herausfiel und aus dem Ölbad destillirt.

Die jetzt übergehende Flüssigkeit roch nicht mehr nach SO_2 und reagirte sauer.

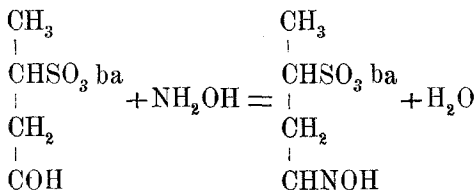
Sie wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd am Rückflusskühler erhitzt, eingedampft, heiss filtrirt und im Vacuum vor Licht geschützt über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

In dem so gebildeten Silbersalz wurde die Silberbestimmung, durch welche die Bildung von Essigsäure erwiesen wurde, ausgeführt.

Darstellung des butyraldoximmonosulfonsauren Baryum.

Die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des berechneten Hydroxylaminsulfates wurde mit Ätzbaryt im Überschuss versetzt und mit einer titrirten Lösung von Butyraldehydmonosulfonsäure am Rückflusskühler

vier Stunden erwärmt, hierauf vom überschüssig zugesetzten Baryt durch Durchleiten von Kohlensäure befreit, vom Baryumcarbonat filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockenheit abgedampft. Die eingetretene Reaction vollzog sich im Sinne der Gleichung:



Der so erhaltene farblose, amorphe Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst, durch Alkohol gefällt, getrocknet und analysirt. 0·864 *g* der bei 150° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·643 *g* CO₂ und 0·2805 *g* H₂O.

Zur Baryumbestimmung wurden 0·2101 *g* der Substanz mit H₂SO₄ abgeraucht, und sie ergaben 0·104 *g* BaSO₄.

Der Stickstoffgehalt wurde nach dem von Kieldahl¹ angegebenen Verfahren bestimmt.

0·689 *g* Substanz gaben so viel Ammoniak, um 6·9 *cm*³ Salzsäure vom Titre 0·015365 zu neutralisiren, woraus sich der Stickstoff mit 0·04067 *g* berechnet.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₈ SO ₄ NBa
C	20·30	20·44
H	3·61	3·41
Ba	29·05	29·10
N	5·90	5·95

Überführung des butyraldoximmonosulfonsauren Baryums in Crotyl- und Butylamin.

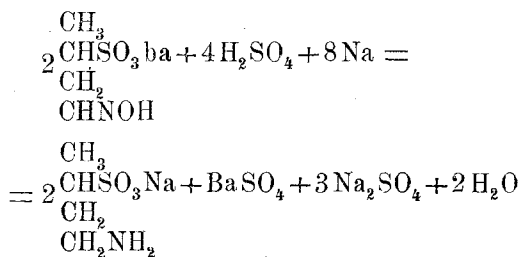
In die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des erstgenannten Salzes wurde festes Natriumamalgam eingetragen und einige

¹ Nach meinen, sowie von Andern im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen ist diese Methode bei Analyse von Oxymen und Isonitrosoverbindungen verwendbar.

Stunden am Rückflusskühler erbitzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit NaOH genau neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen, mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch der grösste Theil des gebildeten Natriumsulfates ausgeschieden wurde.

Durch wiederholte Füllung mit absolutem Alkohol gelang es schliesslich, das Natriumsulfat ganz zu entfernen.

Die eingetretene Reaction wird durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:



Mit der so erhaltenen Lösung wurde frisch gebrannter Kalk gelöscht, wobei ein Geruch nach Ammoniak auftrat, mit weiteren Mengen Calciumoxydes zum Pulver verrieben und im Wasserstoffstrom destillirt.

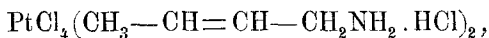
Es bildete sich dabei ein braunes Öl, welches den den Aminem eigenthümlichen Geruch besass und welches in der Vorlage in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde. Der Inhalt der Vorlage wurde mit KOH alkalisch gemacht und destillirt. Die jetzt übergelassene ölige Flüssigkeit reagirte stark alkalisch, war farblos und wurde in verdünnter Salzsäure gelöst.

Das Auftreten des Carbylamingeruches beim Erwärmen einer kleinen Probe des Productes mit alkoholischem Ätzkali und Chloroform bewies, dass hier ein primäres Amin vorlag.

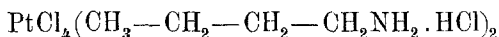
Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade concentrirt, mit Platinchloridlösung versetzt und im Vacuum verdunstet. Die zuerst gebildeten Krystalle erwiesen sich, unter dem Mikroskope angesehen, als Platinsalmiak. Da jedoch auch die weiteren Krystallisationen mit Platinsalmiak verunreinigt waren und eine Trennung mit Alkohol wegen der Unlöslichkeit des Doppelsalzes unmöglich war, so wurde die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entplatinirt, unter Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure möglichst concentrirt, in zwei Fractionen mit Platinchlorid versetzt,

von den zuerst ausgeschiedenen Krystallen von Platinsalmiak filtrirt und nur jene gelbe krystallinische Substanz untersucht, die sich aus der Mutterlauge abschied. Um die Base nicht zu verlieren, wurde das Platin nicht wie gewöhnlich durch Glühen, sondern durch Fällung als Sulfid und nachherige Umwandlung in Metall bestimmt.

Der Platingehalt des Chloroplatinates wurde mit 35·07% gefunden, während der Crotylamin- 35·29%, der Butylaminverbindung 35·01% für die Formel:



beziehungsweise



entsprechen.

Das Filtrat, welches das Aminchlorhydrat in Lösung enthielt, wurde durch Durchleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit, hierauf mit titrirtem Bromwasser versetzt, bis ein Tropfen desselben mit Jodkalium-StärkeLösung eine blaue Färbung hervorrief.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass Bromwasser auf die Lösung eines Chlorhydrates eines gesättigten primären Amines in der Kälte entweder nicht oder nicht rasch einwirkt.

Bei dem angeführten Versuche verbrauchte das aus 0·1795 g des Platinamindoppelsalzes gewonnene Aminchlorhydrat 0·018 g Brom, während dem in dieser Menge enthaltenen Crotylamin circa 0·1 g Brom entsprechen würde.

Die Lösung des Chlorhydrates des entstandenen Basengemisches hat demnach zwar merklich Brom addirt, jedoch bloss beiläufig ein Fünftel jener Menge, die sich für Crotylaminchlorhydrat berechnet.

Im Vereine mit der Platinbestimmung ist hieraus der Schluss zu ziehen, dass neben Crotylamin, und zwar in weitaus grösserer Menge, Butylamin entstanden war.

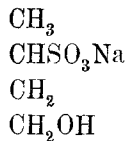
Reduction des sulfonirten Butyraldehydes.

Eine Partie von 50 g Crotonaldehyd wurde in der Kälte mit SO₂ übersättigt und die gebildete Disulfonsäure in der früher

beschriebenen Art in Monosulfonsäure übergeführt. Diese wurde mit Schwefelsäure versetzt und in dieselbe wurde Natriumamalgam, und zwar die doppelte Menge, die durch die Theorie gefordert wird, eingetragen. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Reaction mit NaOH genau neutralisirt, vom Quecksilber abgossen, circa zwei Drittel der Flüssigkeit schied, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, den grössten Theil des Natriumsulfates ab, konnte jedoch selbst durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol davon nicht vollständig befreit werden.

Die Flüssigkeit wurde hierauf auf dem Wasserbade eingedampft und bildete dabei eine gelblichweisse, äusserst hygroskopische Masse, die das Natriumsalz des sulfonirten Butylalkohols neben geringen Mengen von Natriumsulfat darstellte, weshalb bei der Analyse der Schwefel- und Natriumgehalt etwas zu gross, der Kohlenstoffgehalt etwas zu klein gefunden wurde.

Die Constitution dieser Verbindung wird durch die Formel:



zum Ausdruck gebracht.

Bei der Verbrennung ergaben 0.494 g der bei 150° getrockneten Substanz 0.2196 g H₂O und 0.481 g CO₂.

Zur Schwefelbestimmung wurden 0.284 g getrockneter Substanz mit concentrirter rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung gefällt; das dabei erhaltene BaSO₄ wog 0.384 g.

Zur Natriumbestimmung wurden 0.630 g der Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht und ergaben 0.261 g Na₂SO₄.

In 100 Theilen wurde:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₉ SO ₃ Na
C	26.54	27.27
H	4.94	5.11
S	18.62	18.21
Na . . .	13.25	13.06

Die Verunreinigung mit Natriumsulfat war demnach keine bedeutende.

Destillation des oxybutansulfonsauren Natriums mit Kalk.

Die genannte Verbindung wurde zur Überführung in den Butyl- oder Crotylalkohol, der durch Abspaltung von NaHSO_3 entstehen konnte, mit frisch gebranntem Kalk gemischt, zerrieben und aus Glasröhren im Wasserstoffstrom destillirt.

Es ging dabei eine Flüssigkeit über, welche aus einer lichten, wässerigen und einer stark braun gefärbten, öligen Schichte bestand; letztere besass einen brenzlichen Geruch und enthielt die Hauptmenge des gebildeten Alkohols.

Sie wurde zunächst der Destillation unterzogen und die übergehenden Partien in drei Fractionen $100-110^\circ$, $110-120^\circ$ und $120-130^\circ$ aufgefangen. Von diesen waren die beiden ersten schwach gelblich gefärbt und besaßen einen stechenden, an Crotonaldehyd erinnernden Geruch; die dritte Partie war hellgelb gefärbt und besaß einen brenzlichen Geruch. Der höher siedende Rückstand war nicht unbeträchtlich; er wurde nicht weiter berücksichtigt.

Die zuerst übergegangenen Partien wurden mehreremale mit frisch geschmolzenem kohlsauren Kalium zur Entwässerung digerirt, mit geglühtem Calciumoxyd am Rückflusskühler gekocht und nach der vollständigen Entwässerung wiederholt fractionirt destillirt. Die Hauptfraction zeigte einen constanten Siedepunkt von $117-119^\circ$.

Um zu erfahren, ob sich im vorliegenden Falle Crotyl- oder Butylalkohol gebildet hatte, wurde der Versuch, Brom in der Kälte einwirken zu lassen, ausgeführt.

Ein Molekül Crotylalkohol vermag zwei Atome Brom unter Auflösung der doppelten Bindung zu addiren, während Butylalkohol in der Kälte von Brom nicht angegriffen wird.

0.523 g Substanz vermochten 0.841 g Brom unter Eiskühlung aufzunehmen, bis eine deutliche Gelbfärbung eintrat, während dieselbe Menge reinen Crotylalkohols 1.15 g Brom zur vollständigen Sättigung benöthigen würde.

Es war also ein Gemenge von circa zwei Dritteln Crotyl- und einem Drittel Butylalkohol vorhanden, was auch durch die Verbrennung bestätigt wurde.

Bei der Verbrennung lieferten 0·212 *g* Substanz 0·509 *g* CO₂ und 0·225 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₈ O
C . . .	65·47	64·86	66·66
H . . .	11·79	13·51	11·11

Schliesslich sei es mir noch gegönnt, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Ad. Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel meinen innigsten Dank für die Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit auszusprechen.
