

LUDWIK SZPERL

O działaniu siarki na związki organiczne I.

Węglowodory (zestawienie prac).

Na kilka lat przed wojną, studjując literaturę, dotyczącą działania tlenu i ozonu na związki organiczne, zadałem sobie pytanie, jak zachowuje się siarka w stosunku do związków węgla. Wówczas jeszcze przekonałem się, że w przeciwieństwie do nader okazałego dorobku jak teoretycznej, tak i doświadczalnej wiedzy chemicznej z zakresu działania tlenu czy chlorowców na związki organiczne, dziedzina badań analogicznych nad siarką jest w literaturze chemicznej reprezentowana bardzo ubogo. Inny zakres pracy mojej w owych czasach, wywołany panującymi wtedy w pracowni warunkami, przyczynił się do odłożenia interesującego mnie pytania na później. Z chwilą otwarcia polskich uczelni wyższych, aczkolwiek z trudnościami w stosunku do literatury bieżącej i preparatów, przystąpiłem do lepszego zapoznania się z dawniej pomyślanym zagadnieniem.

Po przejrzeniu literatury, dotyczącej działania siarki na związki organiczne, pokazało się, że, gdy dla niektórych klas związków organicznych istnieje pewna liczba prac i wzmianek z tej dziedziny, dla innych nie udało mi się znaleźć nie tylko opisu szczegółowszych badań, lecz nawet i wzmianek; żadna zaś klasa związków organicznych nie jest zbadana w stosunku do działania siarki tak, aby praca ta mogła być uważana za skończoną. Zatem, już tylko z teoretycznego punktu widzenia należy dążyć do uzupełnienia braków i luk, a mając wzgląd choćby na obecność siarki w ropie naftowej i niewyjaśnioną dotychczas budowę wielu barwników, zawierających ten pierwiastek, można się spodziewać, że w razie pracy pomyślnej dać ona może i dodatnie wyniki praktyczne.

Ponieważ w literaturze chemicznej, odnoszącej się do wyżej omawianego przedmiotu, największa stosunkowo ilość prac poświęcona jest działaniu siarki na węglowodory, brak jednak zupełnie zestawienia wyników otrzymanych, przeto podaję poniżej rezultaty badań dotychczasowych tej klasy w zwięzłym streszczeniu, rozpoczynając je od kilku wzmianek o próbach najdawniejszych działania siarki na związki organiczne.

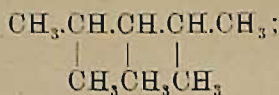
Najdawniejszy ślad badań działania siarki na związki organiczne spo-

tykamy w notatce Homberga (początek XVIII w.), że przez destylację terpentyny z siarką powstaje „kwaśna woda” i „niepalna ziemia”. W pierwszej połowie ubiegłego stulecia znajdujemy próby Radiga¹⁾ i Andersona²⁾ ogrzewania siarki z oliwą, z kwasem stearowym. O dwa lata wcześniejszą od ostatniej jest praca Reimscha³⁾: ogrzewał on łój wołowy, olej lniany i t. p. z siarką i otrzymał w rezultacie materiały, które chciał opracować, podczas zaś reakcji wydzielają się tak znaczne ilości siarkowodoru, zauważonego również przez wyżej wspomnianych badaczy, że proponował on tę właśnie drogę jako sposób praktyczny otrzymywania H_2S . Taką samą myśl wyrazili Johnstone i Fletscher⁴⁾, gdy przekonali się, że podczas gotowania parafiny z siarką wydzielają się bardzo znaczne ilości siarkowodoru.

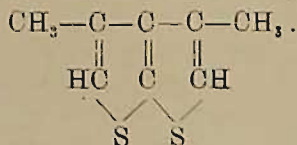
Przechodząc do opisu prac i rezultatów nad działaniem siarki na węglowodory, słuszniej będzie porzucić porządek chronologiczny, a podzielić badania odnośnie na dwie grupy: pierwszą—dotyczącą węglowodorów z łańcuchem otwartym, drugą—węglowodorów pierścieniowych, przeważnie aromatycznych.

Z węglowodorów szeregu metanu robione były próby z n-heksanem przez E. Spaniera⁵⁾. Heksan po gotowaniu pod ciśnieniem zwykłym z siarką przez czas dłuższy pozostał całkowicie bez zmiany. Nie zmienił się on również i przez ogrzewanie z siarką w zatopionej rurze do 210° w ciągu 24 godzin. Próba ostatnia, polegająca na 48 godzinnym ogrzewaniu heksanu z siarką do 400° i następnym działaniu na produkty reakcji mieszaniny stężonego HNO_3 i H_2SO_4 pozwoliła skonstatować zapach nitrowym związkom aromatycznym właściwy, jednak usiłowania wyodrębnienia tych ciał w postaci wolnej, lub wykrycia, po zredukowaniu grup nitrowych, odpowiadających im amin dały wyniki ujemne. Jako rezultat długotrwałego ogrzewania n-oktanu z siarką w t. $270-280^\circ$ otrzymał W. Friedmann⁶⁾, oprócz siarkowodoru i innych nie badanych przez niego gazów, dosyć znaczne ilości węgla, pochodną tiofenu, jak sądzi dwuetylo lub metylopropylo tiofen w bardzo niewielkiej wydajności (2,3%) i w jeszcze nieco mniejszej ciału, któremu nadaje wzór dwumetylotiofenu. Chcąc wyjaśnić powstawanie dwóch związków ostatnich przypuszcza Friedmann, że gdy podczas krótkotrwałego ogrzewania do temperatury $600-800^\circ$ węglowodórów nasyconych, zachodzi przesuwanie się atomów wodoru od jednych atomów węgla do drugich i rozpad cząsteczki na węglowodór nasycony i nienasycony, jak to stwierdził Haber, to w temperaturze, której podlegał n-oktan podczas ogrzewania z siarką nastąpiła tylko wędrówka atomów wodoru, doprowadzająca do wytworzenia się izomeronu o budowie następującej:

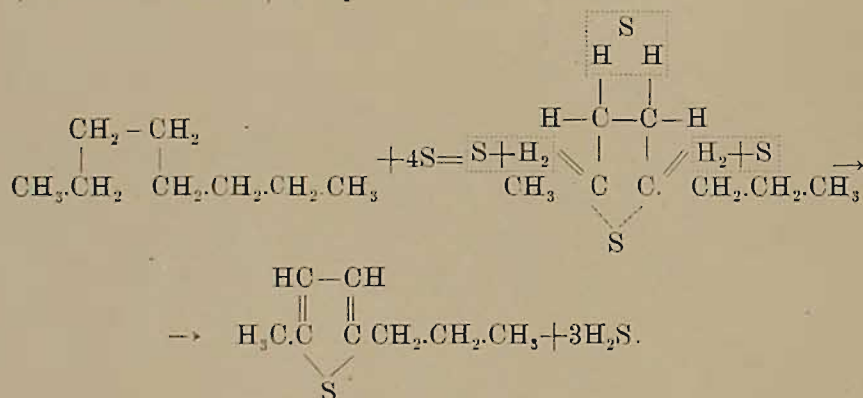
¹⁾ Pharm. Centrbl. 1833, 816; ²⁾ Ibid. 1840, 737; ³⁾ J. f. pr. Ch. 1838, 442; ⁴⁾ Jahresh. ü. d. Fortsch. d. Ch. 1879, 203; ⁵⁾ Zur Kenntnis d. Wirk. d. Schwefels auf Kohlenw. und Schwefelgehaltes der Erdöle (Dis. Berlin 1910) 31, 36; ⁶⁾ Ber. B. 49, 1344.



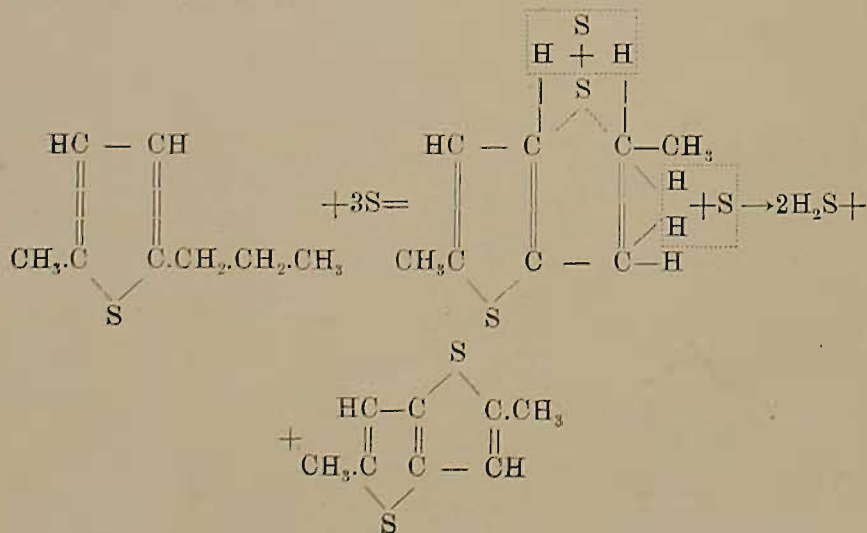
z niego i siarki miał następnie powstać dwumetylotiofen:



Podobnie według Friedmanna należy objaśniać i fakt tworzenia się pochodnej tiofenu. Tłómaczenie to nie wydaje się przekonywującym: z n-oktanu, bowiem, można bez ryzykownych przypuszczeń zjawisk izomeryzacyjnych wyprowadzić powstanie pochodnej tiofenu, jako jednego ze stadiów działania siarki, w myśl równania:



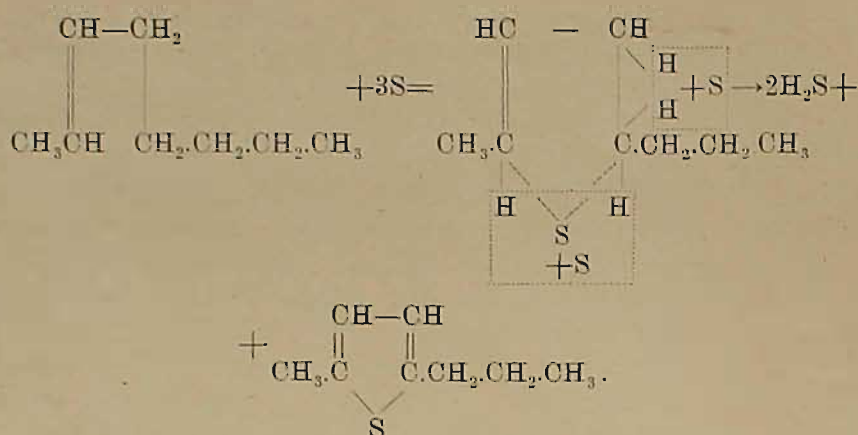
Z powstałego w ten sposób α,α -metylopropylotiofenu wytworzyłaby się w stadium dalszym nie pochodna tiofenu, lecz produkt z nią izomeryczny:



Które z tych dwóch objaśnień jest zgodne z prawdą może być dowiedzione, oczywiście, tylko za pomocą odpowiednich badań doświadczalnych, a tych brak na razie.

Etylen i acetylen były przedmiotem badań, prowadzonych przez W. Meyera i Sandmayera¹⁾. Węglowodory te były przepuszczane przez wrzącą siarkę. W wyniku otrzymano obfite ilości węgla, siarkowodoru i, jak wiadomo, tiofen. Capelle²⁾ na podstawie badań podobnych przypuszcza, że z acetylenu tworzą się początkowo ciała o znacznym ciężarze cząsteczkowym; ulegają one rozpadowi, uwarunkowanemu stosowaną podczas doświadczeń temperaturą. Powstałe w ten sposób cząsteczki reagują z siarką, tworząc tioften, siarkowódór i siarzek węgla. Również i W. Oechsner de Coninck³⁾ przez działanie stopionej siarki na acetylen nie otrzymał tiofenu. Spanier⁴⁾ w doświadczeniach swych z heksylenem i siarką, prowadzonych w t. 210° chociaż skonstatował głębokie zmiany, którym uległ w tych warunkach heksylen pod wpływem siarki, to jednak nie udało mu się otrzymanych produktów, oprócz siarkowodoru i węgla, zdefiniować. Szczęśliwszym pod tym względem był W. Friedmann⁵⁾, gdyż przez ogrzewanie z siarką w t. 270—280° kaprylenu (metylo-n amyloetyleny) otrzymał nie tylko odpowiednią pochodną tiofenową i, według jego zdania, pochodną tioftenu w bardzo nieznacznej wydajności, lecz i dwumetylodwumetylotiofen. powstały z dwóch reszt kaprylenu i atomu siarki, nadto związek $C_{24}H_{38}S_2$, którego budowa nie została udowodniona. Tu pokazało się, że pochodna tiofenowa $C_8H_{12}S$ jest identyczna ze związkiem, omawianym już powyżej, a otrzymanym poprzednio przez Friedmanna z n-oktanu. Autor pomija milczeniem wyświetlenie teoretyczne procesów tworzenia się tego ciała; być może, nie życzył sobie, zachodzących w tym wypadku przemian, opierać na zjawiskach izomeryzacji, jak to uczynił dla n-oktanu. Ta sama teoria, którą podał, uważając ją za bardzo prawdopodobną, dla tworzenia się z cząsteczki n-oktanu związków usiarczonych, powinna mieć zastosowanie i w wypadku kaprylenu. Równanie niżej przytoczone daje wyraz tworzeniu się metylopropyloftiofenu; ten zaś zmienia się w dalszej fazie reakcji pod wpływem siarki tak samo, jak w doświadczeniu z n-oktanem, to jest tworzy izomeron dwumetylotioftenu.

¹⁾ Ber. B. 10, 2176; ²⁾ Bl. 1908[4]²/₄, 150; Chem. Z. 1908, Rep. 258; ³⁾ C. 1908 II, 605; ⁴⁾ Zur Kennt. d. Wirk. d. Schwefels auf Kohlenwasserst. und d. Schwefelgeh. d. Erdöle (Dis. Berlin 1910) 32; ⁵⁾ Ber. B. 40, 1551.



Prace nad węglowodorami aromatycznymi są w literaturze reprezentowane liczniej¹⁾. Zachowanie się benzolu w stosunku do siarki było badane dwukrotnie w jednym prawie czasie. F. Schulze²⁾ ogrzewał w piecu do spalań organicznych w t. 400—500° benzol z siarką w rurach, z których wypompowywał poprzednio powietrze. Wobec złego regulowania temperatury rezultaty poszczególnych doświadczeń były ze sobą niezupełnie zgodne: bądź pozostawało sporo nieużytej siarki, bądź otrzymywano dużo węgla, zawsze jednak wydzielał się siarkowodór, powstawało nieco kryształów, prawdopodobnie dwufenylu, i cieczy, składającej się, sądząc z zapachu, ze związków usiarczonych. Rezultaty te zostały ustalone dzięki pracy Merza i Weitha³⁾, którzy przepuszczali benzol przez wrzącą siarkę.

Chcąc wyjaśnić nieprawidłowości, spostrzegane podczas oznaczania ciężaru cząsteczkowego siarki w toluolu i ksylolu metodą ebullioskopową, L. Aronstein i A. van Nierop⁴⁾ ogrzewali 10 dni siarkę z toluolem do 250—300° w zalutowanej rurze, otwierając ją od czasu do czasu dla wypuszczania obficie wytwarzającego się siarkowodoru. Otrzymana po usunięciu pozostałego toluolu biała masa krystaliczna składała się ze stylbenu i czterofenylotiofenu. Gdy ogrzewanie toluolu z siarką doprowadzać tylko do 200°, lub gotować z chłodnicą odwróconą, to jedynym stałym produktem reakcji jest stylben. Stąd wniosek, że jego wytworzenie się jest bezpośrednim wynikiem odjęcia przez siarkę dwóch atomów wodoru z metylowej grupy toluolu i połączenie się dwóch reszt w ten sposób powstałych. Ze stylbenu i siarki w temperaturze odpowiedniej tworzy się następnie czterofenylotiofen. W rezultacie ogrzewania siarki z p-ksylolem do 200—210° w zatopionej rurze bez jej otwierania w ciągu przebiegu reakcji, został otrzymany p,p-dwumetylodwubenzyl; gdy w innej próbie rura była otwierana i w ten sposób pozbywano się nadmiaru siarkowodoru, to jako pro-

¹⁾ Przyczynki o charakterze fizyko-chem. patrz H. R. Kruyt, Z. f. ph. Ch. 65, 486 (C. 1909, 1, 1142); ²⁾ Ber. B. 4, 33; ³⁾ Ber. B. 4, 484; ⁴⁾ C. 1903, 1, 502.

dukty reakcji wystąpiły: p,p-dwumetylodwubenzyl i p,p-dwumetylostylben. Bezpośrednim produktem działania jest tu, rzecz jasna, p,p-dwumetylostylben, p,p-dwumetylodwubenzyl tworzy się przez redukcję pierwszego siarkowodorem, jak tego zresztą Aronstein i van Nierop dowiedli za pomocą kilku odpowiednich doświadczeń. W tych samych warunkach z siarki i m-ksylolu powstaje m,m-dwumetylodwubenzyl i m,m-dwumetylostylben.

Dzięki doświadczeniom Baumann¹⁾ i jego uczniów Fromma i Kletta zostały poznane produkty działania siarki na styrol i stylben. Pierwszy z tych węglowodorów, ogrzewany z siarką pod ciśnieniem zwykłym stopniowo coraz wyżej aż do 210 — 225°, oprócz siarkowodoru, dał α , β , i α , α -dwufenyloetien i etylobenzol. Z drugiego, ogrzewanego podobnie do 240° powstał czterofenyloetien i nieznaczne ilości innego, nie-dokładnie zbadanego ciała, zawierającego siarkę o t. topn. 240—250°.

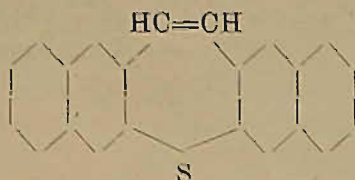
Z dwufenyloetanu i siarki w wyższej temperaturze otrzymał Ziegler²⁾ jedynie dwa węglowodory, a mianowicie—czterofenyloetylen i czterofenyloetan. Próbował on również działania siarki na trójfenyloetan³⁾ chcąc dojść w ten sposób do sześciofenyloetanu; ogrzewał godzinami trójfenyloetan z siarką do 300° i, jak pisze, siarkowodor nie wydzieliał się wcale. Graebe i Mantz⁴⁾ poddawali ogrzewaniu fluoren i siarkę w ilościach cząsteczka na atom w ciągu jednej godziny do 300° i otrzymali w rezultacie czterofenyloetan, gdy zaś do reakcji brali podwójną ilość siarki, lub też ogrzewali dłużej do temperatury 300°—320°, to powstawał czterofenyloetylen.

Z szeregu węglowodorów o pierścieniu naftalinowym omówić należy, zaznaczając wzmiankę Merza i Weitha⁵⁾ o wydzielaniu się siarkowodoru z naftaliny pod wpływem siarki, badania Friedmanna⁶⁾, dotyczące α i β -metylo-naftaliny. Pierwsza daje po 24 godzinnem ogrzewaniu z siarką

w zatopionej rurze w t. 300 — 310° związek o budowie:
$$S \begin{cases} C_{10}H_8S \\ | \\ C_{10}H_8S \end{cases}$$

1,2-dwu- α -naftyloetan, jako produkt główny, α -dwunaftylostylben i picen, jako uboczne, przez ogrzewanie zaś jej w ciągu 72 godzin w t. 320° bez otwierania rury w czasie reakcji udało się wydzielić także ciało o składzie $C_{22}H_{14}S_2$ i t. topn. 232°, prawie nierozpuszczalne w zwykłych używanych rozczynnikach, rozpuszczalne we wrzącym kumolu. Z β -metylo-naftaliny powstały w tych samych warunkach doświadczenia, z wyjątkiem węglowodoru, odpowiadającego picenowi, β -pochodne, izomeryczne z pochodnymi α , a więc α -dwunaftyloetan, β -dwunaftylostylben, i oprócz nich związek $C_{22}H_{14}S$, któremu Friedmann nadał budowę następującą:

¹⁾ Ber. B. 24,3311,28,890; ²⁾ Ber. B. 21,779; ³⁾ Ber. B. 23,2474; ⁴⁾ A. 299,246; ⁵⁾ Ber. B. 4,384; ⁶⁾ Ber. B. 49,277,1352.



Badania Dziewońskiego¹⁾ dały nader ciekawe rezultaty działania siarki w t. 205° na acenaften i β_2 -benzyloacenaften, sprowadzające się do otrzymania trójnaftylenobenzolu, nazwanego dekacyklenem, i dwunaftylenotiofenu z acenaftenu, jako ciała wyjściowego i produktów, odpowiadającej im budowy z β_2 -benzyloacenaftenu, a mianowicie trójbenzylo-trójnaftylenobenzolu i dwubenzylodwunaftylenotiofenu.

W pracach nad zachowaniem się indenu wobec siarki w t. 180—185° wykazał Friedmann²⁾ przedewszystkiem wytworzenie się związku $C_{18}H_{12}S$, powstałego również przez działanie siarki na wodoroiden, o pewnych cechach pochodnej tiofenu, a więc przypuszczalnie dwuindenotiofenu. Następnie, w kilku próbach ogrzewania indenu z siarką w tt. 180—185°, 200—210°, 250° został wykryty szereg ciał usiarczonych $C_{27}H_{20}S$, $C_{36}H_{24}S$, $C_{36}H_{22}S$, $C_{36}H_{24}S_3$, C_{45} (wzg. 41), $H_{32}S$, C_{45} (wzg. 41), $H_{24}S$ o charakterze do asfaltu zbliżonym. Co do ich budowy, to Friedmann wyraża zdanie, że składają się one z odpowiedniej liczby pierścieni indenowych i siarki.

Nakoniec mamy jeszcze do zanotowania jako rezultat doświadczenia, wykonanego przez wyżej wspomnianego badacza, dotyczącego współdziałania siarki z dwucyklopentandienem, otrzymanie związku $C_{10}H_{12}S$ o niewyjaśnionej dotychczas budowie, jak również i znane badania Markownikowa i Spady³⁾ w dziedzinie naftenów i zachowania się ich pewnych przedstawicieli względem siarki w wyższej temperaturze. Z oktonaftenu (sześciowodoro-m-ksylolu) udało się otrzymać m-ksylol, z nononaftenu (sześciowodoropsendokumolu 1, 3, 4)—psendokumol.

Dane powyższe stanowią cały materiał zasadniczy, który udało się znaleźć w literaturze odnośnie do działania siarki na węglowodory. Orjentację w rezultatach prac dokonanych ułatwia zestawienie poniższe: (zob. tabl.)

Aczkolwiek ze streszczenia niniejszego i zestawienia widać, że materiał faktyczny wymaga jeszcze wielu uzupełnień doświadczalnych, zwłaszcza z dziedziny węglowodorów tłuszczowych i wielometylenowych, pozwala on jednak na wyprowadzenie pewnych wniosków ogólniejszych i przeprowadzenie niektórych analogji.

We wszystkich przytoczonych tu wypadkach cechuje siarkę zdolność odciągania od węglowodorów, a jak wskazują wzmianki w literaturze i od wielu innych związków organicznych, atomów wodoru i wytwarzania w ten sposób siarkowodoru. Pozostające w chwili odjęcia atomów wodoru reszty

¹⁾ Ber. B. 36,962;3768;Bl.[3]31,925. ²⁾ Ber. B. 49,50; 683; ³⁾ Ber. B. 20,1850.

przeważnie, bądź wiążą się ze sobą, tworząc wyższe węglowodory, bądź też w wiązaniu tych reszt bierze udział siarka, jako ogniwo, i powstają związki usiarczone. W zdolności siarki do odejmowania wodorów upatrywać należy analogję pomiędzy nią a bromem, jak również i chlorem, które to ciała mają w odpowiednio wysokiej temperaturze własność tę samą. Z fluorenu, bowiem, pod wpływem bromu i chloru w wyższych temperaturach powstaje według Graebego i Mantza¹⁾ bromowodór, względnie chlorowodór, i dwufluorenoetylen.

Najwięcej odporne na działanie siarki są początkowe człony szeregu metanu. Względna łatwość działania siarki na parafinę przypisać należy częściowemu rozpadowi w warunkach reakcji węglowodorów nasyconych, składników parafiny, na nienasycone. Te, wogóle, najłatwiej reagują z siarką, a zmiany w ten sposób wywołane sięgać mogą bardzo głęboko, aż do całkowitego odjęcia wodoru. Pośrednie miejsce w stosunku do działania siarki pomiędzy węglowodorami nasyconymi i nienasyconymi zajmują węglowodory aromatyczne. Sam benzol najwięcej zbliża się do węglowodorów nasyconych, gdyż dopiero w temperaturze wyższej od 400° poddaje się działaniu siarki, tworząc dwubenzyl. Jest to zarazem jedyny bezsprzeczny wypadek, w którym pod wpływem siarki usunięty został z węglowodoru wodór pierścienia. We wszystkich wypadkach pozostałych wodory, znajdujące się w pierścieniach aromatycznych zachowują się względem siarki obojętnie, a reakcji ulegają tylko wodory łańcuchów bocznych. Ich częściowe, lub całkowite usunięcie prowadzi do syntezy węglowodoru, bądź związku usiarczonego, przeważnie pochodnej tiofenu. Np., z toluolu powstaje stylben, a następnie czterofenyltiofen, z m-p-ksylolów — odpowiednia pochodna stylbenu i tiofenu. Tam, gdzie wskutek budowy, wytworzenie się pierścienia tiofenowego nie jest możliwe, jak np. w dwufenylometanie, fluorenie, tworzą się tylko węglowodory skondensowane z dwóch reszt substancji wyjściowej. Na węglowodór wyjściowy, lub na pierwiastkowo wytworzone ciała wykazuje także swój wpływ redukujący, powstający podczas reakcji siarkowodór. Jemu zawdzięczać należy otrzymywanie nieznacznych ilości etylobenzolu ze styrolu, dwumetylodwubenzylu z badanych ksylolów.

Gdy we wszystkich opisanych wypadkach węglowodory otrzymane składają się z dwóch reszt związku wyjściowego, to rezultaty otrzymane w pracy z acenaftenem i β_2 -benzyloacenaftenem, stanowią pod tym względem ciekawe wyjątki: tu, bowiem, wiążą się w jedną całość nie tylko trzy reszty, przez odjęcie wodorów powstałe, tworząc pierścień benzolowy, lecz przypuszczalnie jednocześnie i dwie także reszty z siarką, jako z resztą trzecią, co powoduje powstanie pierścienia tiofenowego.

Podobnie, gdy w większości wyników doświadczalnych typowymi przedstawicielami związków usiarczonych są pochodne tiofenu, to jednak w pe-

¹⁾ A. 926,240.

wnych warunkach, zależnych od budowy związku wyjściowego i temperatury, zjawiają się ciała o charakterze tiofenu, lub nawet, jak przypuszczać można, o większej ilości pierścieni skondensowanych, zawierających siarkę. Obecność tiofenu, jako produktu reakcji siarki z acetylenem, może być wytłomaczona przez założenie, że tioften powstaje z tiofenu wskutek dalszego jego współdziałania z siarką i cząsteczką acetylenu. Co do innych zjawisk kategorii podobnej, jak np. wytwarzanie się podczas reakcji indenu z siarką szeregu ciał, w skład których wchodzi siarka o dosyć znacznym ciężarze cząsteczkowym, zbliżonych do asfaltu, to brak jeszcze obecnie danych do oświetlenia ich przebiegu i budowy związków otrzymanych.

I Zakład Chemiczny Uniwersytetu i Politechniki w Warszawie.