

LUDWIK SZPERL.

O działaniu siarki na związki organiczne X.

Sur l'action du soufre sur les composés organiques X.

Fenylo- α -naftylokarbinol, α -C₁₀H₇CHOH.C₆H₅.

Z badań, które ogłosiłem dawniej¹⁾, wynika, że ogrzewanie pewnych pierwszo i drugorzędowych alkoholi aromatycznych z siarką, prowadzi do wytworzenia się odpowiednich eterów, a te dopiero reagują z siarką dalej.

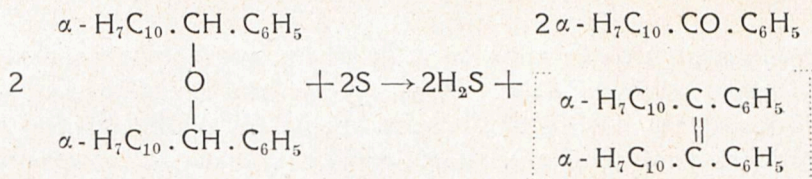
Podobne zachowanie się wykazał i fenylo- α -naftylokarbinol: ogrzewany z małą ilością siarki daje głównie eter fenylo- α -naftylokarbinolu i wodę oraz nieznaczne ilości siarkowodoru.

Eter fenylo- α -naftylokarbinolu, nienotowany dotychczas w literaturze, topnieje w temp. 172°, dobrze krystalizuje się z acetonu, jest prawie nierozpuszczalny w alkoholu.

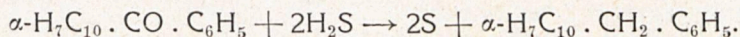
Opierając się na przebiegu i rezultatach współdziałania siarki z eterem benzhydrylowym, należało oczekiwać, że i fenylo- α -naftylokarbinol, a właściwie, wytworzony na początku reakcji, jego eter, zachowa się analogicznie. Doświadczenie potwierdziło w znacznej części powyższe przewidywanie: reakcja z siarką szła opornie, ogrzewanie w temp. 185 — 240° trwało 175 godz., a z otrzymanej masy produktów, nie licząc siarkowodoru i początkowo wydzielającej się wody, udało się wyodrębnić keton fenylo- α -naftyłowy i α -benzylonaftalen; natomiast spodziewanego węglowodoru nienasyconego nie znaleziono; możliwe, że uległ on rozpadowi wskutek dalszej reakcji z siarką.

Powstawanie wzmiankowanego ketonu, będące w zupełnej zgodzie z wytwarzaniem się w podobnych warunkach benzofenonu z eteru benzhydrylowego, tłumaczy się odjęciem przez siarkę dwóch atomów wodoru z grup CH i rozpadem cząsteczki eteru na keton i resztę beztlenową. Z dwóch takich reszt, w przypadku najprostszym powinienby był wytworzyć się węglowodór nienasycony:

¹⁾ Chem. P. 15, 23, 28, (1917); R. Ch. 2, 291, (1922), 6, 728, (1926).



α -Benzylonaftalen jest produktem wtórnym, powstałym z ketonu fenylo- α -naftyłowego przez jego redukcję siarkowodorem:



Pogląd ten znajduje poparcie w otrzymaniu przez Elbs'a¹⁾ α -benzylonaftalenu drogą redukcji pyłem cynkowym tak fenylo- α -naftylokarbinolu, jak i ketonu fenylo- α -naftyłowego.

Chcąc zapoznać się nieco bliżej z otrzymanym ketonem fenylo- α -naftyłowym, został wytworzony jego oksym. Jest to bezbarwny produkt krystaliczny o temp. topn. 152,5—154°. Był on już dawniej otrzymany przez Kegel'a²⁾, który pisze, że jest to związek nietrwały, rozkładający się w czasie dłuższego przechowywania, co nie wydaje się odpowiadać rzeczywistości. Również temp. jego topnienia 142°, wskazana przez Kegel'a, jest zbyt niska. Spiegler³⁾ opisał oksym ketonu fenylo- α -naftyłowego jako substancję oleistą. Obydwaj zatem wymienieni badacze mieli prawdopodobnie do czynienia z produktem niedostatecznie czystym.

Otrzymane w badaniach niniejszych kryształy ketonu fenylo- α -naftyłowego zmierzył i obliczył p. prof. T. Woyno⁴⁾.

Bardzo niewielkie ilości α -benzylonaftalenu, jakie w badaniach niniejszych zdołano wyodrębnić, nie pozwoliły na dokładne jego oczyszczenie; odbiło się to zarówno na temp. topnienia, niższej o 3° od notowanej w literaturze, jak i na rezultatach mikroanalizy. Dopiero temp. topn. pikrynianu była zgodna z temp. topn. pikrynianu α -benzylonaftalenu, podaną przez Elbsa.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Współprac.: Romana Goldflamówna i Michał Zawadzki.

Otrzymywanie fenylo- α -naftylokarbinolu.

Do otrzymywania fenylo- α -naftylokarbinolu zastosowano metodę Grignard'a, wychodząc z α -bromku naftalenu i aldehydu benzoowego.

¹⁾ Elbs. J. f. pr. Ch. [2] 35, 504, (1887).

²⁾ Kegel. A. 247, 181, (1888).

³⁾ Spiegler. Mon. f. Ch. 5, 200, (1884).

⁴⁾ Woyno. R. Ch. 6, 653, (1926).

Drogą bromowania naftalenu, według wskazówek Glaser'a¹⁾, otrzymano α -bromek naftalenu; do dalszej reakcji użyto frakcję, wrzącą w temp. 273—280° (ciś. 745 m). Jej wydajność wyniosła 80% teorji.

Reakcja Grignard'a była wykonywana w sposób następujący: 50 g bromku naftalenu w kolbie, opatrzonej chłodnicą odwróconą, zadawano 150 cm³ czystego eteru i wsypywano 7 g strużyn Mg. Tworzenie się bromku naftylomagnezowego, po dodaniu kryształka jodu, idzie początkowo energicznie, następnie wymaga ogrzewania na łaźni wodnej. Całość procesu trwa 2 godziny. W dalszym ciągu reakcji, oziębiając wodą z lodem kolbę, w której znajdował się bromek fenylomagnezowy, stale mieszając, dolewano do niego porcjami roztwór 26 g świeżo prze-destylowanego aldehydu benzoesowego w 60 cm³ eteru, a następnie rozkładano wytworzony związek 60 cm³ kwasu solnego (1,19) dwukrotnie rozcieńczonego wodą. Otrzymana po tych operacjach warstwa górna — eterowa — została wysuszona tlenkiem wapnia. Po oddestylowaniu eteru pozostała ciecz oleista, w której przez pocieranie ścianek naczynia pałeczką szklaną można zapoczątkować krystalizację. Z biegiem czasu zakryształizowuje całość produktu. Substancja ta, kilkakrotnie przekryształizowana z alkoholu (wydajność 61,8% teorji) topnieje w temp. 86—87° oraz posiada inne cechy identyczne z fenylo- α -naftyllokarbinolem, otrzymanym po raz pierwszy przez Lehne'go²⁾ zapomocą redukcji ortecią sodową ketonu fenylo- α -naftylowego.

Katalityczne działanie siarki na fenylo- α -naftyllokarbinol.

5 g fenylo- α -naftyllokarbinolu z odrobiną siarki ogrzewano w kąpeli ze stopu Wooda w temp. 195 — 205° przez trzy godziny. W ciągu ogrzewania wydzielala się woda i ślady siarkowodoru. Otrzymany materiał po ostygnięciu ma wygląd gęstego lepkiego syropu o barwie żółto zielonej. Wykłócono go z alkoholem w celu usunięcia pozostałego fenylo- α -naftyllokarbinolu, a następnie zadano eterem, z którym ta gęsta ciecz zmieszała się całkowicie, pozostawiając na dnie naczynia nieco siarki. Po jej odsączeniu próby wywołania w tym roztworze krystalizacji nie powiodły się; nastąpiła ona samorzutnie dopiero po kilku godzinach. Wydajność surowego produktu stanowiła 27,3% wydajności teoretycznej. Oczyszczony zapomocą wielokrotnej krystalizacji z gorącego acetonu, związek ten, mający postać małych białych kryształków, topił się w temp. 172,2 — 172,4°.

Jego analiza dała wyniki następujące:

¹⁾ Glaser, A. 135, 41, (1865).

²⁾ Lehne, B. 13, 360, (1880).

I z 0,1298 g produktu otrzymano 0,4301 g CO₂ i 0,0702 g H₂O
 II „ 0,1283 „ „ „ 0,4247 „ „ „ 0,0693 „ „
 Dla C₃₄H₂₆O obliczono: C—90,63; H—5,81
 znaleziono: I „ 90,37 „ 6,02
 „ II „ 90,27 „ 6,00

Rezultaty analizy powyższej świadczą w mierze dostatecznej, że badana substancja jest to eter fenylo- α -naftylokarbinolu.

Działanie większej ilości siarki na fenylo- α -naftylokarbinol.

44 g fenylo- α -naftylokarbinolu, topn. w temp. 86 — 87°, w kolbie otwartej ogrzewano w kąpeli ze stopu Wooda z 5,6 g siarki (1 gramocząst. alkoholu na 1 gramoatom siarki). Początkowo ogrzewanie prowadzono w temp. 185°; wydzielała się woda i siarkowódór, a zawartość kolby nabrała barwy ciemno czerwonej. Z biegiem czasu, gdy wydzielanie się siarkowodoru znacznie osłabło, podwyższono temp. ogrzewania do 240°. Ogrzewać zaprzestano po 175 godz., gdy H₂S przestał się już wydzielać. Gorącą jeszcze zawartość kolby wylano do parownicy. Po ostygnięciu produkt reakcji przedstawiał się jako ciemna, lepka masa smoлиста. Ekstrahowano ją wielokrotnie alkoholem; ekstrakty, po oddestylowaniu alkoholu, miały wygląd cieczy oleistej, w której po pewnym czasie wytwarzały się kryształki o zabarwieniu zielonkawem. Produkt ten krystalizowany z alkoholu, oczyszczany węglem kostnym, a nawet przedestylowany (ciś. 20 mm. temp. wrz. 220°) nie stracił swej barwy pierwotnej i topniał w temp. 70 — 73°. Ciecz oleista, w której wytworzyły się omówione kryształki, była poddana destylacji: wrzała ona pod ciś. norm. w temp. 385° i zestalała się w białą masę krystaliczną topn. w temp. 70 — 73°. Obie dwie substancje: o zabarwieniu zielonkawem i otrzymana przez destylację, okazały się identyczne, gdyż ich mieszanina posiadała tę samą temp. topn., co i każda z nich oddzielnie. Po kilkakrotnej krystalizacji z eteru naftowego temp. topn. tego produktu wynosiła 73,5 — 75,5°. Analiza dała rezultaty nast.:

I z 0,1448 g produktu otrzymano 0,4656 g CO₂ i 0,0701 g H₂O
 II „ 0,1439 „ „ „ 0,4635 „ „ „ 0,0692 „ „
 Dla C₁₇H₁₂O obliczono: C—87,93; H—5,17
 otrzymano: I „ 87,72 „ 5,42
 „ II „ 87,85 „ 5,38

Ciężar cząsteczkowy został oznaczony w benzenie metodą ebulioskopową:

Rozczynnik	Związek	Podwyższenie	Ciężar cząst.
56,8	0,3179	0,059°	247,6
56,8	0,6432	0,117°	252,5

Dane, uzyskane z analizy i pomiarów ciężaru cząsteczkowego, a także i temp. topnienia świadczą, że badany związek jest to keton fenylo- α -naftyłowy. Do tego samego wniosku doprowadziło poznanie temp. topnienia i rezultaty analizy oksymu tego produktu.

Oksym był wytworzony według metody, podanej przez Auwers¹⁾, a mianowicie: 1 g związku, rozpuszczony w 20 g alkoholu, zadano roztworem wodnym 0,59 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 0,9 g wodorotlenku sodowego; ogrzewano na łaźni wodnej 4½ godz. Następnie dodawano porcjami wodę tak długo, aż wytwarzające się chwilowo zmętnienie nie pozostało trwale; poczem zadano kwasem solnym. Początkowo tworzył się biały osad, następnie ciecz oleista, którą ekstrahowano eterem. Po wyparowaniu eteru pozostał produkt krystaliczny w postaci iglastych rozetek. Po kilku krystalizacjach z wodnego alkoholu jego temp. topn. wynosiła 152,5 — 154°.

Analiza dała wyniki nast.:

I z 0,1226 g produktu otrzymano 0,3698 g CO ₂ i 0,0549 g H ₂ O	
II „ 0,1231 „ „ „ 0,3707 „ „ „ 0,0559 „ „	
III „ 0,1291 „ „ „ — „ „ 6,7 cm ³ N ₂ (741 mm, 20°)	
Dla C ₁₇ H ₁₃ ON obliczono: C—82,59; H—5,26; N—5,67	
znaleziono: I „ 82,26 „ 5,01 — —	
„ II „ 82,15 „ 5,08 — —	
„ III — „ — „ 5,65	

Pozostały po krystalizacjach ketonu, ług macierzysty poddano raz jeszcze destylacji. Nastąpiła ona w temp. około 365° (ciś. norm.), destylat zakryształował. Produkt ten, rozpuszczony w alkoholu etylowym, wypada z niego w postaci oleju, krystalizuje natomiast w małe igielki z alkoholu metylowego. Po kilku krystalizacjach topniały one w temp. 53 — 56°.

Ich mikroanaliza, wykonana dzięki uprzejmości p. prof. J. Zaleskiego, dała wyniki nast.:

I z 5,479 mgr produktu otrzymano 18,642 mgr CO ₂ i 2,974 mgr H ₂ O	
II „ 4,891 „ „ „ 11,666 „ „ „ 2,697 „ „	
Dla C ₁₇ H ₁₄ obliczono: C—93,6; H—6,4	
otrzymano I „ 92,76 „ 6,07	
„ II „ 92,94 „ 6,17	

Przypuszczenie, wysnute z temp. topnienia i rezultatów powyższej analizy, że mamy do czynienia z α -benzylonaftalenem, zmieniło się w pewność, gdy, wytworzony w roztworze benzenowym, pikrynian, wykazał temp. topn. 100°.

Kryształki α -benzylonaftalenu poddał badaniom krystalograficznym p. prof. T. Woyno i wykazał, że są to igielki silnie spłaszczone. Przy

¹⁾ Auwers, B. 22, 604 (1889).

175-krotnem powiększeniu udało się zauważyć daszkowate zakończenia i krawędzie podłużne, co razem odpowiada, być może, podłużnym kryształom rombówym, złożonym ze słupa, dwuścianu bocznego i daszka. Przeciwno układowi rombówemu przemawiałoby ukośne znikanie światła na niektórych płaskich kryształach, niezbyt zresztą wyraźne. Być może więc, że są to kryształy jednoskośne. Płaszczyzna osi optycznych leży wpoprzek do wydłużenia słupka; barwy interferencyjne niskie, gdyż na ścianach płaskich występuje ukośnie nieco jedna z osi optycznych. Kąt osi optycznych niewielki, kryształy optycznie dodatnie, dyspersja wyraźna $\rho > \nu$.

S t r e s z c z e n i e.

Rezultaty, zawarte w pracy niniejszej są nast.: fenylo- α -naftylokarbinol, podobnie jak i inne dawniej zbadane alkohole aromatyczne pierwszo- i drugorzędowe, pod wpływem katalitycznym siarki traci wodę i przechodzi w eter, nienotowany dotychczas w literaturze; eter ten ogrzewany z większą ilością siarki daje masę smolistą, z której został wyodrębniony keton fenylo α -naftyłowy oraz produkt jego redukcji siarkowodorem — α -benzylonaftalen. Zostały również sprostowane dane literatury, dotyczące temp. topn. i nietrwałości oksymu ketonu fenylo- α -naftyłowego.

Warszawa — Politechnika,
Zakład Chemji Organicznej.

R é s u m é.

Il résulte des travaux cités ci-dessus que l'action catalytique du soufre sur le phényle- α -naphtyle-carbinol, ainsi que sur les alcools aromatiques primaires et secondaires étudiés auparavant, cause la perte d'une molécule d'eau et la formation d'un éther dont on ne trouve pas l'indication dans la littérature; le même éther chauffé avec un excès de soufre donne une masse goudronneuse, de laquelle on a isolé l' α -naphtyle-cétone et le produit de sa réduction par l'acide sulfhydrique, précisément l' α -benzyle-naphtalène. On a corrigé les données de la littérature concernant le point de fusion et l'instabilité de l'oxime de la cétone phényle- α -naphtylique.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Ecole Polytechnique
de Varsovie.