

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg

## Untersuchungen über n-Butylester von Thiolsäuren

Von **E. Müller** und **A. Freytag**

(Eingegangen am 25. Mai 1936)

Die Herstellung von Estern der Thiolsäuren nach dem Verfahren von Obermeyer<sup>1)</sup> aus Bleimercaptid und Säurechlorid gelingt nicht immer befriedigend. Teils zersetzen sich die als Ausgangsstoffe dienenden Mercaptide (Bleimethyl- und Bleiäthylmercaptid) am Licht, teils sind die entsprechenden Mercaptane schwer zugänglich.

Im Anschluß an Untersuchungen über Umsetzungen mit Bleimethylmercaptid fanden wir, daß das Bleibutylmercaptid durch Licht nicht verändert wird. Das als Ausgangsstoff benutzte n-Butylmercaptan ließ sich nach einem von uns ausgearbeiteten Verfahren bequem in beliebiger Menge aus n-Butylalkohol herstellen.

Durch die Einwirkung von Säurechloriden auf das Bleibutylmercaptid gelang es uns, die in der folgenden Liste erwähnten neuen Ester zu gewinnen:

Thiopropionsäure-n-butylester . . .	Sdp. <sub>15</sub> 64,5°
n-Thiobuttersäure-n-butylester . . .	Sdp. <sub>19</sub> 80,1°
iso-Thiovaleriansäure-n-butylester . . .	Sdp. <sub>12</sub> 86,5°

Diese Ester sind farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten. Sie werden von Oxydationsmitteln nur langsam angegriffen.

### Beschreibung der Versuche

#### 1. Schwefelsäure-mono-n-butylester

Zu 500 ccm n-Butylalkohol gibt man im Verlauf mehrerer Stunden tropfenweise unter Kühlung und kräftigem Rühren

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2921 (1887).

etwa 490 ccm konz. Schwefelsäure, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über  $5^{\circ}$  steigt. Dann versetzt man die Mischung mit Eis und neutralisiert sie durch Zugabe von Natriumcarbonat. Darauf kühlt man die erhaltene Lösung auf  $0^{\circ}$  ab, filtriert sie und dampft das Filtrat auf etwa 750 ccm ein. Das entstandene Natriumsalz saugt man ab und wäscht es mit wenig Wasser aus.

## 2. Butylmercaptan

In eine Lösung von 500 g Kaliumhydroxyd in 500 ccm Wasser leitet man unter Kühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die so gewonnene Lösung von Kaliumsulfhydrat mischt man mit einer Lösung des in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Natriumbutylsulfats und erhitzt die Mischung unter Rückfluß 5 Stunden lang zum Sieden. Das leichtere Butylmercaptan, das auf der wäßrigen Flüssigkeit schwimmt, trennt man nach dem Erkalten im Scheidetrichter ab und reinigt es durch Destillieren. Die Ausbeute beträgt 120 g.

## 3. Bleibutylmercaptid

Zu einer Aufschlammung von 32,5 g krystallisiertem Bleiacetat in 100 ccm wasserfreiem Äthanol werden unter Rühren im Laufe von etwa 3 Stunden 18 g Butylmercaptan zugetropft. Dann gibt man nochmals 16,2 g Bleiacetat zu, gießt die Mischung in 1000 ccm heißes Wasser und erwärmt die Flüssigkeit einige Stunden lang auf etwa  $100^{\circ}$ . Dann saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit heißem Wasser aus und trocknet sie unter vermindertem Druck über konz. Schwefelsäure. Die Ausbeute entspricht beinahe der berechneten.

## 4. Herstellung der Ester

Zu einer Aufschlammung von  $\frac{1}{20}$  Mol trockenem Bleibutylmercaptid in 50 ccm wasserfreiem Äther tropft man unter Rückflußkühlung etwa die berechnete Menge des in 25 ccm wasserfreiem Äther gelösten Säurechlorids. Die Einwirkung verläuft sehr lebhaft und muß erforderlichenfalls durch Abkühlen gemildert werden. Sobald das gesamte gelbe Mercaptid in das weiße Bleichlorid übergegangen ist, wird dieses abgesaugt und mit viel wasserfreiem Äther ausgewaschen. Aus der

so gewonnenen Lösung des Esters dampft man unter vermindertem Druck den Äther ab und destilliert ebenfalls unter vermindertem Druck den Ester. Die Ausbeute beträgt im allgemeinen etwa 80% der berechneten.

### 5. Analytisches

Die Schwefelbestimmung dieser sehr schwer vollständig verbrennenden Verbindungen wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom am Platinkontakt und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure durchgeführt. Dieses Verfahren, das sich als bestes erwies, ergab immer noch etwas zu niedrige Werte.

n-Thiobuttersäure-n-butylester,  $C_8H_{16}OS$ :

5,655 mg Subst. verbrauchten 6,796 ccm n/100-NaOH entsprechend 19,28% S (ber. 20,02%).

Isothiovaleriansäure-n-butylester,  $C_9H_{18}OS$ :

5,780 mg Subst. verbrauchten 6,465 ccm n/100-NaOH entsprechend 17,94% S (ber. 18,39%).