

LUDWIK SZPERL i TADEUSZ WIERUSZ-KOWALSKI

O działaniu siarki na związki organiczne III.

(Alkohol benzyłowy. Dwufenylokarbinol).

Na całość wiadomości naszych o ciałach pod wpływem siarki z węglowodorów wytworzonych składa się kilka wzmianek, kilka prac starego autoramentu, specjalnie temu tematowi poświęconych i pewna liczba badań współczesnych. Na podstawie tej literatury starał się jeden z nas¹⁾ naszkicować niektóre linie wytyczne w zachowaniu się siarki, wykazać pewne prawidłowości w jej działaniu zależnie od obecności tych lub owych ugrupowań atomów w cząsteczce węglowodoru. Aczkolwiek sprawa daleka jest jeszcze od całkowitego rozwiązania, to jednak dziedzina ta nie jest już białą zupełnie kartą. Inaczej rzecz się ma z wieloma klasami związków organicznych, a przedewszystkim z alkoholami. Staranny przegląd literatury chemicznej nie dał nam w wyniku nie tylko pracy, ale nawet ani jednej wzmianki o tem, aby ktokolwiek próbował działania siarki na alkohole.

Jako pierwszy materiał z klasy alkoholów wybraliśmy do doświadczeń alkohol benzyłowy, licząc się z tym, że, jako ciało stosunkowo wysoko wrzące, nie nastręczy w wykonaniu badań zbyt trudności praktycznych i, mając pierwszorzędną grupę alkoholową związaną z fenylem, którego wodory, zgodnie z wynikami prac nad działaniem siarki na homologi benzolu, nie powinny w odpowiednich warunkach temperatury reagować z siarką, łatwiej od innych alkoholów pozwoli rozwiązać kwestje teoretyczne.

Dostrzegalne współdziałanie siarki z alkoholem benzyłowym, ogrzewanym pod ciśnieniem zwykłym rozpoczyna się około 180°, a więc w temperaturze o 24° niższej od wrzenia alkoholu. Prawie jednocześnie poczyną wydzielać się woda, siarkowodór i aldehyd benzoesowy. Oprócz tych ciał znaleźliśmy, jako produkty reakcji kwas benzoesowy, czterofenylotiofen,

¹⁾ Chem. P. 15, 9.

stylben i nieznaczna, nie wystarczająca na wykonanie rozbioru ilość ciała w postaci białych iglastych kryształków o t. topn. 127—130°, zabarwiających się podczas topnienia na nieznikający już potem piękny kolor amarantowy. Największe stosunkowo ilości stanowiły czterofenylotiofen i kwas benzo-esowy.

Równocześnie z badaniem produktów powstałych w doświadczeniu powyższym, poddaliśmy ogrzewaniu z siarką w temperaturze 180° drugi alkohol, mianowicie dwufenylokarbinol. W tym wypadku ogrzewanie zostało przerwane, nie bacząc na wciąż słabo płynący siarkowódór, niedługo po względnie szybkim wydzieleniu się wody. Dominującym produktem reakcji, oprócz siarki w ilości niewiele mniejszej od użytej, okazał się eter dwufenylokarbinolu; nieznaczna domieszka benzofenonu została wykryta w postaci jego oksymu, a zapach cieczy, charakterystyczny dla dwufenylometanu, pozwolił na przypuszczenie obecności jego śladów, powstałych wskutek redukcji benzofenonu siarkowodorem, w produktach otrzymanych.

Fakt powstania w warunkach wyżej opisanych eteru dwufenylokarbinolu nasunął nam niezupełnie może na razie ugruntowany, lecz, jak przekonaliśmy się następnie nie pozbawiony słuszności wniosek, że eter wytwarza się tu z alkoholu pod wpływem katalitycznego działania siarki. A zatem pierwsze stadium działania siarki w naszych warunkach na dwufenylokarbinol polega na tworzeniu się eteru z jednoczesnym, oczywiście, wydzieleniem się wody.

Stosując pogląd nasz na rolę siarki względem dwufenylokarbinolu nie mogliśmy nie spróbować, czy fakty pozwolą na zastosowanie go i względem pierwszego badanego przez nas alkoholu, to jest alkoholu benzylowego. W tym celu ogrzewaliśmy przez dwie godziny w warunkach zupełnie tych samych, co i w doświadczeniu pierwszym absolutnie czysty alkohol benzylowy z niewielką ilością siarki (na 1 gramocząsteczkę alkoholu benzylowego 0,1 gramoatomu siarki) i wyodrębniliśmy następnie za pomocą destylacji z produktów otrzymanych około 20% eteru benzyloвого. Tak więc i alkohol benzylowy, aczkolwiek wolniej niż dwufenylokarbinol, w warunkach naszych doświadczeń przechodzi w eter.

Na podstawie wykrytego przez nas zjawiska staje się możliwym pogląd, że otrzymane przez ogrzewanie obydwóch alkoholów produkty, oprócz wody, nie są bezpośrednimi wytworami działania siarki na alkohol benzylowy, lub dwufenylokarbinol, lecz na ich etery. Jasne, że przypuszczenie to zyskałoby punkt oparcia, albo musiałoby upaść, z chwilą poznania ciał, powstałych przez ogrzewanie siarki z eterem benzylowym i eterem dwufenylokarbinolu. To też doświadczenia takie podjęliśmy niezwłocznie; ich wyniki będą stanowiły treść następnej naszej publikacji. Wobec powyższego stanu rzeczy nie decydujemy się na razie roztrząsać zagadnień, dotyczących tłumaczenia ściślejszego przebiegu reakcji pomiędzy siarką, a omawianymi tu związkami; tłumaczenie to odkładamy do czasu, gdy przez zdo-

bycie nowych faktów zyskamy podstawy pewniejsze do tego rodzaju wyjaśnień teoretycznych.

Alkohol benzyłowy i siarka.

108 gr. świeżo przedestylowanego, wrzącego w 203—205° alkoholu benzyłowego i 32 gr. krystalizowanej z siarczku węgla siarki poddano ogrzewaniu w kolbce z rurką odprowadzającą na kąpeli ze stopu Wooda. Około 180° zaczął wydzielać się siarkowódór początkowo w ilościach niewielkich, niebawem bardzo obficie. Jednocześnie z ukazaniem się siarkowodoru przez rurkę odprowadzającą płynąć poczęły krople cieczy. Zawartość kolbki żółkła, a następnie doszła stopniowo do barwy czerwonej. Ogrzewanie, przerywane na noc, trwało, aż do całkowitego prawie zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, 21 godzin w temperaturze 180° i 14 godzin w temperaturze 200°, razem zatem 35 godzin.

Ciecz, oddestylowana podczas ogrzewania alkoholu benzyłowego z siarką, składała się ze stosunkowo znacznych ilości wody i materiału, w którym poznaliśmy aldehyd benzoesowy, gdyż posiadał zapach charakterystyczny, dał lustro z odczynnikiem Tollensa, połączył się z kwaśnym siarczynem sodowym, tworząc ciało krystaliczne i utlenił się na kwas benzoesowy.

Zawartość kolbki po ostygnięciu miała wygląd jasno brązowej drobnokrystalicznej masy. Poddano ją kilkakrotnemu wyklóceniu z zimnym alkoholem, poczym pozostała jeszcze znaczna ilość ciała stałego o barwie żółtej.

Próba świeżego wyciągu alkoholowego dała lustro z amoniakalnym roztworem tlenku srebra, wskazując na obecność aldehydu benzoesowego. W wyciągach alkoholowych, po oddestylowaniu alkoholu, wytworzyły się wkrótce kryształy, które odessano; ług pokrystaliczny po pewnym czasie dał nową porcję ciała stałego.

Większa część tego stałego materiału krystalicznego rozpuszczała się we wrzącej wodzie i krystalizowała podczas jej stygnięcia w postaci białych, cienkich blaszek, roztwór zaś wodny posiadał odczyn kwaśny. Kryształy te wykazały łatwą zdolność do sublimacji, tworząc cienkie, długie igły. Po dokładnym oczyszczeniu topniały w t. 121—122°. Był to zatem kwas benzoesowy.

Pozostałość we wrzącej wodzie nierozpuszczalna po wielokrotnej krystalizacji z gorącej ligroiny miała wygląd bezbarwnych płytek krystalicznych, topniejących w t. 124—125°.

Rozbiór tego związku dał wyniki następujące:

I Z 0,1042 gr. produktu otrzym. 0,3550 gr. CO₂, 0,0629 gr. H₂O.

II „ 0,1102 „ „ „ 0,3766 „ „ 0,0680 „ „

Dla C₁₄H₁₂ obliczono C 93,33%, H 6,66%.

znaleziono I „ 93,26 „ 6,71 „

„ II „ 93,20 „ 6,85 „

Wygląd, temperatura topnienia, rezultaty analizy, zachowanie się w stosunku do rozmaitych rozpuszczalników i względem roztworu nadmanganianu potasowego pozwoliły zidentyfikować to ciało ze stylbenem, tym bardziej, że otrzymany z roztworów benzolowych tego ciała i chlorku pikrylu żółty krystaliczny związek topił się w t. 90°.

Podczas oczyszczania stylbenu za pomocą krystalizacji z ligroiny udało nam się wyodrębnić bardzo nieznaczne ilości białych iglastych kryształków, łatwiej od stylbenu w ligroinie rozpuszczalnych, o temperaturze topn. 127—130°. Kryształki te podczas topnienia przechodzą w ciecz koloru amarantowego; barwa ta utrzymuje się już potem trwale.

Ług pokrystaliczny poddano destylacji pod ciśnieniem zwykłym: oprócz nieznacznej ilości wody i wrzących w temperaturze 183—240° kilku kropli cieczy o zapachu aldehydu benzoowego, w temperaturze 240—260° destylował się produkt, zestalający się już w rurce odprowadzającej. Po oczyszczeniu okazał się on kwasem benzoowym. W temperaturze 262° destylacja została przerwana. Znaczna jeszcze zawartość kolby destylacyjnej po ostygnięciu zestaliła się w jednolitą ciemno-czerwoną masę. Z niej przez przemywanie niewielkimi ilościami eteru usunięto substancję smolistą, a pozostał szary drobnokrystaliczny proszek. Nie rozpuszczał się on w zimnym alkoholu prawie zupełnie, dosyć trudno rozpuszczał się w eterze, acetonie, łatwo w benzolu. Po wielokrotnej krystalizacji z gorącej mieszaniny benzolu i acetonu miał wygląd bardzo drobnych białych igiełek o t. topn. 183—184°. Cechy powyższe, wraz z dodatnim wynikiem rozbioru jakościowego na obecność siarki, wskazywały, że jest to czterofenylotiofen. Istotnie, przyrządzona mieszanina, składająca się z czterofenylotiofenu, otrzymanego przez nas w pracy poprzedniej, i omawianego produktu zachowała temperaturę topnienia bez zmiany.

Ciało stałe, które pozostało po ekstrakowaniu alkoholem mieszaniny związków, bezpośrednio z reakcyi z siarką otrzymanej, oczyszczone za pomocą krystalizacji z mieszaniny benzolu i acetonu, okazało się we wszystkich swych własnościach całkowicie identyczne z opisanym już wyżej czterofenylotiofenem.

Zgodnie z założeniami teoretycznymi, zaznaczonymi poprzednio, podaliśmy ogrzewaniu z siarką absolutnie czysty alkohol benzyłowy. Był on otrzymany przez staranną destylację cząstkową preparatu Schimmel'a, wrzącego w t. 202—205°. Do reakcyi użyto 20 gr. frakcyi, wrzącej w t. 204—204,2 (752 mm.) i 0,5 gr. przekrystalizowanej siarki, a więc w stosunku 0,1 gramoatomu siarki na cząsteczkę gramową alkoholu benzyłowego. Po dwóch godzinach ogrzewania, któremu towarzyszyły, rozumie się, objawy te same, co i w wypadku już opisanym, w t. 180—190°, za pomocą następnej destylacji frakcjonowanej wyodrębniliśmy około 4 gr. bezbarwnej, o swoistym zapachu cieczy, wrzącej pod ciśnieniem zwykłym w t. 295—298°, a więc zgodnej z temperaturą wrzenia eteru benzyłowego. Gdy

z benzyłanu sodowego i chlorku benzyłu przyrządziliśmy, potrzebny nam do dalszej pracy, eter benzyłowy, i otrzymaliśmy materiał o właściwej temu związkowi temperaturze wrzenia, to okazała się zgodność własności pomiędzy eterem benzyłowym i wyżej omówioną cieczą.

Dwufenylokarbinol i siarka.

Dwufenylokarbinol otrzymaliśmy z bromku fenylu i aldehydu benzo-esowego metodą Grignarda.

6 gr. tego preparatu o t. topn. $66,5-67^{\circ}$ i 1 gr. siarki ogrzewaliśmy w kolbce z rurką odprowadzającą na kąpeli ze stopu Wooda około dwóch godzin, podtrzymując stale temperaturę 180° . Zaraz w początkach ogrzewania nastąpiło stosunkowo obfite wydzielanie się wody; natomiast strumień siarkowodoru był słaby. Przerwaliśmy ogrzewanie w kilkanaście minut po zupełnym zaprzestaniu wydzielania się wody.

Gdy zawartość kolbki ostygła, miała wygląd krystaliczny o czerwono-żółtawej barwie. W zimnym alkoholu, którym kilkakrotnie traktowano otrzymany materiał, przeważna większość pozostała nierozpuszczona. Produkt ten w zimnym alkoholu nierozpuszczalny okazał się eterem dwufenylokarbinolu, gdyż po kilku krystalizacjach z gorącego eteru, dzięki czemu została usunięta siarka, otrzymaliśmy niewielkie bezbarwne, przezroczyste kryształy, grą barw przypominające dyamenty o t. topn. $108,5-109^{\circ}$.

Rozbiór dał rezultaty następujące:

I z 0,1644 gr. produktu otrzym.	0,5372 gr. CO_2	0,0943 gr. H_2O .
II „ 0,1782 „	0,5819 „	0,1014 „
	Dla $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$ obliczono C	89,14%
	znaleziono I „	89,11 „
	II „	89,05 „
		H 6,28%
		I „ 6,37 „
		II „ 6,32 „

Z wyciągów alkoholowych, po odparowaniu alkoholu, pozostało za-ledwie kilka kropli cieczy o wyraźnym zapachu, właściwym dwufenylometanowi. Że zaś oprócz dwufenylometanu podejrzewaliśmy w cieczy obecność benzofenonu, więc spróbowaliśmy metodą zwykłą przyrządzić oksym. Próba wypadła pomyślnie, gdyż otrzymaliśmy nieco ciała stałego w postaci drobnych igiełek które po przekrystalizowaniu z alkoholu topniały w t. $139-140^{\circ}$, a więc zgodnie z temperaturą topnienia oksymu benzofenonu.

I Zakład Chemiczny Uniwersytetu i Politechniki w Warszawie.