

Fraction III. Kp. 201—204°/722 mm. Gelbliche Flüssigkeit von viel schwächerem Geruch als die beiden vorhergehenden Mercaptane. Sp. Gew. 0,862 bei 20°. $n^{20}D = 1,469$.

0,213 g Subst.: 0,501 g CO₂; 0,245 g H₂O. — 0,201 g Subst.: 0,319 g BaSO₄.

C₈H₁₆S. Ber.: C 65,21; H 13,00; S 21,78.
Gef.: C 64,13; H 12,87; S 21,80.

Es liegt hier ein Oktylmercaptan vor. Die dem errechneten Verhältnis eher entsprechende Formel C₈H₁₆S ist zufolge der Äquivalenzverhältnisse auszuschließen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die drei Verbindungen in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Mercurichlorid versetzt. Es bildete sich in allen drei Fällen ein schwer löslicher Niederschlag, welcher im Falle des Amyl- und Heptylmercaptans rein weiß war. Das Oktylmercaptan lieferte einen zuerst schmutzig weißen Niederschlag, welcher im Verlauf weniger Minuten schwarz wurde. Beim Erhitzen nehmen auch die beiden anderen Fällungen eine schwarze Farbe an. Vermutlich tritt dabei Abspaltung von Schwefel unter Bildung des Alkylsulfids in folgendem Sinne ein: 2RS·HgCl = R₂S·HgCl + HgS. Daß ein ähnlicher Zerfall des Oktylmercaptans schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung eintritt, konnte durch das Auftreten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die recht erwünscht gewesen wäre, mußte — nachdem ein Versuch, wohl wegen Zersetzung der Substanz, fehlgeschlagen hatte — aus Mangel an weiterer Substanz unterbleiben. Immerhin dürfte nach den festgehaltenen Eigenschaften der isolierten Substanzen ein Zweifel über ihren Charakter ausgeschlossen sein.

Die Frage, ob diese Mercaptane als solche in dem Ausgangsöl vorhanden waren, ist zu verneinen. Schon die Raffination des Öls mit Schwefelsäure und Natronlauge hätte diese Mercaptane sehr wahrscheinlich ausgeschieden; weiter liegt der Siedepunkt der isolierten Schwefelverbindungen zwischen 127 und 204°, während das Ausgangsöl erst bei 260°/720 mm zu sieden beginnt. Eine Abspaltung der Mercaptane aus einem größeren Molekülkomplex kommt gleichfalls kaum in Frage, da Spaltungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen unter Addition von Wasserstoff an die Bruchstücke im allgemeinen recht selten beobachtet werden.

Meines Erachtens liegen die festgestellten Schwefelverbindungen in dem ursprünglichen Öl als Disulfide vor. Beim Entschwefelungsprozeß, d. h. bei der Behand-

lung des Öls mit metallischem Natrium in Gegenwart von Wasserstoff, bildet sich aus anderen hochmolekularen Schwefelverbindungen unter Abspaltung von Schwefel Natriumsulfid, welches letzteres dann die Reduktion der Disulfide zu den Mercaptanen durchführt. Dafür spricht einerseits die Tatsache, daß der bei der Entschwefelung anfallende Rückstand mit verdünnten Säuren kräftig Schwefelwasserstoff entwickelt, andererseits die Reduzierbarkeit zu Mercaptanen.

Diese in Form von Mercaptiden isolierten Mercaptane gehen dann beim längeren Liegen an der Luft wieder in Disulfide über¹⁰). Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Mercaptane im Ausgangsöl als einfache oder gemischte Disulfide vorliegen, wird zur Gewißheit, wenn man den Siedebeginn des isolierten Disulfidgemisches von 257° mit dem durch Extrapolation erhaltenen Siedepunkt des Disulfids C₈H₁₆·S—S·C₈H₁₆, etwa 263°, vergleicht¹¹).

Das aus Mineralöl isolierte Amylmercaptan vom Kp. 127—130° ist wahrscheinlich identisch mit dem von M. Pexter¹²) hergestellten n-Amylmercaptan vom Kp. 126°, obwohl spez. Gew. und Brechungsvermögen nicht übereinstimmen. Ferner dürfte das von Wissinger und Adams¹³) andererseits hergestellte n-Heptylmercaptan vom Kp. 174—176° identisch sein mit dem hier erhaltenen Heptylmercaptan vom Kp. 176—178°. Über das von mir erhaltene Oktylmercaptan vom Kp. 201—204° fehlt bis jetzt eine Vergleichsubstanz, es ist also fraglich, ob ihm eine normale oder eine verzweigte Kette zukommt.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist insolern interessant, als hierdurch zum ersten Male das Vorkommen von Disulfiden in Schmierölen dargetan wurde. R. Kiesling zählt als wahrscheinliche Schwefelverbindungen des Erdöls auf: Schwefel, Schwefelwasserstoff, Thiophane, Thioäther, Mercaptane, Sulfosäuren, Schwefelsäureester und Schwefelkohlenstoff.

[A. 69.]

¹⁰) Die Rückstandsmasse aus der Entschwefelung hatte bekanntlich vor der Verarbeitung einige Wochen an der Luft gelegen; vgl. Klason u. Carlon, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 738.

¹¹) Das n-Disulfid C₁₀H₂₂S₂ ist nicht bekannt. Ein Iso-disulfid dieser Formel siedet bei 250° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 1940).

¹²) Chem. Ztbl. 1907, I, 1398.

¹³) Wissinger, J. 1887, 1280. R. Adams, Chem. Ztbl. 1921, I, 357.

Warnung beim Arbeiten mit Äther.

Von Dipl.-Ing. Hassenbach.

Zu dem Artikel in der Zeitschrift für angewandte Chemie, Heft 17, S. 426, von Dr.-Ing. H. Demus, „Warnung beim Arbeiten mit Äther“, kann von einem ähnlichen Vorfall Anfang April d. J. aus dem Laboratorium des Schlesischen Vereins zur Überwachung von Dampfkesseln, Breslau, berichtet werden. Zur Feststellung von Öl im Kondenswasser wurde, nach der Extraktion des Niederschlages mit Äther dieser auf dem Wasserbade verdampft, und es blieb ein öliger Rückstand in dem Rundkölbchen, den wir als das im Kondensat befindlich gewesene Öl ansahen. Der Rückstand roch zuerst nach Essigsäure, etwas später aber nach Fuselöl. Zur restlosen Verdunstung des Äthers wurde das Kölbchen in einen Wassertrockenschrank gestellt. Nach 10 Minuten erfolgte eine heftige Explosion. Durch ihre Wucht wurde die Tür des Trockenschrankes aufgerissen, der aus starkem Kupferblech bestehende Boden tief eingebaut, während die Haken, mit denen der Trockenschrank in der Wand befestigt war, aus dem

Mauerwerk herausgerissen wurden. Das Kölbchen lag zerstoben im Laboratorium verstreut. Die unter dem Wasserbad befindliche Flamme brannte weiter. Eine Prüfung des Äthers mit Neßlers Reagens ergab die Anwesenheit von Aldehyd und Vinylalkohol, und die Untersuchung mit Kaliumjodid zeigte das Vorhandensein von Äthylperoxyd an. Bei einem Versuch, der einige Tage vorher ausgeführt wurde, roch der Rückstand anfangs nach Essigsäure, etwa 2 Stunden später sehr durchdringend nach Fuselöl und am nächsten Tage wieder nach Essigsäure, allerdings war der Geruch schwächer geworden. Auch in diesem Falle erfolgte beim Trocknen im Trockenschrank eine Explosion, die aber weit schwächer war als die zweite und keine merklichen Spuren hinterließ.

Eine Prüfung des Äthers vor der Verwendung ist dringend anzuraten. Noch besser wäre jedenfalls, wenn der Äther stets in einer Reinheit geliefert werden könnte, die derartige Explosionen ausschließt, da durch solche Vorkommnisse die Personen, welche die Untersuchung ausführen, schwer geschädigt werden können.