

LUDWIK SZPERL I MARCEL GRADSZTAIN.

O działaniu siarki na związki organiczne. XI. Działanie siarki na dwubenzyl.

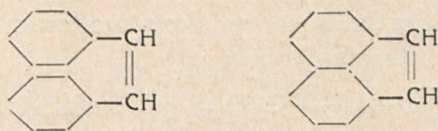
Sur l'action du soufre sur les composés organiques. XI.

(Otrzymano 31.III.32).

Baumann i Klett¹⁾, działając siarką na stilben, otrzymali obok siarkowodoru i czterofenylotiofenu niewielką ilość produktu żółtego, topniejącego w granicach t^0 240—250⁰ i zawierającego około 4,5% siarki. Jeden z nas ze swymi współpracownikami²⁾, badając reakcje siarki z eterem benzyloetoetylowym i benzylopropyloetylowym, wykrył w otrzymanych produktach tę samą substancję. Okazało się jednak, po dokonaniu jej oczyszczenia, że nie zawiera ona siarki i topnieje w t^0 247⁰, a więc produkt Baumann i Kletta był niewątpliwie zanieczyszczony czterofenylotiofenem. Inne jej cechy zostały podane, jak następuje: niebieskawo biała barwa, stosunkowa łatwość rozpuszczania się w gorącym benzenie, toluenie, ksylenie, nierozpuszczalność w sensie praktycznym w zwykłe używanych rozczynnikach. Nie odbarwia ona wody bromowej; roztwór nadmanganianu potasowego ulega zmianie bardzo wolno, dopiero po długotrwałem klóceniu. Substancja ta została zanalizowana i, na podstawie otrzymanych liczb, wyprowadzono wzór sumaryczny — $(C_7H_5)_x$. Opierając się na wzorze powyższym, a także i na fakcie, że w przytoczonych wyżej reakcjach z siarką ma miejsce przejściowe tworzenie się stilbenu, który pod względem swej budowy wykazuje analogję z acenaftylenem,

1) Baumann i Klett, B. 24, 3312 (1891).

2) Szperl i Wierusz Kowalski, Chemik Polski 16, 112 (1919); H. Lachs, praca dyplomowa (1921), niepublikowana.



nie wydało się niemożliwym przypuszczenie, że w tym przypadku i rezultaty będą również analogiczne do wyników współdziałania siarki z acenafteniem, otrzymanych przez Dziewońskiego¹⁾, a więc, że tworzeniu się dekacyklenu odpowiadać może powstawanie sześćiofenylobenzenu. Jednakże pomiary ciężaru cząsteczkowego substancji topn. w t^0 247 0 , dokonane metodą ebuljoskopową i krioskopową, dawały liczby zbliżone zaledwie do wzoru $(C_7H_5)_5$.

Ponieważ badania opisane nie pozwoliły na zdefiniowanie tego produktu, przeto podjęliśmy nanowo pracę nad działaniem siarki na związki o budowie do stilbenu analogicznej. Wybraliśmy w tym celu dwubenzyl, a to dlatego, że jest on stosunkowo łatwo dostępny, oraz że dokładne poznanie jego współdziałania z siarką wzbudzało zainteresowanie, gdyż jeden z nas²⁾ poddał już poprzednio tej samej reakcji niewielkie ilości tego węglowodoru.

Z powstałych produktów, oprócz siarkowodoru i czterofenylotiofenu, wyodrębniliśmy substancję, która po mozolnym procesie oczyszczania topniała w temp. 251,5 0 —252 0 , wykazując pozatem własności zupełnie jednakowe z opisanym wyżej węglowodorem o temp. topn. 247 0 . Z danych analizy i oznaczeń ciężaru gatunkowego metodą Rasta został wyprowadzony wzór empiryczny $C_{28}H_{26}$. Zarówno wzór, jak i temperatura topnienia bardzo bliska do podanej w literaturze oraz inne własności fizyczne, jak np. rozpuszczalność, bezsprzecznie świadczą o tożsamości otrzymanej substancji z symetrycznym czterofenylobutanem, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

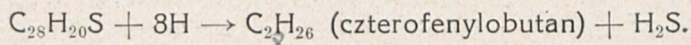
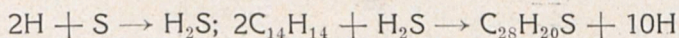
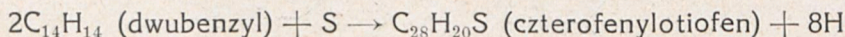
Proces powstawania tego związku wyjaśnili Fromm i Achert³⁾. Badacze ci, na podstawie odpowiednio dobranych doświadczeń, doszli do słusznego wniosku, że czterofenylobutan jest to produkt redukcji czterofenylotiofenu wodorem in statu nascendi i zgodnie z tem przedstawił przebieg przemian stilbenu z siarką. Zarówno niewielka różnica w budowie pomiędzy dwubenzylem i stilbenem, jak i tożsamość produktów, otrzymanych przez działanie siarki na obydwa te węglowodory, pozwala na przeniesienie koncepcji Fromma i Acherta na przeprowadzoną przez nas próbę. A więc, w rezultacie redukcji głównych z dwubenzylu powstaje czterofenylotiofen i wodór, — ten wiąże się z siarką na siarkowódór, pod wpływem którego dwubenzyl daje również czterofenylotiofen.

¹⁾ Dziewoński, B. 36, 962, 3768 (1903).

²⁾ L. Szperl i T. Wierusz Kowalski, Chemik Polski, 15, 19 (1917).

³⁾ Fromm i Achert, B. 36, 534 (1903).

Jako proces uboczny ma miejsce redukcja wodorem niewielkich ilości czterofenylotiofenu na czterofenylobutan.



Zarówno z pracy przytoczonej, jak i z badań niniejszych wynika, że we wszystkich tych przypadkach, w których pod wpływem siarki w wysokich temperaturach tworzy się czterofenylotiofen, powstaje również w niewielkich ilościach czterofenylobutan.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Mieszaninę jednego mola dwubenzylu i dwóch moli siarki ogrzewano około 11 godzin w łaźni ze stopu Wooda do temp. 275 — 285°. Wkrótce po rozpoczęciu ogrzewania począł wydzielać się burzliwie siarkowódór; zjawisko to trwało z jednakową siłą blisko 2½ godziny. Po zakończonej reakcji otrzymaną ciecz zlano do parownicy, gdzie wolno stygła podczas ciągłego mieszania. Po upływie ½ godziny produkty reakcji zastygły na ciemno brunatną twardą masę krystaliczną. Roztarto ją w moździerzu, a następnie wyklócono w ciągu ½ godziny z 1 litrem suchego acetonu. Po odessaniu, pozostały materiał stały miał barwę znacznie jaśniejszą, przesącz zaś był ciemno-czerwony. Oddestylowany z niego aceton użyto znowu do wyklócania z nim masy stałej, którą to operację powtarzano aż do otrzymania 1/10 ilości produktu pierwotnego, co wymagało wykonania 18 wyciągów. Próbką substancji, pozostałej po wyparowaniu acetonu, przekrystalizowana z wrzącego alkoholu, okazała się czterofenylotiofenem (temp. topn. 184°).

Biały, bardzo drobno krystaliczny proszek, który pozostał po wielokrotnej ekstrakcji acetonem, był dalej oczyszczany drogą krystalizacji początkowo z benzenu, następnie z ksylenu. Po 8-krotnym przekrystalizowaniu temp. topn. tej substancji wynosiła 251,5 — 252° i nie uległa podwyższeniu po ponownej krystalizacji. Otrzymany produkt jest dosyć dobrze rozpuszczalny w gorącym benzenie (około 2 g w 50 cm³ benzenu), we wrzącym ksylenie prawie trójkrotnie lepiej. W warstwach grubszych jest barwy białej, w cienkich — niebieskawej, roztwory — bezbarwne. Nie odbarwia wody bromowej i roztworu nadmanganianu potasowego.

Analiza dała wyniki następujące:

I. Z 0,1272 g produktu otrzymano 0,4343 g CO₂ i 0,0791 g H₂O; II. z 0,1427 g produktu — 0,4865 g CO₂ i 0,0908 g H₂O.

Dla C₁₄H₁₄ wyliczono C — 92,75, H — 7,23. Znaleźiono: I. C — 93,11; H — 6,96; II. C — 92,98, H — 7,12.

Ciężar cząsteczkowy został oznaczony metodą Rasta w kamforze:

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cięż. cząst.
40,10 mg	4,25 mg	12	349,8
57,10 „	4,00 „	7,15	357,9

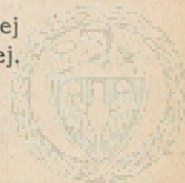
Ciężar cząsteczkowy wyliczony dla $C_{28}H_{26} = 362$.

Dane powyższe pozwalają na utożsamienie badanego produktu z symetrycznym czterofenylobutanem.

Streszczenie.

Zostało zbadane działanie siarki na dwubenzyl. Wykryto obecność i wyjaśniono istotę, otrzymanego i w innych podobnych pracach, związku, topn. w temp. $251,5 - 252^0$, oraz podano tłumaczenie przebiegu reakcji. Zaznaczony związek, tworzący się jako produkt uboczny, został utożsamiony z symetrycznym czterofenylobutanem, a to na podstawie rezultatów analizy i pomiarów ciężaru cząsteczkowego, jak również przez porównanie z opisem własności tego węglowodoru, otrzymanym przez Fromma i Acherta inną drogą.

Zakład Chemji Organicznej
Politechniki Warszawskiej.



Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl untersucht; hierbei wurde die bisher strittige Identität des bei $251,5 - 252^0$ schmelzenden Nebenproduktes endgültig klargestellt, ausserdem wurde eine Interpretation des Reaktionsmechanismus gegeben. Das erwähnte Nebenprodukt wurde als symmetrisches Tetraphenylbutan identifiziert, dies wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sowie durch Vergleich mit dem von Fromm und Achert auf anderen Wegen erhaltenen Tetraphenylbutan bewiesen.

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule. Warschau.