

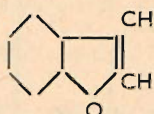
O działaniu siarki na związki organiczne. XIII.

Über die Wirkung von Schwefel auf organische Verbindungen. XIII.

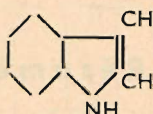
(Zusammenfassung s. S. 810)

Pirol, poddawany działaniu siarki bądź to sam w 125°, bądź w warunkach jeszcze łagodniejszych, gdyż w temp. wrzenia roztworów benzenowych, ulega całkowitemu rozpadowi na siarkowodor, węgiel i amoniak. To zachowanie się dobitnie świadczy o nietrwałości jego układu pierścieniowego.

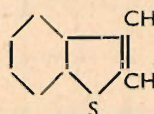
Z trzech analogicznie zbudowanych związków heterocyklicznych: kumaronu (I), indolu (II) i tionaftenu (III),



I



II

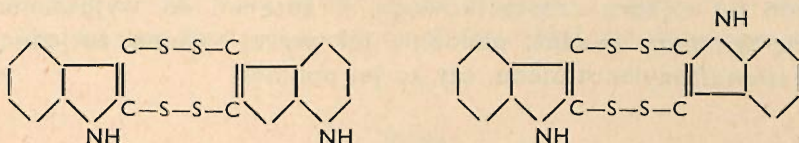


III

tylko kumaron w stosunku do działania siarki w 170—180° wykazuje podobną do pirolu nietrwałość, dając w rezultacie siarkowodor, węgiel i prawdopodobnie wodę, natomiast z dwóch pozostałych substancji powstają pod odwodorniającym i kondensującym wpływem siarki nowe związki, więcej pod względem swej budowy złożone od wyjściowych.

Z indolu, ogrzewanego z siarką w 150—160°, otrzymuje się oprócz siarkowodoru, smolista masa, w której znajdują się dwa główne produkty reakcji, ślady jakiejś substancji, nadającej w pewnym okresie oczyszczania materiału silną niebieskofioletkową fluorescencję roztworom, zwłaszcza metanolowym i etanolowym, a także domieszka, tworząca na powietrzu wybitnie zieloną smołę, która uporczywie pokrywa produkt krystaliczny i bardzo utrudnia doprowadzenie go do wymaganej czystości. Jeden produkt jest barwy żółtej, krystalizuje się z acetonu w pryzmatach o wyglądzie belek, topnieje z rozkładem w 298—298,5°; trudno rozpuszcza się w zwykłych organicznych rozpuszczalnikach, z acetonu krystalizuje się z jedną jego cząsteczką. Jak wynika z analiz i pomiaru ciężaru cząsteczkowego, posiada on wzór $C_{16}H_{10}N_2S_4$. Wzór ten świadczy, że cząsteczka związku składa się z dwóch reszt indolowych, związanych ze sobą za pomocą czterech atomów siarki. Wysoka t. t. tego związku i trudna rozpuszczalność wskazują na wytworzenie się nowego pierścienia. Stosunkowo mała dotychczasowa znajomość tej substancji, a także obowiązek liczenia się z tautomerycznymi odmianami indolu nie pozwalają już obecnie na ustalenie wzoru budowy;

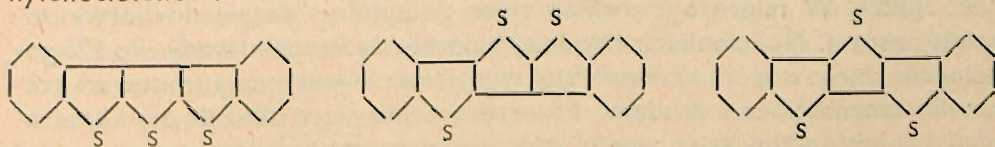
trudno jednak nie zanotować dużego prawdopodobieństwa, że omawiana substancja posiada jeden z dwóch poniższych wzorów izomerycznych.



Drugi produkt bezbarwny, dobrze rozpuszczalny w acetonie, krystalizuje się z niego w postaci przezroczystych czworokątnych płytek; z benzenu, w którym rozpuszcza się dosyć trudno, wypadają lśniące blaszkowate kryształki. T. t. z jednoczesnym rozkładem wynosi 264—265°. Produkt siarki nie zawiera. Danym analizy i pomiaru wielkości cząsteczki odpowiada wzór cząsteczkowy $C_{16}H_{12}N_2$. Czyni on prawdopodobnym wniosek, że badana substancja składa się z dwóch reszt indolowych C_8H_6N , związanych ze sobą za pomocą atomów węgla z wytworzeniem nowego pierścienia.

Opisane wyniki nie są w zgodzie z rezultatami pracy *Madelunga i Tencera*¹⁾. Badacze ci, ogrzewając indol z siarką w 180—190° w ciągu dwóch godzin, znaleźli jeden tylko produkt reakcji: bezbarwny, topniejący z rozkładem w 326°, posiadający w roztworach silną fluorescencję, pod wpływem słabych środków utleniających zmieniający się na bezkształtną substancję zieloną i podobnie zachowujący się pod działaniem powietrza, o wzorze cząsteczkowym $C_{14}H_{12}N_2$. Praca ta została przeze mnie ściśle powtórzona i otrzymane produkty reakcji dokładnie skontrolowane. Pokazało się, że i w tych warunkach powstają tylko dwa wyżej opisane produkty, substancji zaś, podanej przez *Madelunga i Tencera*, zupełnie nie znaleziono.

Tionafteń reaguje z siarką dosyć opornie, gdyż nawet w 230—240° szybkość wydzielania się siarkowodoru nie jest zbyt wielka. Z materiału poreakcyjnego wyodrębniono dwa bezbarwne produkty krystaliczne o jednakowym wzorze empirycznym $C_{16}H_8S_3$. Jeden z nich, topniejący w 190—193° jest rozpuszczalny w pospolicie używanych rozpuszczalnikach organicznych, a zwłaszcza w chloroformie. Z pomiarów wielkości cząsteczki wynika, że jego wzór empiryczny odpowiada cząsteczkowemu. Te dane pozwalają mniemać, że omawiany produkt składa się z dwóch reszt tionaftenu, złączonych ze sobą dzięki wytworzeniu się pierścienia tiofenowego, a więc, że posiada on jeden z trzech poniższych wzorów izomerycznych dwutionaftenylenotiofenów:



Druga substancja w postaci białych, silnie lśniących kryształów, topnieje w 292—293°. Odznacza się ona złą rozpuszczalnością w wielu

rozczywnikach, a w kamforze, retenie, i wielocząłonowych pierścieniowych ketonach jest praktycznie nierozpuszczalna. To stanowi przeszkodę do oznaczenia jej ciężaru cząsteczkowego, a zatem i do wyjaśnienia, czy substancję tę należy uważać, podobnie jak wyżej opisaną, za jedną z odmian dwutonaftenylenotiofenu, czy za jej polimer.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Pirol.

17 g świeżo przedestylowanego pirolu, wrzącego w 129—130° (748,8 mm Hg) i 12,1 g siarki (stos. 2:3) ogrzewano w kolbce z chłodnicą powietrzną w łaźni ze stopu Wooda. Po kilku minutach ogrzewania w 125° (termometr w łaźni) począł wydzielać się siarkowodór, ciecz szybko ciemniała, a po godzinie nabrała barwy ciemnobrunatnej, prawie czarnej. Po 2 godzinach zauważono wydzielanie się amoniaku. Pomimo wydobywania się jeszcze siarkowodoru po 14 godzinach ogrzewanie przzerwano. Po ostygnięciu produkty reakcji składały się z czarnej masy stałej i niewielkiej ilości cieczy. Masę stałą stanowił węgiel i siarka, ciecz — pirol i nieco substancji smolistej o barwie krwistoczerwonej.

25 g pirolu, 18 g siarki (stos. 2:3) i 25 cm³ benzenu ogrzewano do wrzenia w kolbce z chłodnicą odwróconą. Zjawiska analogiczne, jak w próbie poprzedniej. Po 18 godzinach, wobec znacznego wydzielania się amoniaku i osiadania kropelek żółtej cieczy w chłodnicy, ogrzewanie zakończono. W kolbce — ciecz ciemnoczerwona i osad; po przesączeniu i przemyciu osadu benzenem przesącz odparowano, otrzymując ciecz krwistoczerwoną o zapachu pirolu oraz produkt krystaliczny; ten rozpuścił się całkowicie w siarczku węgla i wydzielił się z niego w postaci charakterystycznych dla siarki kryształów. Osad pierwotny okazał się węglem.

Kumaron.

39 g świeżo przedestylowanego kumaronu o t. w. 173—175° (758 mm Hg) i 10,5 g siarki (stos. 1:1) ogrzewano w kolbce z chłodnicą powietrzną na łaźni ze stopu Wooda (termometr w stopie). Podczas ogrzewania do 160° wydzielanie się siarkowodoru było bardzo małe; w 170—180° siarkowodór wydzielał się znacznie obficie. W gorącym kumaronie rozpuściła się cała ilość siarki. W miarę ogrzewania ciecz ciemniała i doszła do barwy zupełnie czarnej. Na ściankach chłodnicy zbierały się kropelki wody. Po 125 godzinach siarkowodór przestał się wydzielać. Otrzymany materiał stanowiła czarna ciecz z osadem. Po przesączeniu ciecz okazała się kumaronem z subtelną zawiesiną węgla oraz nieznacznymi ilościami rozpuszczonej w niej siarki. Osad składał się z węgla, jednoskośnej siarki i bardzo małej ilości brunatnoczerwonego produktu, nie rozpuszczalnego w siarczku węgla.

22,6 g kumaronu i 9,6 g siarki (2:3) ogrzewano w poprzednio wskazanych warunkach w ciągu 30 godzin. Po ostygnięciu produkty reakcji miały wygląd stałej czarnej masy, w której, po usunięciu za pomocą przemywania alkoholem resztek kumaronu, zdołano stwierdzić jedynie obecność węgla i siarki.

Indol.

(Współpracowniczka Maria Szat sznajder).

Dwie porcje po 50 g indolu i 20,6 g siarki ogrzewano w 150—160° w ciągu 52 godzin. W czasie ogrzewania siarkowodór wydziela się bardzo silnie, ciecz staje się rubinowoczerwona, ciemnieje coraz więcej i gęstnieje. Otrzymany materiał jest w temp. pokojowej stały w postaci ciemnobrązowej, miejscami nawet czarnej masy. Po poddaniu trójkrotnemu wyklócaniu z alkoholem, w celu usunięcia indolu, i dwukrotnemu wyklócaniu z siarczkiem węgla, aby pozbyć się siarki, krystalizowano go wielokrotnie z acetonu, otrzymując dwa produkty. Jeden z nich, dosyć trudno rozpuszczalny nawet w gorącym acetonie, krystalizuje się z niego w żółtych pryzmatach o t. t. 298—298,5° z jednoczesnym rozkładem. Substancja ta, po jej dokładnym wysuszeniu w próżni w temp. wrzącego ksylenu, została poddana analizie z rezultatami następującymi:

Analiza: 33,46 mg subst. 64,49 mg CO₂ i 8,60 mg H₂O; 29,37 mg subst. 57,64 mg CO₂ i 7,47 mg H₂O; 26,16 mg subst. 1,74 cm³ N₂ (24°, 751 mm Hg); 26,38 mg subst. 1,81 cm³ N₂ (24°, 751 mm Hg); 0,1208 g subst. 0,3243 g BaSO₄; 0,2028 g subst. 0,5301 g BaSO₄. C₈H₅NS₂. Obl. C 53,62%, H 2,79%, N 7,82%, S 35,77%; znal. C 53,38%, 53,52%, H 2,88%, 2,95%, N 7,85%, 7,76%, S 36,02%, 35,90%.

Z danych powyższych dla badanego produktu wypada wzór empiryczny C₈H₅NS₂.

Ciężar cząsteczkowy, również starannie wysuszonej substancji został oznaczony metodą ebulioskopową w specjalnie do tego celu oczyszczonej pirydynie: I. S = 1,6777 g, L = 39,18 g, Δ = 0,145°, M = 338. II. S = 2,9635, L = 39,18 g, Δ = 0,267°, M = 345. Dla C₁₆H₁₀N₂S₄ obliczono M = 358.

Badana substancja krystalizuje się z acetonu z jedną jego cząsteczką, jak świadczą o tym dane poniższe: 0,4448 g substancji, ogrzewanej w ciągu 15 godzin w próżni do 139°, doszło do stałego ciężaru, straciwszy 0,0634 g, a więc 13,96%, strata zaś obliczona dla związku o wzorze C₁₆H₁₀N₂S₄ + 1CH₃.CO.CH₃ wynosi 14,25%.

Drugi produkt znacznie lepiej rozpuszczalny w acetonie od pierwszego, zdołano wyodrębnić z ługów pokrystalicznych drogą następującą: po wyparowaniu z nich acetonu pozostała masa stała była bardzo zanieczyszczona substancjami smolistymi; przez wyklócanie z zimnym acetonem udało się wydzielić większość nierozpuszczonego w nim produktu żółtego; z przesączu smolistego, po wielokrotnej krystalizacji z gorącego acetonu, otrzymano substancję bezbarwną. Podczas jej oczyszczania występuje niebieskofioletkowa fluorescencja, szczególnie silna w roztworach alko-

holowych, a także zjawia się, przylegająca do kryształków substancja smolista, zieleniejąca na powietrzu. Wraz z gruntownym oczyszczeniem obydwu te zjawiska znikają zupełnie. Otrzymany produkt krystalizuje się w bezbarwne czworokątne płytki, topnieje z rozkładem w 264—265°.

Analiza: 21,01 mg subst. 63,61 mg CO₂ i 10,20 mg H₂O; 19,01 mg subst. 57,69 mg CO₂ i 8,90 mg H₂O; 20,21 mg subst. 2,14 cm³ N₂ (23,3° 751,6 mm Hg); 16,87 mg subst. 1,74 cm³ N₂ (18,2° 756,1 mm Hg).
C₈H₈N. Obł.: C 82,76%, H 5,17%, N 12,07%. Znal.: C 82,57%, 82,76%, H 5,43%, 5,24%, N 12,06%, 12,03%.

Pomiar ciężaru cząsteczkowego metodą R a s t a w kamforze: I. S = 0,0032 g, L = 0,0309 g. Δ = 18,6°, M = 220,5; II. S = 0,0029 g, L = 0,0288 g, Δ = 18,0°, M = 221,5. Dane powyższe pozwalają na przyjęcie dla badanej substancji wzoru C₁₆H₁₂N₂, obliczony bowiem ciężar takiej cząsteczki — 232.

Powtórzenie badań Madelunga i Tencera. 10 g indolu i 4 g siarki ogrzewano w ciągu 4 godzin w 185—190° (termometr w stopie Wooda); siarkowodór wydzielał się obficie. Gorącą zawartość kolbki (częściowo gęsta masa) wylano na parownicę, po ostygnięciu sproszkowano i wykłócono dwukrotnie z acetonem, odsączono: na sączku żółty proszek (A), przesącz — krwistoczerwony. Po odparowaniu z niego acetonu pozostała smolista masa; zadano ją stężonym roztworem siarczku sodowego i pozostawiono na 10 godzin, po czym odsączono: przesącz żółty, na sączku, po przemyciu wodą, produkt stały, ciemnobrązowy. Przekrystalizowano go z niewielkiej ilości gorącego acetonu i odessano: osad jasnożółty (B), przesącz po odparowaniu acetonu, stanowił czarny lepki materiał smolisty (C), rozsmarowano go na płytce kaolinowej. Osad (B) wymyto kilkakrotnie zimnym acetonem — pozostał żółty proszek krystaliczny; ten po dokładnym oczyszczeniu topniał z rozkładem w 298° i posiadał wszystkie cechy identyczne z opisanym przeze mnie związkami o wzorze C₁₆H₁₀N₂S₄. Produkt otrzymany po wyparowaniu acetonu, którym przemycano osad (B), oczyszczono przez krystalizację z wrzącego benzenu z węglem aktywowanym. W czasie pierwszych krystalizacji zjawia się silna niebieskofioletkowa fluorescencja roztworów, a wypadająca z nich substancja nabiera na powietrzu soczystej barwy zielonej. W dalszych krystalizacjach objawy te stopniowo się zmniejszają, aż na koniec znikają zupełnie — pozostaje substancja bezbarwna, nie zmieniająca się na powietrzu, nie posiadająca w swym składzie siarki i w cechach fizycznych zgodna ze związkiem C₁₆H₁₂N₂, opisanym wyżej. Materiał (C) po zdjęciu z płytki ogrzewano z benzenem do wrzenia; jako część nie rozpuszczona pozostało nieco brunatnoczerwonego bezkształtnego osadu, rozpuszczalnego w acetonie z barwą amarantową; z roztworu benzenowego, po oczyszczeniu go węglem aktywowanym otrzymano pewną ilość omówionej wyżej substancji bezbarwnej o t. t. 264—265°. Żółty proszek (A), po 10-godzinym działaniu nań stężonego roztworu siarczku sodowego, przesączono, otrzymując także żółty pył krystaliczny, który okazał się notowanym już tu związkiem C₁₆H₁₀N₂S₄.

Tionaften.

26,8 g tionaftenu, topniejącego w 30—32°, i 9,6 g siarki (stos. 2:3) ogrzewano na łaźni ze stopu Wooda. W temp. ok. 160° zjawily się pierwsze ślady siarkowodoru, ciecz stała się pomarańczowa. Wobec powolnego przebiegu reakcji temp. podnoszono stopniowo do 230—240°; w tych warunkach siarkowodor wydzielal się dosyć dobrze. Ciecz w ciągu kilku godzin prawie zupełnie zczerniała. Ogrzewanie trwało około 80 godzin. Produkty reakcji w postaci stałej masy zostały sproszkowane i wykłócone dwukrotnie z zimnym alkoholem w celu usunięcia pozostałego tionaftenu, a następnie kłócono je z siarczkiem węgla, aby pozbyć się siarki. Po odessaniu, stałą pozostałość próbowano wyciągnąć gorącym alkoholem, acetonem, kwasem octowym, benzenem. Ze wszystkich tych wyciągów wydzielają się niewielkie ilości substancji, krystalizującej się w bardzo drobnych zrostach. Mimo wielokrotnej krystalizacji z wyżej podanych cieczy z dodatkiem węgla aktywowanego, a na koniec z chloroformu, w którym produkt rozpuszcza się dobrze, miał on zabarwienie żółtawe. Rozpuszczano go w chloroformie i wykłócono z rtęcią, pozbywając się w ten sposób pozostałej jeszcze domieszki siarki, nadającej substancji zabarwienie. Czysty produkt jest zupełnie bezbarwny, topnieje w 190—193°.

Analiza: 23,72 mg subst. 56,40 mg CO₂ i 6,01 mg H₂O; 22,28 mg subst. 53,02 mg CO₂ i 5,72 mg H₂O; 0,1798 g subst. 0,4278 g BaSO₄; 0,1659 g subst. 0,3918 g BaSO₄.
C₁₆H₈S₃. Obl.: C 64,87%, H 2,70%, S 32,42%. Znal.: C 64,85%, 64,90%, H 2,83%, 2,87%, S 32,61%, 32,38%.

Ciężar cząsteczkowy tej substancji został oznaczony metodą R a s t a w kamforze: S=0,0029 g, L = 0,0367 g, Δ = 11,3°, M = 265.

Otrzymana doświadczalnie liczba 265 wskazuje, że badany produkt posiada wzór cząsteczkowy C₁₆H₈S₃, gdyż wyliczony ciężar cząsteczkowy wynosi — 296.

Materiał stały, który pozostał po wyparowaniu siarczku węgla, wyciągano najpierw alkoholem na gorąco, otrzymując niewielkie ilości wyżej opisanego produktu. Następnie zastosowano ekstrakcję gorącym kwasem octowym. Podczas stygnięcia roztworu wydzielaly się silnie lśniące kryształki, które po odessaniu były podobne do sproszkowanego glinu. Dalsze oczyszczanie prowadzono drogą krystalizacji z gorącego chloroformu, w którym rozpuszczalność tej substancji, jak i w wielu pospolitych rozczynnikach, jest niewielka. Białe lśniące kryształki o t. t. 292—293° poddano mikroanalizie:

Analiza: 3,980 mg subst. 9,44 mg CO₂ i 1,01 mg H₂O; 3,975 mg subst. 9,43 mg CO₂ i 1,00 mg H₂O; 4,457 mg subst. 10,646 mg BaSO₄; 1,945 mg subst. 4,640 mg BaSO₄.
C₁₆H₈S₃. Obl.: C 64,87%, H 2,70%, S 32,42%. Znal.: C 64,69%, 64,70%, H 2,84%, 2,81%, S 32,81%, 32,77%.

Jak widać, dane analizy wskazują na wzór empiryczny C₁₆H₈S₃.

Otrzymanie niewielkiej ilości tego produktu czyniło zasadniczo możliwym oznaczenie jego ciężaru cząsteczkowego tylko metodą R a s t a; próby wykazały jednak praktyczną nierozpuszczalność substancji zarówno w kamforze, jak i w egzaltynie, wskutek czego jej ciężar cząsteczkowy nie mógł być oznaczony.

Składam podziękowanie p. Edwardowi Strączyńskiemu za wykonanie pomiarów ciężarów cząsteczkowych większości omawianych w tej pracy substancji.

Streszczenie.

W pracy niniejszej zostało zbadane działanie siarki na pirol, kumaron, indol i tionafteń. Pierwsze dwa związki w warunkach reakcji rozpadają się na węgiel, siarkowodór i amoniak lub wodę, co wskazuje na nietrwałość ich układów pierścieniowych. Z indolu wytwarza się związek usiarczony $C_{16}H_{10}N_2S_4$ i substancja nie zawierająca siarki o wzorze $C_{16}H_{12}N_2$. Wskutek rozbieżności rezultatów z analogicznymi badaniami Madelunga i Tencera praca ich została powtórzona, wykazując słuszność wyników wyżej podanych. Tionafteń, reagując z siarką daje dwie substancje bezbarwne o wzorze empirycznym $C_{16}H_8S_3$. Dla jednej z nich wzór ten jest zarazem wzorem cząsteczkowym, nasuwającym wniosek, że substancja ta jest jednym z trzech możliwych dwutionafteńnylenotiofenów. Z powodu trudnej rozpuszczalności drugiego produktu jego ciężar cząsteczkowy nie mógł być oznaczony, i kwestia, czy jest on izomerem substancji pierwszej, czy też polimerem którejś z trzech odmian zaznaczonej wyżej pochodnej tiofenowej tionafteńnu, pozostaje otwartą.

Zakład Chemii Organicznej
Politechniki Warszawskiej.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wirkung von Schwefel auf Pyrrol, Cumaron, Indol und Thionaphten studiert. Die beiden ersten Verbindungen zerfallen unter dieser Einwirkung in Kohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak bzw. Wasser, was davon zeugt, dass ihre Ringsysteme wenig widerstandsfähig sind.

Aus Indol entsteht die geschwefelte Verbindung $C_{16}H_{10}N_2S_4$ und eine schwefelfreie Substanz $C_{16}H_{12}N_2$.

Da sich mit den analogen Nachforschungen von Madelung und Tencer Unstimmigkeiten zeigen, so wurde deren Arbeit wiederholt, wobei die oben angegebenen Resultate bestätigt werden konnten.

Thionaphten gibt bei der Reaktion mit Schwefel zwei farblose Substanzen von der empirischen Formel $C_{16}H_8S_3$.

Für die eine ist dies gleichzeitig die Molekularformel, was zur Folgerung führt, dass diese Substanz eines von den drei möglichen Dithionaphten-nylen-Thiophene ist. Wegen der Schwerlöslichkeit der anderen Substanz

konnte das Molekulargewicht derselben nicht bestimmt werden, und die Frage, ob hier ein Isomer der ersten Substanz oder ein Polymer eines der möglichen obenerwähnten Thiophen-Abkömmlinge des Thionaphtens vorliegt, bleibt unentschieden.

Institut f. organische Chemie der Technischen
Hochschule. Warszawa.

PRZYPISY.

- 1) Madelung i Tencer, Ber. **48**, 953 (1915).
-

