

LUDWIK SZPERL i TADEUSZ WIERUSZ-KOWALSKI.

O działaniu siarki na związki organiczne II.

(Dwufenylometan+fluoren. Dwubenzyl).

Badania nad działaniem siarki na węglowodory aromatyczne rozpoczęliśmy od powtórzenia prac Baumann'a i Fromma¹⁾, Baumann'a i Kletta²⁾ i Zieglera³⁾, dotyczących reakcji pomiędzy siarką i styrolem, stylbenem i dwufenylometanem. Otrzymane rezultaty okazały się zupełnie zgodnymi z wynikami, podanymi przez przytoczonych wyżej badaczy.

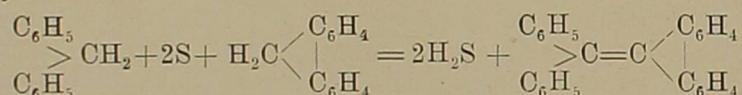
Następnie zwróciliśmy uwagę na fakt, że dotychczas, jak wskazuje zestawienie prac odpowiednich, podane przez jednego z nas⁴⁾, ogrzewano z siarką tylko pojedyncze węglowodory, otrzymując w rezultacie bądź węglowodory o większym ciężarze cząsteczkowym, złożone przeważnie z dwóch mniej lub więcej odwodornionych jednakowych reszt materiału wyjściowego, bądź związki usiarczone, pochodne tiofenu. Nie została dotychczas zrealizowana za pomocą siarki ani jedna synteza węglowodoru, składającego się z dwóch różnych reszt; aby cel ten osiągnąć należało poddać działaniu siarki mieszaninę dwóch odpowiednich węglowodorów.

Rozglądając się w literaturze właściwej natrafiliśmy na wzmiankę Kaufmanna⁵⁾, że zawiodły go próby otrzymania dwufenylodwufenylenoetylenu przez ogrzewanie dwufenylometanu i fluorenu z siarką. Tymczasem z przeprowadzonych przez nas doświadczeń wypływa, że synteza dwufenylodwufenylenoetylenu przez ogrzewanie wyżej zaznaczonych węglowodorów z siarką w t. 240—290° do prawie całkowitego zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, może być wykonana pomyślnie. Głównym produktem reakcji jest ten właśnie węglowódor. Obok niego powstawać mogą węglowodory utworzone z symetrycznych reszt dwufenylometanowych i fluorenowych, więc czterofenyloetan, czterofenyloetylen, czterofenylenoetan i czterofenylenoetylen. Z tych wykryliśmy obecność dwóch ostatnich.

¹⁾ Ber. B. 28, 890; ²⁾ Ber. B. 24, 3311; ³⁾ Ber. B. 21, 779; ⁴⁾ Chem. P. 15, 9;
⁵⁾ Ber. B. 29, 73.

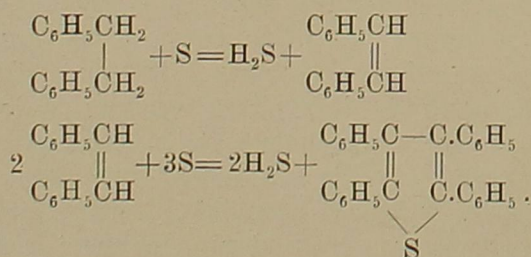
Początkowo otrzymana mieszanina tych produktów, kilkakrotnie przekrystalizowana z acetonu, posiada t° topnienia bardzo zbliżoną do punktu topliwości czterofenyloetyleny, ten fakt mógł wywołać fałszywą w swej treści wzmiankę Kaufmanna. Po wielokrotnej krystalizacji z acetonu otrzymuje się czysty dwufenylodwufenylenoetylen w postaci szerokich igieł krystalicznych, początkowo prawie bezbarwnych, błyszczących. Bieleją one z biegiem czasu i rozsypują się za dotknięciem na proszek wskutek ulatniania się zawartego w nich acetonu krystalizacyjnego. Inne własności tego węglowodoru okazały się identycznymi z takowymi, opisanymi przez Kaufmanna¹⁾, Klingera i Lonnese²⁾, a więc $t.$ topnienia $229 - 229,5^{\circ}$, charakterystyczna barwa cytrynowo-żółta w roztworach benzolowych lub acetonowych. Związek z kwasem pikrynowym otrzymaliśmy w postaci błyszczących pomarańczowych igieł o $t.$ topn. $198 - 199^{\circ}$.

Przebieg reakcji, prowadzącej do utworzenia się dwufenylodwufenylenoetyleny z dwufenylometanu, fluorenu i siarki wyraża się równaniem następującym:



Próba podobnej syntezy mieszanej z acenaftenu, dwufenylometanu i siarki dała rezultat ujemny.

Chcąc zastosować w przyszłości dwubenzyl do syntez analogicznych musieliśmy przedewszystkiem przekonać się jak on sam reaguje z siarką. Ta reakcja przebiega łatwo i czysto w $t.$ 260° ; siarkowodór wydziela się od $230 - 235^{\circ}$, a wydzielanie kończy się, gdy użyć 27,3 gr. dwubenzylu i 12 gr. siarki, po $9\frac{1}{2}$ godzinach. Jako produkt otrzymaliśmy, obok nieznacznych domieszek smolistych, jedynie czterofenylotiofen. Zgodnie z tłómaczeniem przebiegu działania siarki na inne węglowodory, powstanie czterofenylotiofenu z dwubenzylu wyrazić należy równaniami:



Synteza dwufenylodwufenylenoetyleny.

Mieszaninę 10 gr. dwufenylometanu, 10 gr. fluorenu i 2 gr. siarki ogrzewaliśmy w kolbie otwartej na kąpieli ze stopu Wooda w $t.$ $280 - 290^{\circ}$;

¹⁾ Ber. B. 29, 73; ²⁾ Ber. B. 29, 2157.

ogrzewać zaprzestaliśmy po 17 godzinach, gdy zakończyło się prawie całkowicie początkowo silne wydzielanie siarkowodoru. W próbie orjentacyjnej, gdy mieszaninę tychże ciał, wziętych w takim samym stosunku ogrzewaliśmy tylko do 240° , to reakcja zakończyła się po $23\frac{1}{2}$ godzinach.

Zawartość kolbki w postaci stałej masy ciemno czerwonej traktowaliśmy kilkakrotnie eterem na zimno. W wyciągach tych po wyparowaniu eteru znaleźliśmy nieco ciemnoczerwonej substancji smolistej i pewne ilości dwufenylometanu i fluorenu. Pozostałość w eterze nierozpuszczalna (6,7 gr.) miała wygląd drobnego proszku koloru piaskowego. Przez wielokrotne rozpuszczanie w gorącym acetonie i zlewanie roztworu po ostygnięciu z nad wytworzonych kryształów, otrzymaliśmy je w postaci szerokich prawie bezbarwnych, przezroczystych igieł. Zawierały one niewątpliwie aceton kryształizacyjny, gdyż matowiały dosyć szybko na powietrzu i łatwo rozsypywały się w proszek o t. topn. $229-229,5^{\circ}$. Ich roztwór benzolowy lub acetonowy posiadał charakterystyczną dla dwufenyldwufenylenoetyleny barwę cytrynowo-żółtą.

Rozbiór dał wyniki następujące:

I z 0,0942 gr. produktu otrzym. 0,3272 gr. CO_2 , 0,0494 gr. H_2O .

II „ 0,1154 „ „ „ 0,3988 „ „ , 0,0594 gr. H_2O .

Dla $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ obliczono C 94,54 % H 5,46 %

znaleziono I „ 94,73 „ „ 5,80 „

„ II „ 94,25 „ „ 5,71 „

Do pewnej ilości powyższego związku, rozpuszczonego w gorącym benzolu dodano równoważną ilość kwasu pikrynowego w postaci stężonego roztworu benzolowego. Po ostygnięciu z roztworu wypadły pomarańczowe igły związku addycyjnego użytego węglowodoru z kwasem pikrynowym o t. topn. $198-199^{\circ}$, a więc o własnościach takich, jak i zanotowany przez Kaufmanna¹⁾ produkt przyłączenia z dwufenyldwufenylenoetyleny i kwasu pikrynowego.

Wszystkie cechy powyższe i dane analityczne nie pozwalają wątpić, że otrzymany przez nas węglowódor jest identyczny z dwufenyldwufenylenoetylenem.

Z ostatnich porcji roztworów acetonowych, zlewanych z kryształów dwufenyldwufenylenoetyleny, udało nam się po wyparowaniu rozpuszczalnika wydobyć nieznaczne ilości dwóch ciał krystalicznych. Jedno w postaci żółtawych, błyszczących igieł o t. topn. $243-245^{\circ}$, drugie—również w formie igieł ciemno-czerwonych, topniejące w $188-190^{\circ}$. Pierwsze zatem posiada własności czterofenylenoetanu, drugie—czterefenylenoetyleny.

¹⁾ Ber. B. 29, 76.

Dwubenzyl i siarka.

27,3 gr. dwubenzylu i 12 gr. siarki poddaliśmy ogrzewaniu na kąpeli ze stopu Wooda w t. 260°. Początek wydzielania się siarkowodoru przypada na t. 230—235°. Ogrzewać zaprzestaliśmy, gdy siarkowódór nie wydzielał się już więcej, co nastąpiło po 9½ godzinach.

Otrzymana po ostygnięciu jednolita żółtawa masa krystaliczna, po jej sproszkowaniu, była wielokrotnie gotowana z alkoholem. Z wyciągów alkoholowych, przesączanych na gorąco, w miarę stygnięcia wydzielano się drobnokrystaliczne ciało stałe. Po szeregu krystalizacji pokazało się, że cała, otrzymana z reakcyi, masa składa się, nie licząc nieznacznej ilości domieszek smolistych, z jednego tylko materiału. Nie rozpuszcza się on prawie zupełnie w zimnym alkoholu, jest dosyć trudno rozpuszczalny w eterze, acetonie, łatwo zaś w benzolu. Krystalizuje w postaci białych niewielkich igiełek, sublimuje w wyższych temperaturach i topnieje w 183—184°.

Rozbiór dał rezultaty następujące:

I z	0,1338 gr. prod.	otrzym.	0,4240 gr. CO ₂ ,	0,0665 gr. H ₂ O
1 „	0,3150 „	„	„	0,1913 „ BaSO ₄
2 „	0,2916 „	„	„	0,1722 „ „

Dla C₂₈H₂₀S obliczono C 86,60 %, H 5,15 %, S 8,22 %

znaleziono I „ 86,42 „ „ 5,52 „

1 — — „ 8,31 „

2 — — „ 8,09 „

Wszystkie zatem dane powyższe świadczą, że otrzymany związek jest to czterofenylotiofen.