

Ludwik Szperl.

O działaniu siarki na związki organiczne VI.

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

Pięć artykułów pod tytułem powyższym zostało ogłoszone w latach 1917—18 w ostatnich dwóch tomach „Chemika Polskiego“.

Rozpoczynając publikacje na ten sam temat w „Rocznikach Chemji“, uważam za słuszne podanie w formie możliwie streszczonej wyników prac poprzednich, dotyczących działania siarki na pewne związki organiczne, wykonanych bądź przezemnie, bądź wspólnie z ś. p. T. Wierusz-Kowalskim.

I¹⁾ Przed rozpoczęciem badań doświadczalnych nad działaniem siarki na związki węgla, została zebrana, streszczona i w punktach odpowiednich krytycznie oświetlona literatura, odnosząca się do prac nad reakcjami siarki z węglowodorami. Zestawienie to pozwoliło na wyprowadzenie wniosków następujących: Najwięcej odporne na działanie siarki są początkowe człony szeregu metanu. Z węglowodorami nienasyconymi siarka reaguje bardzo łatwo, odbierając atomy wodoru; zmiany w ten sposób wywołane sięgać mogą nader 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 dwufenyl. Jest to zarazem jedyny bezsprzeczny wypadek, w którym pod wpływem siarki usunięty został wodór pierścienia. We wszystkich wypadkach pozostałych wodory,

¹⁾ Chemik Polski, XV (1917), 10.

znajdujące się w pierścieniach benzołowych 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. Tam, gdzie wskutek budowy, wytworzenie się pierścienia tiofenowego nie jest możliwe, tworzą się tylko węglowodory skondensowane z dwóch reszt substancji wyjściowej. Ciekawe odstępstwa od prawidła powyższego stanowią reakcje siarki z acenaftenem i β_2 benzyloacenaftenem, tu bowiem wiążą się w jedną całość nie tylko trzy reszty, przez odjęcie wodorów powstałe, tworząc pierścień benzołowy, lecz przypuszczalnie jednocześnie i dwie także reszty z siarką, jako z resztą trzecią, co powoduje powstanie pierścienia tiofenowego.

Na węglowodory wyjściowe lub na pierwiastkowo wytworzone ciała wykazuje także swój wpływ redukujący, powstający podczas reakcji siarkowodór. Gdy w większości wyników doświadczalnych typowymi przedstawicielami związków usiarczonych są pochodne tiofenu, to jednak w pewnych warunkach, zależnych od budowy związku wyjściowego i temperatury, zjawiają się ciała o charakterze tiofenu, lub nawet, jak przypuszczać można, o większej liczbie pierścieni skondensowanych, zawierających siarkę.

II ¹⁾ Gdy, po powtórzeniu prac, dotyczących reakcji pomiędzy siarką i styrolem, stylbenem i dwufenylometanem, rezultaty okazały się zupełnie zgodnymi z wynikami, podanymi w literaturze, dokonano syntezy mieszanej, której próba z wynikiem ujemnym była robiona przez Kaufmanna, a mianowicie z mieszaniny dwufenylometanu i fluorenu z siarką został otrzymany dwufenylo-dwufenyloetylen oraz czterofenyloetan i czterofenyloetylen. Próba podobnej syntezy z acenaftenem, dwufenylometanem i siarką nie dała rezultatów dodatnich. Z dwubenzylu i siarki otrzymano czterofenylotiofen.

III ²⁾ Poddano działaniu siarki alkohol benzyłowy; jako produkty reakcji zostały znalezione: siarkowodór, woda, aldehyd i kwas benzoesowy, stylben i czterofenylotiofen.

Po krótkotrwałym ogrzewaniu dwufenylokarbinolu z siarką otrzymano jako produkt główny jego eter. Fakt ten nasunął przypuszczenie, że i z alkoholu benzyłowego pod katalitycznym wpływem siarki tworzy się przedewszystkiem eter benzyłowy, ten zaś, reagując

¹⁾ Chemik Polski XV (1917), 19. ²⁾ Ibid. str. 23.

z siarką dalej, jest źródłem ciał, wymienionych wyżej. Rezultaty przedsięwziętych badań potwierdziły założenie powyższe.

IV. ¹⁾ Stwierdzono, że istotnie siarka, a nie inne ciała, działa katalitycznie na alkohol benzyłowy w poprzednio opisanym wypadku. Podano łatwy sposób otrzymywania eteru dwufenylokarbinolu.

Z eteru benzyłowego, ogrzewanego z siarką, otrzymano: siarkowodór, aldehyd i kwas benzoesowy, stylben, czterofenylotiofen. Z eteru dwufenylokarbinolu — benzofenon i czterofenylotylen. Na podstawie tych rezultatów został postawiony wniosek o przebiegu reakcji, a mianowicie, że siarka odciąga po jednym atomie wodoru od węgli, związanych w eterach z tlenem, następuje rozpad cząsteczki na ciało, zawierające tlen (aldehyd benzoesowy, benzofenon) i resztę beztlenową, z której, przez jej związanie się z drugą resztą taką samą, powstaje węglowodór nienasycony (stylben, czterofenylotylen).

V. ²⁾ Słuszność wniosku powyższego została sprawdzona na podstawie wyników, otrzymanych w badaniach nad działaniem siarki na etery mieszane: benzyłowoetyłowy i benzyłowopropyłowy.

Poddano też działaniu siarki trójfenylokarbinol, otrzymując trójfenylometan, oraz produkt o znacznym, przypuszczalnie, ciężarze cząsteczkowym, dotychczas nie zbadany.

O działaniu siarki na α i β naftylokarbinole.

W jednej z prac poprzednich, jak wyżej zaznaczono, udało się wykryć, że pod wpływem ogrzewania z niewielką ilością siarki alkohol benzyłowy przechodzi w eter benzyłowy; ogrzewanie z większą ilością siarki powoduje dalszą reakcję, a mianowicie odjęcie przez siarkę dwóch atomów wodoru od węgli, związanych z tlenem, wskutek czego następuje rozpad cząsteczki na aldehyd benzoesowy, który następnie utlenia się na kwas benzoesowy, i na resztę beztlenową, dwie takie reszty, wiążąc się ze sobą, tworzą stylben. Stylben zaś, jak zresztą wszystkie węglowodory nienasycone, łatwo ulega pod wpływem siarki dalszej zmianie, przechodząc w czterofenylotiofen.

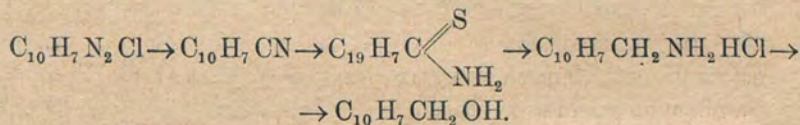
Rezultaty powyższe wywołały chęć wciągnięcia w zakres badań analogicznych odpowiednich pochodnych naftaliny, to jest α i β naftylokarbinolów.

¹⁾ Ibid. str. 28.

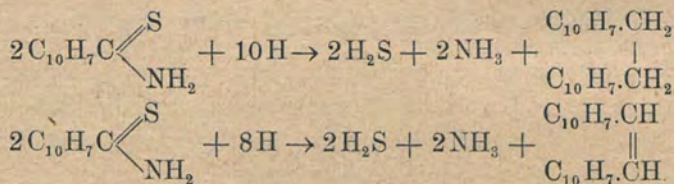
²⁾ Chemik Polski, XVI (1918), 111.

Alkohole te były dotychczas tylko raz jeden otrzymane: α -naftylokarbinol — przez Bambergera i Lodtera¹⁾, β -naftylokarbinol — również przez Bambergera wraz z Boekmannem²⁾.

Droga do ich wytworzenia była trudna i pracowita: z chlorku dwuazonowego naftaliny za pomocą ejanków miedzi i potasu otrzymano nitryl kwasu naftoesowego; ten, po kilkudniowym ogrzewaniu z siarczkiem amonu, przeszedł w tioamid tegoż kwasu. Produkt otrzymany poddawano redukcji, działając w ciągu wielu dni naprzemian małemi ilościami pyłu cynkowego i alkoholowego roztworu chlorowodoru; następnie, po szeregu jeszcze dodatkowych operacyj i przepuszczaniu chlorowodoru, otrzymano chlorowoderek naftylometrylenoaminy, z którego wreszcie, przez działanie kwasu azotawego powstawał alkohol:



Zaznaczyć tu należy, że naftylometrylenoamina nie jest jedynym produktem działania cynku i kwasu solnego na tioamid kwasu naftoesowego. Istotnie, bowiem, redukcja przebiegać może częściowo, jak wspomina Bamberger, według równań następujących:



dając, jako produkty reakcji, obok siarkowodoru i amonjaku, dwu-naftyloetan i dwu-naftyloetylen.

Bamberger i Lodter badali otrzymane w ten sposób węglowodory, opisując je pod mianem $\alpha\alpha$ i $\beta\beta$ symetrycznych dwu-naftyloetanów. Pierwszy z nich, według wymienionych badaczy, krystalizuje w błyszczących sześciobocznych tablicach, topniejących w t. 160°, o zielonożółtem zabarwieniu, którego pozbyć się nie można ani przez krystalizację, ani przez sublimację; jest dosyć trudno rozpuszczalny w alkoholu, jego roztwory posiadają wspaniałą

¹⁾ Ber. 21, 51. ²⁾ Ibid. 20, 1115.

zielononiebieską fluorescencję. Drugi węglowodór krystalizuje w postaci srebrzystobiałych tablic o połysku masy perłowej; topi się w t. 253°, w roztworach pięknie fluoryzuje fioletkowiebiesko.

Podany wyżej sposób otrzymywania naftylokarbinolów, jak łatwo odczuć, bynajmniej nie zachęcał do wytwarzania ich tą drogą. Również kłopotliwa i mało wydajna jest metoda chlorowania metylonaftalin w łańcuchu bocznym (z otrzymanego jednochlorku metylonaftaliny nie trudno byłoby już przejść do potrzebnych w pracy niniejszej alkoholów). Według tej metody, podanej w 1891 roku przez Scherlera¹⁾, a ulepszonej nieco następnie przez Marckwald²⁾, należy przez ogrzaną do 250° metylonaftalinę przepuszczać bardzo szybko strumień chloru aż do chwili, gdy przyrost ciężaru reagującej substancji będzie odpowiadał połowie przyrostu, obliczonego teoretycznie; następnie za pomocą destylacji otrzymuje się z powrotem około 50% metylonaftaliny, pozostały zaś produkt po destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym daje zaledwie niespełna 30% jednochlorku metylonaftaliny.

Dopiero pod koniec 1916 roku zjawia się praca Wislicenusa i Elvert³⁾, w której znajdują się, zmodyfikowane korzystnie w stosunku do przepisu, podanego przez Schmidlina i Massiniego⁴⁾, warunki bromowania α -metylonaftaliny, a mianowicie działanie bromem na ogrzaną do 230–240° α -metylonaftalinę w świetle słonecznym; przez następną destylację cząstkową pod ciśnieniem zmniejszonym uzyskuje się frakcję krystaliczną, która w swym składzie i własnościach odpowiada jednobromkowi α -metylonaftaliny: α -C₁₀H₇CH₂Br.

Wyżej wymieniona droga została zastosowana w pracy niniejszej do bromowania tak α , jak i β metylonaftaliny. Po oczyszczeniu, otrzymanych bromków, zostały one przeprowadzone w estry kwasu octowego, dotychczas w literaturze nie notowane.

Przez hydrolizę tych estrów powstały ciała zupełnie w swych własnościach identyczne z α i β naftylokarbinolami, opisanymi przez Bambergera.

Obydwa te alkohole były w jednych próbach ogrzewane z bardzo niewielką ilością siarki w celu zbadania, czy i tu, tak jak

¹⁾ Ber. 24, 3929.

²⁾ Chem. Zentr. 1903, II, 609.

³⁾ Ber. 49 (1916), 2820.

⁴⁾ Ibid. 42, 2389.

w wypadku alkoholu benzyłowego, powstają odpowiednie etery, w innych — ogrzewano je z większą ilością siarki w celu wywołania i poznania zmian dalszych.

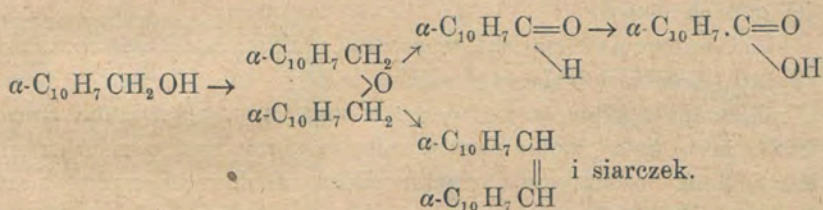
Ogrzewaniu α -naftylokarbinolu z 0,05 gramoatomu siarki na gramocząsteczkę alkoholu w t. 170—180° w ciągu sześciu godzin towarzyszy wydzielanie się wody i nieznacznych ilości siarkowodoru. Otrzymany produkt, po oczyszczeniu posiada t. topn. 120,5—121,5°; dobrze krystalizuje z acetonu. Wyniki rozbioru wskazują, że jest to eter α -naftylokarbinolu.

W celu przekonania się, czy przypadkiem eter α -naftylokarbinolu nie tworzy się pod wpływem ogrzewania samego alkoholu, bez dodatku siarki, została wykonana odpowiednia próba, która dała wynik ujemny.

Współdziałanie α -naftylokarbinolu z większą ilością siarki (1 gramoatom siarki na 1 gramocząsteczkę alkoholu) było prowadzone w atmosferze dwutlenku węgla kilkadziesiąt godzin w t. 185—210°. Jako produkty reakcji zostały wykryte: woda, siarkowódór, nieznaczne ilości aldehydu α -naftoesowego, kwas α -naftoesowy oraz bezbarwny krystaliczny związek usiarczony, topniejący w t. 142,5—143,5°, dobrze rozpuszczalny w gorącym estrze octowym, znacznie gorzej w eterze i alkoholu. Produkt ten tworzy związek z kwasem pikrynowym o wyglądzie czerwonopomarańczowych igieł, które topnieją w t. 200—201°. I chociaż dotychczas wzór i budowa tego siarczku nie zostały poznane, to jednak śmiało twierdzić uroźna, że związek ten nie jest tiofenową pochodną naftaliny, gdyż wówczas, sądząc na podstawie cech, jakie posiadają analogiczne pochodne benzolu, zauważone własności, a zwłaszcza zdolność rozpuszczania się w odpowiednich rozczynnikach i t. topnienia, byłyby zupełnie inne. Podczas oczyszczania związku usiarczonego drogą krystalizacji zauważono silną niebieską fluorescencję roztworów. Aczkolwiek ciała fluoryzującego nie udało się wyodrebnąć, to jednak nasunęła się myśl, że zjawisko fluorescencji jest wynikiem obecności niewielkich ilości $\alpha\alpha$ -dwunaftostilbeny, czyli, że węglowodór ten powstaje jako jeden z produktów działania siarki na α -naftylokarbinol. Ponieważ zaś pierwszym etapem reakcji siarki jest przejście alkoholu w eter, przeto należało się spodziewać, że $\alpha\alpha$ -dwunaftostilben wytworzy się również przez ogrzewanie z siarką eteru α -naftylokarbinolu. Wykonana próba potwierdziła to przypuszczenie: oprócz siarkowodoru, aldehydu i kwasu α -naftoesowego,

został otrzymany węglowodór w ilości, która pozwoliła na zidentyfikowanie tak jego samego, jak i jego związku z kwasem pikrynowym z α -naftostilbenem i jego pikrynjanem, opisanym przez Wislicenus¹⁾, Elbsa²⁾ i Friedmanna³⁾.

Zgodnie z opisem powyższym działanie siarki na α -naftylokarbinol można wyrazić schematycznie w sposób następujący:



W badaniach nad β -naftylokarbinolem, jak to będzie dalej opisane więcej szczegółowo, pokazało się, że własności $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu, o których wyżej już była wzmianka, zostały mylnie przez Bambergera podane. Wobec tego powstała wątpliwość i co do opisów $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetanu, znajdujących się w tejże pracy Bambergera i w artykule Friedmanna. Sprawa została wyjaśniona drogą doświadczalną w ten sposób, że z jednobromku α -metylnaftyliny przez ogrzewanie go z sodem metalicznym w benzolu został otrzymany $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetan, który, wbrew wskazówkom wspomnianych badaczy, okazał się ciałem nie posiadającym zabarwienia i nie mającem wcale zdolności fluoryzowania w roztworach. Można przypuszczać, że opisany przez Bambergera $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetan był to w istocie rzeczy nieco zanieczyszczony $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetylen czyli $\alpha\alpha$ -dwunaftostilben; Friedmann zaś miał do czynienia również z niezupełnie czystym $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetanem z domieszką $\alpha\alpha$ -dwunaftostilbenu.

Praca nad β -naftylokarbinolem była prowadzona naogół analogicznie do badań α pochodnej. Jako rezultat sześciogodzinnego ogrzewania β -naftylokarbinolu z bardzo nieznaczną ilością siarki w t. 170—190° zostały wykryte: woda, siarkowodór, $\beta\beta$ dwunaftostilben oraz produkt, krystaliczny topniejący w t. 123,5—124,5°, który na zasadzie wyników analizy uważać należy za eter β -naftylokarbinolu. A więc, rezultat katalitycznego działania siarki tak

¹⁾ Ber. 38 (1905), 509.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **47** (1893), 56.

²) Ber. 49 (1916), 282.

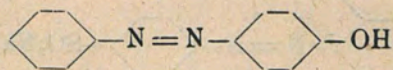
na α , jak i na β -naftylokarbinol, to jest wytwarzanie się odpowiednich eterów, jest jednakowy. Otrzymany w wypadku β -naftylokarbinolu, oprócz wody i eteru, $\beta\beta$ -dwunaftostilben, powstał, rzecz jasna, wskutek działania siarki na pierwiastkowo wytworzony eter; to zachowanie się β -naftylokarbinolu pozwala stwierdzić raz jeszcze większą podatność do reakcyj β izomerów szeregu naftaliny w stosunku do jej α pochodnych.

Z mieszaniny ciał, które powstały po ogrzewaniu przez czas dłuższy β -naftylokarbinolu z siarką w stosunku 1 gramocząsteczki alkoholu do 1 gramoatomu siarki w zupełnie tych samych warunkach, jakie były zachowane w odpowiedniej próbie z α -naftylokarbinolem, oprócz wody, siarkowodoru, śladów aldehydu β -naftoesowego i kwasu β -naftoesowego, zostały wyodrębnione dwa produkty.

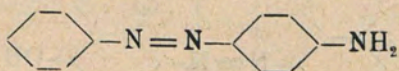
Jeden z nich po bardzo mozolnem oczyszczeniu za pomocą krystalizacji, podczas której roztwory posiadały stopniowo słabnącą fluorescencję fioletkowo-niebieską, co świadczy o obecności $\beta\beta$ -dwunaftostilbenu, miał wygląd białych, błyszczących blaszek krystalicznych, topniejących w t. 181—182°. Rozbiór ilościowy i pomiary wielkości cząsteczki dały wyniki, które odpowiadają wzorowi $C_{22}H_{18}$. Produkt ten tworzy z kwasem pikrynowym związek addycyjny koloru pomarańczowego o t. topnienia 197—198°, analiza zaś jego wskazuje, że na cząsteczkę węglowodoru przypadają dwie cząsteczki kwasu pikrynowego. Jeżeli porównywać własności tego węglowodoru z cechami $\beta\beta$ -dwunaftostilbenu, podanymi przez Wislicenusa i Wrena oraz Friedmanna, to pokazuje się, że, gdy z wyglądu i zdolności rozpuszczania się w pewnych rozczynnikach, są one do siebie bardzo zbliżone, to jednak różne są tak pod względem t. topnienia, bowiem $\beta\beta$ -dwunaftostilben topi się w t. 254—255°, jak zwłaszcza z tej racji, że $\beta\beta$ -dwunaftostilben tworzy związek z trzema cząsteczkami kwasu pikrynowego, otrzymany zaś węglowódor wiąże tylko dwie cząsteczki tego kwasu. Cechy omawianego produktu wykazują również ogromne różnice w porównaniu z własnościami, które podał Bamberger dla $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu, a przytoczonemi tu już wyżej. Na wyjaśnienie sprawy rzuciły pewne światło rezultaty pracy Friedmanna nad działaniem siarki na β -metylonaftalinę, prowadzonem w zalutowanej rurze, a więc pod ciśnieniem, w t. 170°. Badacz ten w szeregu produktów reakcji otrzymał ciało o własnościach identycznych z powstałym w pracy niniejszej węglowodorem. Chcąc sprawę składu i budowy rozwiązać

Tabl. 1.

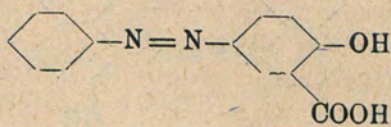
1.



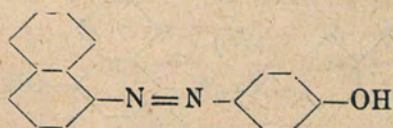
2.



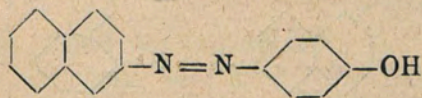
3.



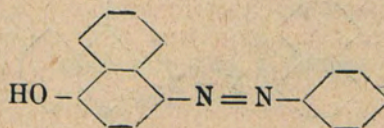
4.



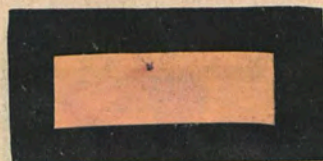
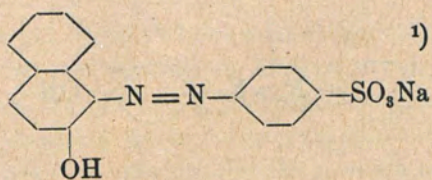
5.



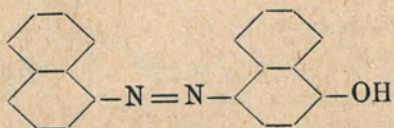
6.



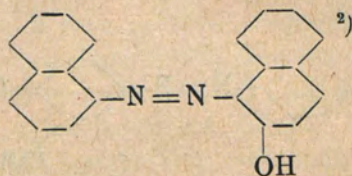
Tabl. 2.



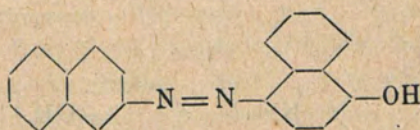
7.



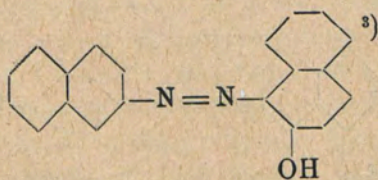
8



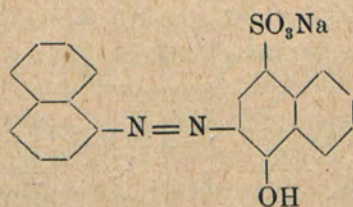
9.



10.



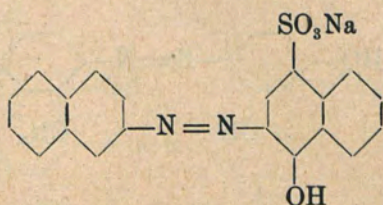
11.



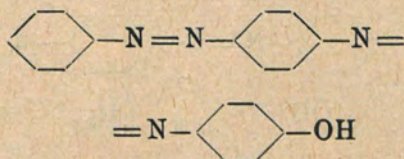
12.

Tabl. 3.

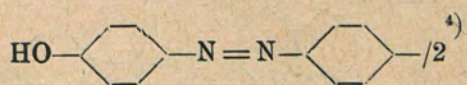
13.



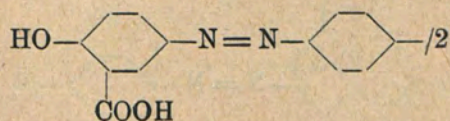
14.



15.



16.



17.



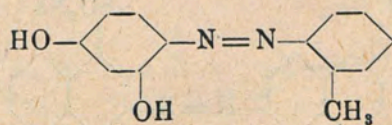
„Zieleń dwuanilowa G“
zob. wzór 8.

18.



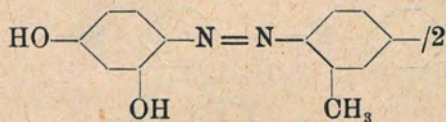
„Czerń naftolowa niebieska“
zob. wzór 9.

Tabl. 4.



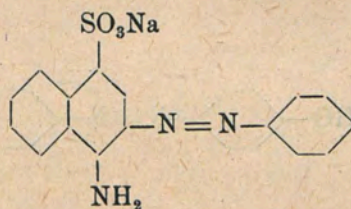
19.

$$0,25 B + 9,75 C + 90 Z$$



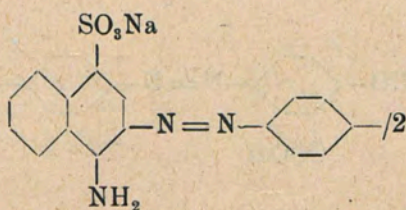
20.

$$5,2 B + 31,5 C + 63,3 Z$$



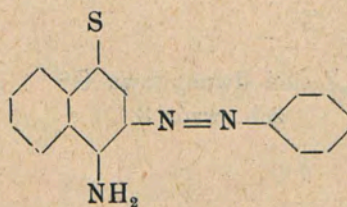
21.

$$11,5 C + 88,5 Z$$



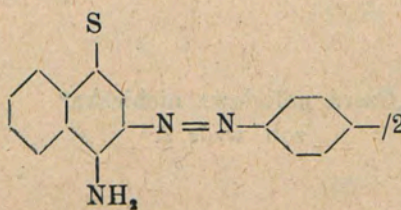
22.

$$0,44 B + 57,26 C + 42,3 Z$$



23.

$$0,86 B + 17,14 C + 82,0 Z$$



24.

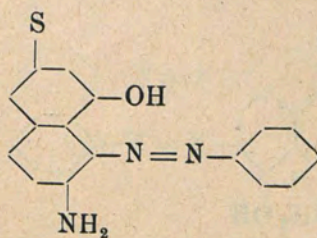
$$2,25 B + 86,45 C + 11,3 Z$$

Tabl. 5.

25.



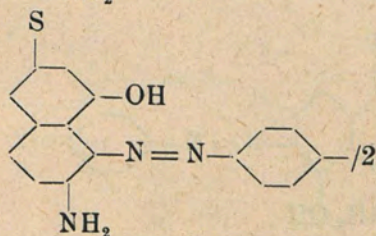
2,56 B + 46,1 C + 51,34 Ž



26.



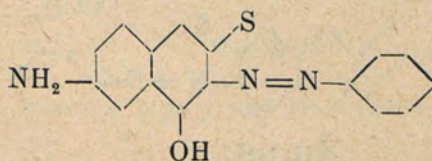
17,0 B + 63,8 C + 19,2 Ž



27.



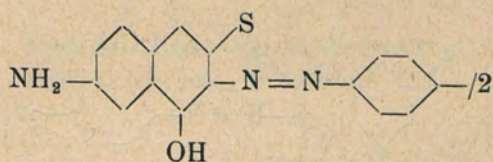
10,0 B + 70,5 C + 19,5 Ž



28.



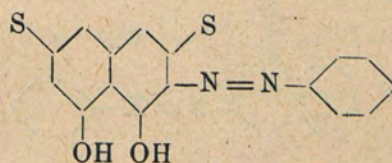
30,5 B + 49,5 C + 20 Ž



29.



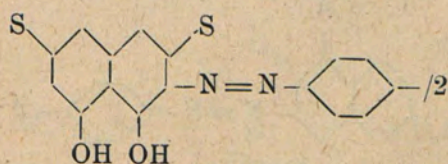
11,25 B + 77,5 C + 11,25 Ž



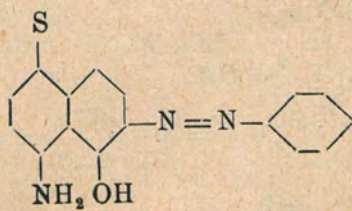
30.



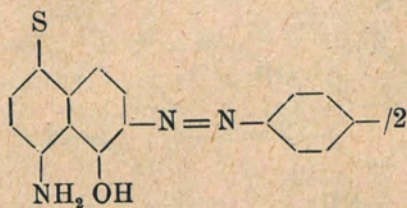
55 B + 36,5 C + 8,5 Ž



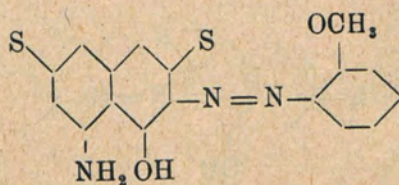
Tabl. 6.



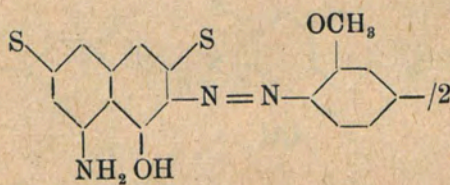
31.



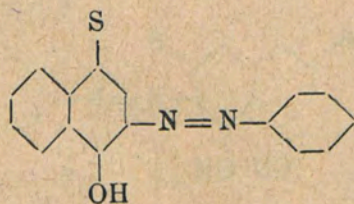
32.



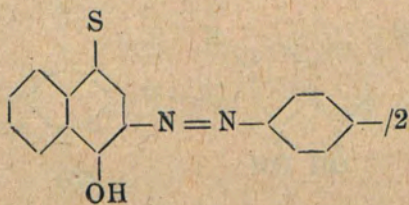
33.



34.



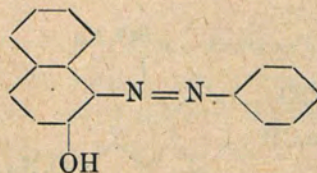
35.



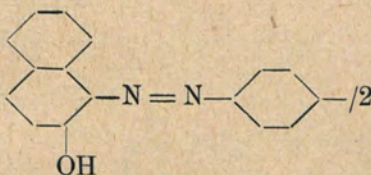
36.

Tabl. 7.

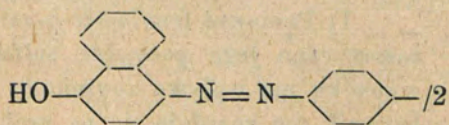
37.



38.



39.



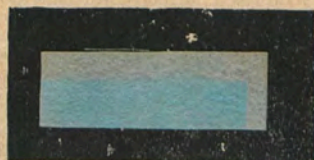
Barwnik pojedynczy na wybarw. 6.

40.



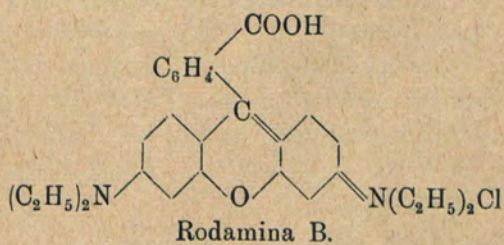
Naśladownictwo zieleni dwuanilowej G. (porówn. z wybarw. 17).

41.



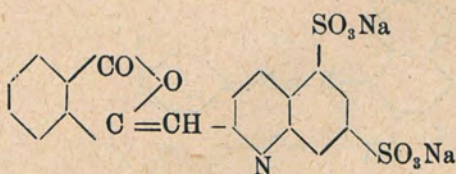
Błękit patentowany V.

42.



Rodamina B.

Tabl. 8.



Żółcień chinolinowa O.



43.



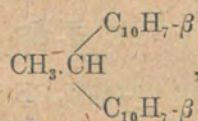
44.

1) Ponieważ fenylo-azo- β -naftol nie rozpuszcza się w alkaliach, zastosowano jego pochodną sulfonową. Grupa sulfonowa w tym wypadku nie wpływa zbyt na barwę. W wybarwieniu mocnym barwnik ten znajduje się na próbie 37.

2) 3) Stężenie barwników nieokreślone; bibuła napojona alkal. roztw. β -naftolu w 800 cm³ wody; barwniki wywołane w roztworach chlorku dwuazo- α - wzgl. β -naftyłaminy.

4) W ten sposób w skróceniu oznaczać będziemy barwniki benzydynowe, względnie podwójne złożone z dwóch połówek symetrycznych.

nie poszedł on drogą szczegółowszych badań doświadczalnych, lecz oparł rzecz na rozumowaniu, stawiając dwa przypuszczenia. Po pierwsze, będąc nazbyt gorącym zwolennikiem wędrówek atomów, nie uważa za niemożliwe powstanie w warunkach jego doświadczeń niesymetrycznego $\beta\beta$ -dwunaftoetanu:

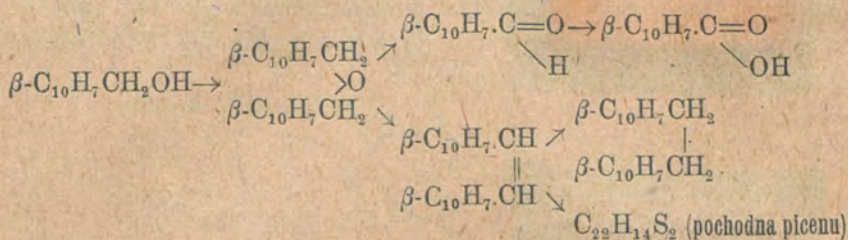


co całkowicie nie jest zgodne z praktyką dotychczasową, a więc nie może być brane w rachubę. Po drugie sądzi, że otrzymany przez niego węglowodór, naprzekór danym Bambergera, może być symetrycznym $\beta\beta$ -dwunaftoetanem, nie ma na to jednak dowodów niezbitych. Uzyskanie takiego dowodu wydało się najłatwiejsze przez przeprowadzenie reakcji, rezultatem której byłoby bez żadnych wątpliwości wytworzenie się symetrycznego $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu. I tu, podobnie jak i w szeregu α -pochodnych, przydał się jednobromek β -metylonaftaliny. Z niego przez odjęcie bromu zapomocą sodu metalicznego może powstać jedynie $\beta\beta$ -dwunaftoetan. Dokonana próba wykazała, że otrzymany w ten sposób węglowodór posiada wszystkie cechy zgodne z produktem, opisanym przez Friedmanna, a więc i z ciałem, które w badaniach niniejszych wytworzyło się z β -naftylokarbinolu pod wpływem siarki, mówiąc zaś ściślej — z $\beta\beta$ -dwunaftostilbenu pod redukującym wpływem siarkowodoru. Wynik powyższy wyjaśnia ostatecznie nieporozumienie i ustala cechy $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu.

Drugi produkt, wyodrębniony z mieszaniny ciał, które powstały przez ogrzewanie β -naftylokarbinolu z siarką, odznaczał się trudną rozpuszczalnością w zwykle używanych rozczynnikach. Po oczyszczeniu miał wygląd bezbarwnych blaszek krystalicznych o t. topnienia $350-351^\circ$. Rozbiór jakościowy, wykazał w nim obecność siarki, analizy zaś ilościowe doprowadziły do wzoru empirycznego $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{S}$. Dane te okazały się zupełnie zgodnymi z cechami związku, otrzymanego przez Friedmanna¹⁾ z β -metylonaftaliny pod wpływem siarki. Friedmann nadaje mu wzór $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_2$ i uważa go za pochodną picenu, co prawdopodobnie jest poglądem słusznym.

¹⁾ Ber. 49 (1916), 1353.

Na podstawie rezultatów, otrzymanych przez działanie siarki na β -naftylokarbinol, można ułożyć schemat następujący:

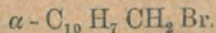


Badania powyższe były prowadzone, jak wspomniano na początku pracy, w celu zdobycia rezultatów działania siarki na naftylokarbinole i porównania ich z wynikami dawniejszemi, otrzymanymi z takiegoż działania na alkohol benzylowy. Jak widać analogja znaczna, początkowy przebieg reakcji jest jednakowy: w jednym i w drugim wypadku z alkoholów tworzą się etery, te zaś, reagując w dalszym ciągu z siarką, rozpadają się z wydzieleniem siarkowodoru, i dają początek aldehydowi i stilbenowi. Związki te mogą zmieniać się dalej pod wpływem bądź siarki, bądź siarkowodoru. Gdy jednak z alkoholu benzylowego powstaje znaczna ilość czterofenylotiofenu, to w reakcji z naftylokarbinolami nie udało się wcale wykryć związku o charakterze tiofenu — to ich zachowanie się stanowi największą różnicę w stosunku do fenylkarbinolu.

Część doświadczalna.

I. α -Naftylokarbinol i jego reakcje z siarką.

1. Otrzymywanie bromku α -metylnaftaliny:



Bromek α -metylnaftaliny był przyrządzany w myśl wskazówek, podanych przez Wislicenusa i Elverta. Do $\frac{1}{2}$ litrowej kolby z dnem kulistym, mającej blisko podstawy szyjki z dwóch stron po tubusie, wlewano 30 gr. α -metylnaftaliny (preparat Kahlbauma), zwykły otwór kolby zamykano korkiem, w którym znajdował się lejek z kranem, zawierający 30 gr. suchego bromu, oraz termometr, zanurzony rezerwuarem. w ciecz; przez jeden tubus przechodziła w korku rurka dla odprowadzania gazów, jej wylot znajdował się w naczyniu tuż nad powierzchnią tegoż roztworu wodorotlenku sodowego; drugi tubus był w czasie bromowania

szczelnie zamknięty. Przyrząd ten umieszczano bądź w kąpielii olejowej, bądź w stopie Wooda na świetle słonecznem. Po ogrzaniu zawartości kolby do 230° wkraplano dosyć szybko brom, tak, aby reakcja trwała 10—12 minut. Następnie przepuszczano przez ciecz, w celu wydalenia z niej bromowodoru, suche powietrze w ciągu 15 minut, kilka minut nie usuwając kąpeli, pozostałą ilość czasu po jej usunięciu. Powietrze było przepuszczane w ten sposób, że korek, dotychczas szczelnie zamykający jeden z tubusów, został zamieniony korkiem, przez który przechodziła rurka szklana, sięgająca do dna naczynia, na drugim jej końcu znajdowała się opłóczka z kwasem siarkowym; gdy łączono rurkę, przeznaczoną poprzednio do wypływu gazów, z pompą wodną, to powietrze zewnętrzne dostawało się do kolby, przechodząc przez kwas siarkowy w opłóczce. Następnie starano się szybko studzić zawartość kolby, zanurzając ją do naczynia z zimną wodą. Po trzy zbromowane w ten sposób poreje, mające wygląd ciemnej, prawie czarnej cieczy, łączono razem i poddawano destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym. Niższą frakcję stanowi α -metylnaftalina, która do reakcji nie weszła, wyższą — pod ciś. 30 mm. $193\text{--}205^{\circ}$, pod ciś. 13 mm. $165\text{--}170^{\circ}$ — ciecz prawie bezbarwna z lekkim żółtym odcieniem. Jej krystalizację można wywołać przez oziębienie za pomocą mieszaniny lodu z kwasem solnym i następne pocieranie ścianek pałeczką szklaną. Po szybkim odessaniu cieczy od wytworzonych kryształów i przemyciu ich oziębionym eterem naftowym, przesącz, gdy eter odparował, destylowano pod ciśnieniem zmniejszonym, skąd otrzymywano jeszcze pewną ilość produktu stałego. Ciało to wywołuje łzawienie oraz w miejscach zetknięcia ze skórą czerwone piekące plamy, znikające jednak dosyć szybko; przekrystalizowane z eteru naftowego, wodnego alkoholu, lub jeszcze lepiej z estru octowego posiadało t. topn. $49\text{--}50^{\circ}$, po dokładniejszym oczyszczeniu t. topn. podniosła się do $52\text{--}53^{\circ}$. Wymienione cechy, z wyjątkiem nieco wyższej, wskutek lepszego oczyszczenia, t. topn., są zgodne z własnościami bromku α -metylnaftaliny.

2. Ester kwasu octowego: $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$.

Ester ten otrzymywano w pracy niniejszej wielokrotnie. Oznaczoną ilość bromku α -metylnaftaliny i nadmiar w stosunku do teorii bezwodnego octanu potasu rozpuszczano w 100% kwasie octowym i ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu

3-ch godzin. Następnie odsysano wytworzony w czasie reakcji osad bromku potasowego, ciecz zaś po jej zobojętnieniu potażem wykłócano z eterem. Po oddestylowaniu eteru pozostaje ester w postaci jasno żółtej cieczy; ta, destylowana pod ciś. 13 mm. wrze w t. 172—173°, ma wygląd prawie bezbarwnego oleistego płynu. Proby wywołania krystalizacji przez oziębianie do 0° lub nawet do —16°; pocieranie ścianek pałeczką szklaną dały wynik ujemny.

3. α -Naftylokarbinol: α -C₁₀H₇CH₂OH.

Wyżej opisany ester był hydrolizowany przez ogrzewanie do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 5 godzin z nadmiarem 10% wodorotlenku barowego lub potasowego. Jeżeli pozwolić zawartości kolby ostygnąć w spokoju, to wytworzony α -naftylokarbinol zestali się w masę jednolitą, co stanowi niedogodność przy jego wydobywaniu; jeżeli zaś kolbę oziębiać wodą i jej zawartość mieszać, to zestali się on w małe zrosty kryształów, dogodne do usunięcia z naczynia, kryształy odsysano i przemywano wodą; przesącz, po nasyceniu solą kuchenną lub siarczanem amonu, wyciągano eterem; z wyciągów tych otrzymywano niewielkie ilości produktu. Po dwukrotnej krystalizacji z gorącej wody α -naftylokarbinol topi się w t. 59—60°; rozpuszcza się łatwo w alkoholu i eterze, bardzo trudno w zimnej wodzie; ma wygląd długich błyszczących igieł.

Sprawą poznania z punktu widzenia krystalografii tak tego alkoholu, jak i innych w pracy niniejszej przytoczonych związków, zajął się łaskawie p. prof. T. Woyno, za co serdecznie mu dziękuję. Dane te są następujące: długie płaskie igły, jak w α -C₁₀H₇COOH (patrz niżej). Zjawiska optyczne również takiesame, często-kroć bardzo niepewne.

4. Eter α -naftylokarbinolu: α -C₁₀H₇CH₂OCH₂C₁₀H₇- α .

Do 5 gr. suchego α -naftylokarbinolu dodano przekrystalizowanej z siarczku węgla, siarki w ilości 0,01 gr., co odpowiada stosunkowi 1 gramocząsteczki alkoholu do 1/100 gramoatomu siarki, i mieszaninę tę, zawartą w kolbie destylacyjnej, ogrzewano w kąpieli ze stopu Wooda do t. 160—180°. Po godzinie mniej więcej ogrzewania zaczęła wydzielać się woda, szyjka kolbki pokryła się rosą, jak również został ujawniony, za pomocą bibuły zwilżonej octanem ołowiu, bardzo słaby strumień siarkowodoru. Ogrzewać zaprzestano po sześciu godzinach, gdy już nowe ilości wody nie

powstawały. Materiał po ostygnięciu ma wygląd gęstej lepkiej, pomarańczowej cieczy. Po wyklóceniu ze spirytusem, w celu pozbycia się łatwo w nim rozpuszczalnego α -naftylokarbinolu, otrzymana ciecz została zadana eterem, w którym rozpuściła się całkowicie; dopiero podczas klócenia z roztworu począł wypadać biały osad krystaliczny. Odessano go, przemyto eterem, a następnie oczyszczono za pomocą kilkakrotnej krystalizacji z gorącego acetonu.

Związek ten jest mało rozpuszczalny w alkoholu i w eterze na zimno; rozpuszcza się dosyć znacznie w gorącym estrze octowym i acetonie. Topi się w t. 119—120°. Cechy kryształów są następujące: małe, płaskie wydłużone sześcioboczne tabliczki posiadają niekiedy bardzo piękne zakończenia rozwartokątne (kąt normalnych = 84°). Znikanie światła proste w kierunku wydłużenia i symetryczne do zakończeń. Ustawienie optyczne jak w α -C₁₀H₇COOH (patrz niżej). Obraz osiowy symetryczny, co przemawia za układem rombowym. Niekiedy powstają równoległoboki przez redukcję dwóch ścian sześciobocznej tabliczki. Na zakończeniach niekiedy ściany ukośne do powierzchni tabliczki.

Rozbiór:

Z 0,1564 gr. produktu otrzymano: 0,5074 gr. CO₂ i 0,0870 gr. H₂O

Dla C₂₂H₁₆O obliczono: C-88,59; H-6,04;

znaleziono: „ 88,48; „ 6,22;

Wyniki te są wystarczające do stwierdzenia, że badany związek jest eterem α -naftylokarbinolu. Z 5 gr. użytego do reakcji α -naftylokarbinolu otrzymano 2,5 gr. eteru, czyli 55% wydajności teoretycznej.

Ogrzewanie do 180° w ciągu 3-ch godzin 2 gr. samego α -naftylokarbinolu, nie wywołując wcale wytwarzania się wody, spowodowało tylko częściowe zesmolenie się produktu; ten oczyszczony przez krystalizację, okazał się materiałem wyjściowym.

5. Działanie większej ilości siarki na α -naftylokarbinol.

α -Naftylokarbinol w ilości 17 gr. zmieszano w kolbce destylacyjnej z 3,45 gr. siarki (stosunek: 1 gramocząsteczka alkoholu do 1 gramoatomu siarki) i, wolno przepuszczając z Kippa dwutlenek węgla, ogrzewano na kąpieli ze stopu Wooda w ciągu 10 godzin do t. 185°, w ciągu następnych 50 godzin do t. 200—210° (termometr w kąpieli).

W początkach ogrzewania oddestylowuje się pewna niewielka ilość bezbarwnej cieczy oraz płynie silny strumień siarkowodoru; gdy ten zmniejszył się znacznie, ogrzewanie zostało przerwane.

Ciecz, która oddestylowała się podczas reakcji, była to głównie woda, w której jednak, jak pokazała próba, wykonana z odczynnikiem Tollensa, znajdowało się ciało o charakterze aldehydowym; ciałem tym mógł być tylko aldehyd α -naftoesowy.

Zawartość kolbki po ostygnięciu miała wygląd ciemnej smołistej masy. Ekstrahowano ją eterem, w którym rozpuściło się prawie wszystko. Po odparowaniu eteru stałą pozostałość wyciągano alkoholem na gorąco. Wyciągi posiadały silną fluorescencję niebieską; odczyn ich był kwaśny. Gdy alkohol oddestylowano i resztki jego wyparowały, cały, otrzymany w ten sposób stały materiał wysypano do wody, zadano potażem do reakcji silnie alkalicznej i pozostawiono na kilka godzin. Następnie przesączono i przemyto wodą. Przesącz traktowano słabym kwasem siarkowym, aż do zaprzestania wydzielania się białego osadu krystalicznego. W osadzie tym łatwo poznano kwas α -naftoesowy, gdyż w gorącej wodzie rozpuszczał się z trudnością, łatwo w alkoholu i eterze; po kilkakrotnej krystalizacji z wrzącej wody topił się on w t. $160-161^{\circ}$. Kryształy przedstawiają się, jak następuje: długie płaskie igły bez prawidłowych zakończeń. Znikanie światła proste, w kierunku podłużnym leży wektor optyczny α , na płaskiej powierzchni występuje dodatnia dwusieczna γ dużego kąta osi optycznych. Kryształy rombów (?). Niekiedy trafiają się jednak kryształki o niewyraźnych zjawiskach optycznych, które zdają się mieć wektor β w kierunku wydłużenia igły.

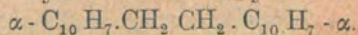
Osad, pozostały po odłączeniu soli potasowej kwasu α -naftoesowego, silnie zanieczyszczony smołą, próbowano krystalizować z różnych rozczynników: w alkoholu i w eterze na zimno — rozpuszczalność zła, w estrze octowym na gorąco — dobra. Krystalizując kilkadziesiąt razy z niewielkich ilości gorącego estru octowego, a na koniec z dużej objętości alkoholu, udało się jedno z ciał wyodrębnić w postaci bezbarwnych kryształków, których postać zewnętrzna, jak α -C₁₀H₇CH₂OCH₂C₁₀H₇- α z tą tylko różnicą, że na końcach wydłużonych tabliczek występują i poprzeczne krawędzie. Gdzie ich nie ma, tam kąt normalnych do krawędzi końcowych wynosi 79° . Zjawiska optyczne bardzo niepewne.

T. topn. 142,5—143,5°. Produkt ten daje reakcję heparową, zawiera zatem siarkę. Z jego gorącego roztworu benzolowego zmieszanego z takimże roztworem stężonym kwasu pikrynowego wypadają po ostygnięciu pomarańczowe igielki związku z kwasem pikrynowym. Większe kryształki, otrzymane podczas parowania roztworu, mają barwę purpurową. Po trójkrotnej krystalizacji z benzolu t. topnienia tego związku wynosiła 200—201°. Niestety, z ogólnej ilości smoły udało się otrzymać i oczyścić tak niewiele produktu, że badania bliższe nie mogły być na razie przeprowadzone. Należy jeszcze zaznaczyć, że cechy rozpuszczalności, a nawet i wygląd tego ciała jest bardzo zbliżony do α -dwunaftylostilbenu; roztwory jego jednak nie posiadają wcale zdolności fluorescencji.

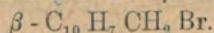
6. Działanie siarki na eter α -naftylokarbinolu.

Do reakcji użyto 3,2 gr. eteru α -naftylokarbinolu i 0,17 gr. siarki. Aparatura — jak w doświadczeniu poprzednim. Ogrzewanie w t. 180—200°, w atmosferze dwutlenku węgla, trwało 73 godziny; początkowo silnie, następnie coraz słabiej, aż do zupełnego zaniku, wydzielał się siarkowódór. Otrzymana po ogrzewaniu stała ciemna masa zawiera ślady aldehydu α -naftoesowego, gdyż daje lustro z odczynnikiem Tollensa; posiada ona odczyn kwaśny. W celu usunięcia kwasu zagotowano ją z roztworem sody, przesączono i przemyto wodą. Z przesącza słaby kwas siarkowy wytrąca biały osad identyczny z otrzymanym w doświadczeniu poprzednim, to jest kwas α -naftoesowy.

Pozostałość w roztworze sody nierozpuszczalna, była wyciągana alkoholem na gorąco. Podczas stygnięcia wyciągów początkowych wydzielał się z nich osad krystaliczny. Po odessaniu całą ilość osadu, wraz z niewielką resztką pozostałą po odparowaniu spirytusu z wyciągów, przekrystalizowano dwukrotnie z gorącej mieszaniny alkoholu z benzolem z dodatkiem węgla kostnego, otrzymując w ten sposób białe kryształki o t. topn. 161—162°. Produkt ten daje w roztworach silną fluorescencję niebieską. Gdy zmieszać razem stężone gorące roztwory benzolowe tego ciała i kwasu pikrynowego, to po ostygnięciu krystalizuje pikrynian w postaci żółto-pomarańczowych igiełek o t. topn. 210—211°. Wszystkie cechy powyższe są zupełnie zgodne z własnościami, jakie posiada symetryczny $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetylen, a zatem związek otrzymany jest tym właśnie węglowodorem.

7. Symetryczny $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetan:

3,65 gr. bromku α -metylnaftaliny i 0,5 gr. sodu metalicznego, pokrajanego w cienkie skrawki, ogrzewano w suchym benzolu do wrzenia z chłodnicą odwróconą. Reakcja przebiega bardzo wolno. Po 40 godzinach ogrzewania dolano spirytuśu; gdy rozpuścił się sól, pozostały osad odesano i przemyto spirytusem i wodą. Otrzymany po wyparowaniu cieczy z przesącza materiał stały potraktowano spirytusem w celu usunięcia łatwo w nim rozpuszczalnego bromku α -metylnaftaliny, część nierozpuszczoną dołączono do otrzymanej poprzednio i krystalizowano z gorącej mieszaniny alkoholu z benzolem z dodatkiem węgla kostnego. Otrzymany i oczyszczony w ten sposób $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetan topi się w t. 159—160°, jest zupełnie biały, w roztworach wcale nie fluoryzuje, dobrze rozpuszcza się w benzolu, źle w zimnym alkoholu. Wytworzony z roztworu benzolowego związek z kwasem pikrynowym w postaci pomarańczowo-żółtych igiełek, topi się w t. 204—205°.

II. β -Naftylokarbinol i jego reakcje z siarką.1. Otrzymywanie bromku β -metylnaftaliny:

Bromowanie β -metylnaftaliny (preparat Kahlbauma) było wykonywane zupełnie jednakowo z opisanym wyżej bromowaniem α -metylnaftaliny. Frakcja, zawierająca bromek pod ciśnieniem 17 mm. wrzała w t. 187—205° i po ostygnięciu zestaliła się w jednolitą masę krystaliczną. Po wysuszeniu na płytce glinianej bromek β -metylnaftaliny ma wygląd białego proszku kryształicznego o t. topn. 51°. Z 90 gr. β -metylnaftaliny otrzymano 35 gr. bromku, czyli 25% wydajności teoretycznej.

2. Ester octowy: $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{O.O.C.CH}_3$.

Związek ten był wytwarzany tą samą drogą, co i ester α -naftylokarbinolu, a więc przez ogrzewanie do wrzenia w ciągu 3-ch godzin bromku β -metylnaftaliny z nadmiarem suchego octanu potasu w bezwodnym kwasie octowym. Następnie ciecz, wraz z powstałym w czasie reakcji osadem bromku potasu, wlewano do wody, wskutek czego wydzielał się ester w postaci białego osadu. Po odes-

saniu, przemyciu wodą, aby pozbyć się kwasu octowego, i wysuszeniu na płycie glinianej produkt ten topi się w t. 51—53°; dobrze rozpuszcza się w alkoholu, eterze, acetonie, estrze octowym, benzolu. Jego bezbarwne kryształy mają postać blaszek o nieprawidłowych zarysach zewnętrznych. Powierzchnia blaszki pokryta jest narosłymi tabliczkami o wyglądzie rombowym i kącie 104—109° pomiędzy krawędziami. Płaszczyzna osi optycznych przepoławia ostry kąt tabliczki. $2E > 118^\circ$ (apertura obj. 7^a Reicherta). Dodatką dwusieczna (γ) jest lekko nachylona do powierzchni tabliczki. Z danych tych wynika, że kryształy są prawdopodobnie jednoskośne, blaszkowe \parallel (001), kąt (110):(110) = mniej więcej 106°, pł. osi opt. \parallel (010), kryształy opt. (+), kąt $\gamma:1$ (001) mały.

Z 34,9 gr. bromku β -metylnaftaliny otrzymano 31 gr. estru, co wynosi 98,1% wydajności teoretycznej.

3. β -Naftylokarbinol: $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$.

Wyżej opisany ester był zmydlany zupełnie w ten sam sposób i w tych samych warunkach, jak i ester α pochodnej. Otrzymany β -naftylokarbinol po kilkakrotnej krystalizacji z gorącej wody topi się w t. 80—81°. Kryształy jego, powstałe z roztworu wodnego, są to nieprawidłowe blaszki o nierównej powierzchni — prawdopodobnie zrosty małych kryształków. Z ksylołu na szkiełku przedmiotowym krystalizują bardziej jednolite blaszkowe utwory, na których można obserwować występowanie dodatniej dwusiecznej (γ) prawie że w środku pola widzenia. Kąt $2E$ duży.

Z 62,6 gr. estru otrzymano 40 gr. β -naftylokarbinolu, a więc 80,9% wydajności teoretycznej.

4. $\beta\beta$ -Dwunaftylostilben: $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}\text{-C}_{10}\text{H}_7$ - β i eter β -naftylokarbinolu: $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$ - β .

7,5 gr. β -naftylokarbinolu i 0,07 gr. siarki (1 gramocząsteczką alkoholu 0,05 gramoatomu siarki) ogrzewano w kolbie destylacyjnej na kąpieli ze stopu Wooda około 6½ godzin w t. 170—190°. Podczas ogrzewania wydzielala się woda i siarkowodór. Gdy już nowe ilości wody przestały się tworzyć, ogrzewanie zostało przerywane. Zawartość kolbki po ostygnięciu miała wygląd jasno żółtej stałej masy. W zimnym alkoholu, którym traktowano otrzymany materiał większa część pozostała nierozpuszczona. Została ona odesana i wysuszona, a następnie zadana eterem, w którym rozpuściła

się tylko część; pozostałość nierozpuszczona topi się w t. 253—254°, posiada w roztworach silną fluorescencję fioletkowo-niebieską. Cechy te w dostatecznej mierze charakteryzują otrzymany związek jako $\beta\beta$ -dwunaftylostilben. Jego kryształy, otrzymane z alkoholu, są to drobnitkie blaszki o nieprawidłowych zarysach, gdzieśniedzie tylko przypominających nieco romby. Zjawiska optyczne niepewne, znikanie światła faliste. Ciało które rozpuściło się eterze, po jego odparowaniu, przedstawiało się w postaci jasno żółtego osadu krystalicznego. Był on oczyszczony przez wielokrotną krystalizację z gorącego alkoholu, z mieszaniny alkoholu z benzolem oraz przez ogrzewanie z węglem kostnym w roztworze benzolowym. Po tych operacjach produkt topił się w t. 123,5—124,5° i miał wygląd bezbarwnych kryształów. Kryształy te są to blaszki z nieprawidłowymi zarysami i nierówną powierzchnią. Dwuosiowe. Jedna oś optyczna występuje na samym brzegu pola konoskopowego (apertura obj. 7a Reicherta), dodatnia dwusieczna po przeciwniejszej stronie bliżej środka tak, że można obserwować część izogiry drugiej osi optycznej. Przez analogję z innemi β pochodniami można przypuścić, że kryształy są jednoskośne. Związek ten rozpuszcza się źle w zimnym alkoholu, lepiej w gorącym, dobrze w eterze, benzolu. Na podstawie wyników analizy należy wnioskować, że jest to eter β -naftylokarbinolu.

Rozbiór tego związku dał rezultaty następujące:

Z 0,1366 gr. produktu otrzymano 0,448 gr. CO_2 i 0,0774 gr. H_2O .

Dla $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$ obliczono C—88,59%, H—6,04%

znaleziono „ 88,80% „ 6,29%

5. Działanie większej ilości siarki na β -naftylokarbinol.

40 gr. β -naftylokarbinolu i 8 gr. siarki (1 gramocząsteczka alkoholu na 1 gramoatom siarki) ogrzewano w atmosferze dwutlenku węgla w ciągu 120 godzin do t 180—210°. Aparatura — jak w analogicznym doświadczeniu z α -naftylokarbinolem. Podczas ogrzewania wydziela się woda i siarkowodór; gdy jego wypływ stał się już bardzo słabym, ogrzewać zaprzestano. Zawartość kolbki stanowiła jednolita czekoladowo brunatna twarda masa. Została ona sproszkowana i kilkakrotnie wyklócona ze spirytusem. W wyciągach alkoholowych znajdowały się niewielkie ilości aldehydu β -naftoesowego, gdyż reakcja z odczynnikiem Tollensa dawała wyniki dodatnie; wyciągi te miały odczyn kwaśny. Po oddestylowaniu alkoholu

i wyparowaniu jego resztek, pozostałość, w postaci krystalicznego proszku o żółtawem zabarwieniu, zadano roztworem sody w celu usunięcia kwasu; pod działaniem sody większa część osadu przeszła do roztworu, odessano część nierozpuszczoną, po przemyciu wodą i wysuszeniu dołączono ją do materiału, który nie rozpuścił się w alkoholu. Z alkalicznego zaś roztworu rozcieńczony kwas siarkowy wytrącił biały osad krystaliczny, który krystalizowano z wrzącej wody, następnie z benzolu. Po odczyszczeniu produkt ten topi się w t. 183—184°, posiada odczyn kwaśny, dobrze rozpuszcza się w benzolu, eterze, acetonie, źle — w zimnej wodzie. Cechy te pozwalają utożsamić go z kwasem β -naftoesowym. Kryształy¹⁾, otrzymane z benzolu, są to jednoskośne płaskie wąskie blaszki (100), wydłużone w kierunku osi krystalograficznej b. Dwójłomność dodatnia. W konoskopie stale izogira wahadłowa. Płaszczyzna osi opt. || (010). Na niektórych blaszkach występują dwie osie optyczne, co zdaje się przemawiać za obecnością utworów bliźniaczych. Bardzo charakterystyczne są większe kryształki, na których występują narosty, przypominające swym wyglądem zarysy estru: β -C₁₀H₇CH₂OOCH₃, lub $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu: β -C₁₀H₇CH₂·CH₂·C₁₀H₇- β .

Po usunięciu w sposób wyżej opisany kwasu β -naftoesowego, otrzymany w reakcji z siarką materiał ważył 33,5 gr. Badania próbne wykazały, że składa się on, oprócz smoły, co najmniej z dwóch produktów, z których jeden dobrze, drugi zaś znacznie gorzej rozpuszcza się w estrze octowym. W celu zatem ich rozdzielania mieszanina była ekstrahowana estrem octowym w aparacie Soxhleta. Gdy po szeregu wyciągów, w następnych począł się pojawiać trudno rozpuszczalny szaro-zielonkawy osad, różny tak pod względem wyglądu, jak i t. topnienia od ciała stałego, otrzymanego z wyciągów początkowych, ekstrahowanie przerwano.

W wyciągach początkowych, po oddestylowaniu estru octowego, pozostałość krystaliczna była silnie zanieczyszczona smołą. Przez mozolną wielokrotną krystalizację z benzolu, ogrzewanie w roztworze benzolowym z węglem kostnym i ostateczne przekrystalizowanie ze znacznej ilości wrzącego alkoholu, została usunięta nie tylko smoła, lecz i nieznaczne domieszki $\beta\beta$ -dwunaftylostilbenu, które wywoływały w początkach silną, następnie coraz słabszą, a w ostatku ledwo dostrzegalną fluorescencję fiołkowo-niebieską

¹⁾ Por. P. Groth, *Chemische Kristallographie*, t. V (1919), str. 413.

roztworów. Oczyszczony w ten sposób produkt ma wygląd bezbarwnych, w grubszej warstwie lśniących, kryształków. Są to jednooskośne blaszki równoległe do (001), krawędzie (110), kąt (110): $(1\bar{1}0) = 107^\circ \pm 1^\circ$, na niektórych blaszkach występuje na ostrym kącie małe zaokrąglenie (100) (?). Łupliwość niedoskonała || (100). Blaszkki często ponarastane i zrosnięte równoległe szkieletowo. Pł. osi opt. || (010), jedna oś optyczna występuje na samej granicy pola konoskopowego (obj. 7a Reicherta). Dwusieczna dodatnia (γ) w polu. Izogira drugiej osi optycznej niewidoczna. T. topnienia $181-182^\circ$. Ciało to rozpuszcza się dobrze w estrze octowym, chloroformie, benzolu, źle w alkoholu na zimno. Nie odbarwia ani roztworów nadmanganianu potasowego, ani wody bromowej.

Rozbiór dał rezultaty następujące:

Z 0,1460 gr. produktu otrzymano 0,500 gr. CO_2 i 0,0860 gr. H_2O .
 „ 0,1525 „ „ „ 0,5220 gr. „ „ 0,0942 „ „
 Dla $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ obliczono C—93,6%; H—6,4%
 znaleziono „ 93,42%; „ 6,5%
 „ „ 93,37%; „ 6,7%

Ciężar cząsteczkowy tego węglowodoru został oznaczony w benzolu metodą kryoskopową:

Rozczynniki	Związek	Obniżenie	Ciężar cząst.
15,43	0,0977	0,113	280,17
15,43	0,1994	0,229	282,1

Zgodnie z wynikami tak analizy, jak i pomiarów wielkości cząsteczki, związek ten należy uważać za węglowódor o wzorze $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$.

Jego połączenie z kwasem pikrynowym zostało otrzymane z roztworu benzolowego w postaci ciemno-pomarańczowych kryształków, które po trójkrotnej krystalizacji z benzolu z dodatkiem odrobiny kwasu pikrynowego, topiły się w t. $197-198^\circ$. Szczegółowe badania tych kryształów pozwalają na taki ich opis: drobne płaskie igiełki barwy pomarańczowej. Zakończenia nieregularne. Znikanie światła proste, w kierunku podłużnym leży wektor α' . Pleochroizm α' — pomarańczowo-żółte, γ' — żółte. Igły są zbyt drobne na to, aby można było otrzymać zjawiska w świetle zbieżnym. Analiza związku z kwasem pikrynowym była wykonana w myśl wskazówek, zawartych u H. Meyera¹⁾ w sposób nastę-

¹⁾ Analyse u. Konstitutionsermittlung Org. Verbb. (1916), str. 40.

pujący: odważoną ilość pikrynianu rozkładano ciepłym wodnym roztworem amoniaku; po przesączeniu i dokładnem przemyciu wodą z amoniakiem pozostałego na sączku węglowodoru, przesącz odparowano na łaźni wodnej, otrzymany pikrynian amonu wysuszono w t. 105—110°.

Użyto do analizy 0,7176 gr. pikrynianu

Otrzymano 0,4578 $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$, co odpowiada . . 0,4261 gr.

$C_6H_2(NO_2)_3OH$.

W użytym pikrynianie było 0,2915 gr. $C_{22}H_{18}$.

Dla $C_{22}H_{18}$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$ obliczono . . 458 gr. $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

znaleziono . . 419 „ „

Z analizy powyższej wynika, że pikrynian ten zawiera na cząsteczkę węglowodoru 2 cząsteczki kwasu pikrynowego.

W celu wyjaśnienia, czy badany związek jest istotnie $\beta\beta$ -dwunaftyloetanem poddano działaniu sodu metalicznego bromek β -metylonaftaliny. Wykonanie było analogiczne z opisanem już wyżej doświadczeniem, prowadzonym w celu otrzymania $\alpha\alpha$ -dwunaftyloetanu. I w tym wypadku również reakcja pomiędzy sodem i bromkiem organicznym czy to w eterze, czy w benzolu przebiega bardzo wolno: po 80 godzinach ogrzewania do wrzenia z chłodnicą odwróconą 8 gr bromku β -metylonaftaliny i około 1 gr. sodu w eterze otrzymano czystego $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu 0,5 gr. Wszystkie jego cechy były zupełnie jednakowe z własnościami, omówionego poprzednio węglowodoru $C_{22}H_{18}$: ten sam wygląd, ta sama t. topnienia tak jego, jak i pikrynianu, ta sama zdolność rozpuszczania się w pewnych rozczynnikach. Roztwory $\beta\beta$ -dwunaftyloetanu nie posiadają zdolności fluoryzowania. Badania powyższe dowodzą zatem niezbicie, że otrzymany węglowódor $C_{22}H_{18}$ jest istotnie symetrycznym $\beta\beta$ -dwunaftyloetanem.

Zawartość aparatu Soxhleta — szaro-zielonkawy proszek — okazała się trudno rozpuszczalną w zwykłe używanych rozczynnikach; przez kilkakrotną krystalizację z ksylołu, w którym na gorąco rozpuszcza się w niewielkich ilościach, a podczas stygnięcia szybko wypada, oczyszcza się i dochodzi do wyglądu błyszczącego żółtawego proszku krystalicznego. Zauważona zdolność sublimowania posłużyła do dokładniejszego oczyszczenia tego ciała. Dzięki tej operacji udało się otrzymać produkt w postaci przezroczystych lekko żółtawych blaszek o zarysie romboidalnym, przypominających wyglądem, omawiane już wyżej β pochodne. Jednoskośne. Powierz-

chnia blaszki (001), granice (110). Kąt $(110):(1\bar{1}0) = 113^\circ$. Płaszczyzna osi optycznych (010). Jedna z osi optycznych występuje nieco poza polem konoskopowem obj. 7a Reicherta. Ukośnie do powierzchni blaszki leży ujemna dwusieczna α . Pleochroizm: β -bezbarwne, γ' — jasnożółte. Przekryształizowane jeszcze dwukrotnie z ksylolu topiły się w t. $350-351^\circ$. Z mieszaniny gorących roztworów ksylolowych tego związku i kwasu pikrynowego wypadają czerwone włoskowate kryształy; próba oznaczenia wykazała, że już w t. 240° następuje rozkład, gdyż barwa zmienia się na czarną, w t. 270° rozpoczyna się topnienie czarnej masy.

W stężonym kwasie siarkowym produkt jest miernie rozpuszczalny — ciecz zabarwia się na zielono, podczas ogrzewania zabarwienie zmienia się na ciemno-niebieskie, po dłuższym zaś czasie przechodzi w fioletowe. Badania na obecność siarki — stapianie z sodem metalicznym i próba na blaszce srebrnej, wykazały jej obecność.

Rozbiór dał wyniki następujące:

Z	0,0917 gr.	produktu otrzymano	0,2588 gr. CO_2	i	0,0337 gr. H_2O
"	0,0992 "	"	0,2812 "	"	0,0346 "
"	0,1313 "	"			0,1815 gr. BaSO_4 .
Dla $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{S}$	obliczono	C—	77,20%	H—	4,09%
	znaleziono	"	76,97%	"	3,95%
	"	"	77,21%	"	3,87%
	"			"	18,98%

Wyżej wzmiankowane cechy, jak również i rezultaty analizy pozwalają widzieć w tym związku, opisaną w literaturze, usiarczoną pochodną picenu o wzorze $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_2$.

Zakład Chemji Ogólnej
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

Après avoir résumé en quelques lignes les résultats de ses cinq travaux précédants, publiés en 1917—18 dans le „Chemik Polski“ et concernant l'action du soufre sur les hydrocarbures, l'acool benzylique, le benzhydrol, le triphenylcarbinol, les éthers: benzylique, éthylo-benzylique et propylo-benzylique, l'auteur a décrit

une méthode, dont l'application sert à obtenir les α et β naphthyl-méthanols, en produisant précisément des monobromures de l' α et β méthyl-naphtalène, puis en transformant ces monobromures en éthers acétiques, non mentionnés jusque là en littérature, et enfin en les soumettant à une hydrolyse.

De l'action d'une quantité minime de soufre sur les α et β naphthylméthanols il résulta des éthers de ces derniers, non connus jusqu'à présent. L'action du soufre en quantité supérieure procura, outre de l'eau et de l'hydrosulfure, les produits suivants: on obtint de l' α -naphthylméthanol: l'aldéhyd α -naphtoïque, l'acide α -naphtoïque, l'acide α -naphtoïque, des traces de l' $\alpha\alpha$ -dinaphtylo-éthylène et un produit sulfuré dont la structure reste encore à élucider; du β -naphthyl-méthanol: l'aldéhyde β -naphtoïque, l'acide β -naphtoïque, un dérivé sulfuré du picène, précisément $C_{22}H_{14}S_2$, des traces du $\beta\beta$ -dinaphtyléthylène et le $\beta\beta$ -dinaphtyléthane, les données de la littérature sur le point d'ébullition et la capacité fluorescente de ce dernier paraissant inexactes. En effet l'auteur a démontré cette inexactitude sur le $\beta\beta$ -dinaphtylétane, qu'il obtint synthétiquement du β -méthyl-naphtalène, en supprimant le brome par le sodium métallique.

La comparaison des résultats de l'action du soufre sur l'acool benzylique et sur les alcools dérivés du naphtalène laisse entrevoir une analogie bien avancée entre les produits de la réaction, par même entre le cours de celle-ci; une seule différence tant soit peu remarquable à nommer, soit l'obtention de dérivés de tiophène des dérivés du benzène et le manque de celui dans les produits, obtenus des dérivés du naphtalène.