

237. Theodor Richard Krüger: Ueber Aetherschwefelsäuren secundärer Alkohole.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Entgegen den bisherigen Anschauungen, dass secundäre Alkohole sich mit Schwefelsäure zu Aetherschwefelsäuren nicht verbinden, ist es mir gelückt, solche aus reinem Aethylpropylcarbinol, welches ich durch nascrenden Wasserstoff aus reinem Aethylpropylketon, aus Zinkäthyl und Butyrylchlorid gewonnen, erhalten hatte, darzustellen.

Die Analyse dieses Carbinols ergab auf die Formel $C_6H_{14}O$ stimmende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 70.58, H 13.87.
Gef. » » 70.40, » 13.87.

Aethylpropylätherschwefelsaurer Baryt.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man am besten so, dass man gleiche Theile Carbinol und Schwefelsäure in zwei grösseren Reagensröhren in eine Kältemischung stellt. Nach einiger Zeit giesst man dann unter gutem Umrühren nach und nach die Schwefelsäure zu dem Carbinol, wobei die Flüssigkeit zäh und steif wird und eine Reaction anscheinend nicht stattgefunden hat. Nachdem man das Reactionsgemisch einige Stunden in der Kälte hat stehen lassen, erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade bis auf 40—50°, wobei es wieder leichtflüssig wird. Hierauf fügt man ein mehrfaches Volumen Wassers hinzu, giebt reinen kohlensauren Baryt bis zur schwach alkalischen Reaction bei und destillirt das Ganze kurze Zeit, bis die mitgebildeten Kohlenwasserstoffe übergegangen sind. Der Kolbeninhalt wird dann filtrirt und erst bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Der so erhaltene äthylpropylätherschwefelsaurer Baryt krystallisiert in weissen Nadelchen, ist ausserordentlich leicht in Wasser und auch leicht in Alkohol löslich, aus welch letzterem Lösungsmittel er durch die gewöhnlichen Fällungsmittel, wie Aether, Chloroform, Petroleumäther, nicht gefällt wird. Man kann ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten, er ist aber nicht sehr beständig und zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}S_2O_8Ba$.
Procente: C 28.85, H 5.21, Ba 27.46.
Gef. » » 28.00, » 5.43 » 27.30¹⁾.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass das Salz noch Spuren von schwefelsaurem Baryt enthalten haben muss, welche den Kohlenstoffgehalt heruntergedrückt haben. In Wirklichkeit löst sich auch das

¹⁾ Berechnet aus dem nach der Verbrennung im Schiffchen verbliebenen Rückstande.

Salz in Wasser unter Hinterlassung von Spuren schwefelsauren Baryts. Zersetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und destillirt, so ist in dem Destillate der Alkohol des Salzes nachzuweisen, während sich im Rückstande im Kölbchen unter Trübung nach und nach eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Baryt abscheidet. Es ist dies ein Zeichen, dass wirklich ein ätherschwefelsaures Salz vorgelegen hat und kein isomeres sulfonsaures.

Aethylpropylätherschwefelsaures Strychnin.

Bringt man die wässrigen Lösungen der berechneten Mengen von reinem schwefelsaurem Strychnin und dem Barytsalze der Aethylpropylätherschwefelsäure zusammen, bis aller Baryt als schwefelsaurer Baryt gefällt ist, lässt dann absitzen, filtrirt und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein, so scheidet sich das äthylpropylätherschwefelsaure Strychnin aus der Lösung in schönen wasserhellen, monoklinen oder rhombischen Täfelchen aus, welche sich in Wasser, namentlich in erwärmtem, leicht lösen. Die Lösung des Salzes giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag oder irgend welche Trübung; dieselbe tritt jedoch in erheblichem Maasse ein, wenn die Lösung mit Salzsäure erwärmt wird. Sie enthält also keine freie Schwefelsäure.

Eine Analyse des mehrfach umkrystallisierten Salzes ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{28}S_2O_8 \cdot (C_{21}H_{32}N_2O_2)_2$.

Procente: C 62.79, H 6.97. SO₄ 18.60.

Gef. " " 62.66, " 6.92. " 18.64.

Das Morphinsalz hingegen, welches auch dargestellt wurde, war so unbeständig und leicht zerfliesslich, dass die Analysen genaue Werthe nicht ergaben.

Jedenfalls ist ein Zweifel, dass auch secundäre Alkohole Aetherschwefelsäuren bilden können, wie die vorliegende Untersuchung zeigte, umso mehr ausgeschlossen, da ein synthetisch dargestellter Alkohol angewandt wurde. Bonis¹⁾ hat aus Methylhexylcarbinol allerdings auch eine Aetherschwefelsäure erhalten, doch hat er den Alkohol nicht synthetisch dargestellt, sondern aus Ricinusöl gewonnen. Die Angaben in Beilstein's Handbuch, dass nur primäre Alkohole Aetherschwefelsäuren geben, sind daher nicht mehr zutreffend.

Noch sei zu bemerken, dass die Aetherschwefelsäuren aus secundären Alkoholen sich leichter in den Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure zersetzen, als die aus normalen Alkoholen dargestellten.

Leipzig, im Mai 1893.

¹⁾ Compt. rend. 38, 935—937.