

LUDWIK SZPERL i TADEUSZ WIERUSZ-KOWALSKI

## O działaniu siarki na związki organiczne IV. (Eter benzyłowy i benzhydrolowy).

Postawiony przez nas w pracy poprzedniej<sup>1)</sup>, omawiającej zjawiska działania siarki na alkohol benzyłowy i dwufenylokarbinol, wniosek o przemianie badanych alkoholów w warunkach doświadczenia w odpowiednie etery pod wpływem katalitycznego działania siarki, wydawał się nam od razu niezupełnie ściśle ugruntowanym, gdyż oprócz siarki mogły być brane w rachubę i inne ciała, np. domieszki do produktów wyjściowych, lub siarkowodór. Tego rodzaju bowiem działania katalityczne niektórych ciał na alkohole znane są w literaturze. Wołkow<sup>2)</sup>, na podstawie swych doświadczeń, dowiódł, że podczas ogrzewania z niewielką ilością (1%) jodku metylu, lub jodowodoru rozpadają się alkohole pierwszorzędne na etery i wodę, drugorzędne zaś i trzeciorzędne na węglowodory szeregu  $C_nH_{2n}$  i wodę. G. Oddo<sup>3)</sup> zauważył, że z alkoholów tworzą się etery przez ogrzewanie pierwszych z niektórymi solami.

Chcąc więc przekonać się dzięki obecności jakiego ciała powstaje z alkoholu benzyłowego w czasie ogrzewania z siarką jego eter, poddawaliśmy absolutnie czysty alkohol benzyłowy ogrzewaniu w t. 180° w czasie kilku godzin, dolewając, w próbach oddzielnych bądź nieco jego frakcji niżej wrzącej, bądź frakcji wyższej, bądź na koniec, przepuszczając siarkowodór. Gdy wszystkie te próby dały wyniki ujemne, a i siarka, przez nas do doświadczeń używana, domieszek nie zawierała, to, rzecz jasna, że jedynie tylko ona w tym wypadku sprzyja przemianie alkoholu benzyłowego w eter.

W tym samym celu poddaliśmy następnie badaniom dwufenylokarbinol, otrzymany z bromku fenylu i aldehydu benzoowego metodą Grignarda. Z materiału tego, raz jeden przekrystalizowanego z gorącej ligroiny, po ogrzewaniu go w ciągu trzech godzin do t. 150—152°, wytworzył się eter benzhydrolu w ilości bardzo bliskiej do przewidzianej przez teorię.

<sup>1)</sup> Chem. P. 15, 23; <sup>2)</sup> Żurnal 21, 340; <sup>3)</sup> C. 1910, II, 150.



Użyty tu dwufenylokarbinol nie był, jak należało się spodziewać, wolny od domieszek w postaci śladów magnezu, chloru, bromu, kwasu siarkawego i siarkowego. Im staranniej był on następnie oczyszczany, tym wolniej w tych samych, co i za pierwszym razem warunkach temperatury, odbywała się jego przemiana w eter.

Niewątpliwie zatym wymienione wyżej domieszki grają rolę katalizatorów, co posiada swą analogję w rezultatach wzmiankowanej już raz pracy Oddo i w zauważonym przez E. Knoevenagla i W. Heckla<sup>1)</sup> zachowaniu się benzhydrolu w niezbyt wysokich temperaturach wobec sproszkowanej miedzi, lecz nie wyklucza i katalitycznego działania siarki w razie jej obecności. Czysty zaś dwufenylokarbinol, aczkolwiek przechodzi w eter, lecz ma to miejsce w stopniu bardzo nieznacznym podczas jego destylacji pod ciśnieniem zwykłym, w ilościach znaczniejszych przez długotrwałe ogrzewanie do wrzenia w naczyniu otwartym, jak pisze o tym E. Linneemann<sup>2)</sup>, nigdy jednak, posiłkując się tym sposobem, nie udało się, według zdania Nefa<sup>3)</sup>, osiągnąć wydajności zadowalającej.

W dalszym ciągu pracy naszej przystąpiliśmy do badań nad działaniem siarki na eter benzyłowy i benzhydryłowy, nie dokonywanych dotychczas, o ile wiemy, z żadnym przedstawicielem tej klasy związków.

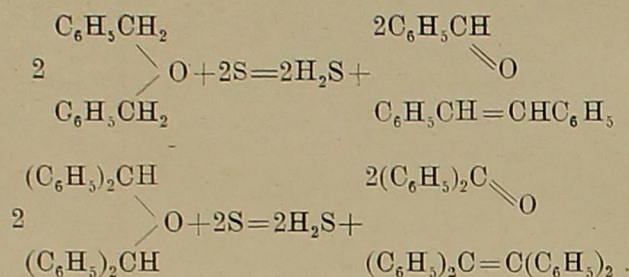
Z eteru benzyłowego i siarki ogrzewanych pod ciśnieniem zwykłym w temperaturze nie przekraczającej 200° otrzymaliśmy siarkowodór, aldehyd i kwas benzoesowy, styłben, czterofenyłtiofen.

Eter dwufenylokarbinolu zmieszany z odpowiednią ilością siarki ogrzewany był podobnie, jak eter benzyłowy. W tym wypadku całkowite zaprzestanie wydzielania się siarkowodoru nastąpiło po 360 mniej więcej godzinach ogrzewania, z których w ciągu 160 godzin podtrzymywano temperaturę 180°, w ciągu zaś następnych 200 godzin — 240—250°. W rezultacie jako produkty reakcji znaleźliśmy benzofenon i czterofenyloetylen.

Porównanie produktów pod wpływem siarki powstałych z eteru benzyłowego z ciałami, jakie wytworzyły się w podobnych warunkach z alkoholu benzyłowego<sup>4)</sup>, świadczy o ich całkowitej, z wyjątkiem wody, tożsamości. Niewątpliwie zatym z wyżej przytoczonego alkoholu i, jak już wiadomo z benzhydrolu, powstają przede wszystkim etery, te zaś reagują z siarką dalej. Co do tłómaczenia zachodzących tu zjawisk, to obecnie nasuwają się dwa przypuszczenia. Prawdopodobnie siarka odciąga po jednym atomie wodoru od węgli, związanych w eterach z tlenem, następuje rozpad cząsteczki na ciało, zawierające tlen i resztę beztlenową, z której, przez jej związanie się z drugą resztą taką samą, powstaje węglowodór nienasycony, w myśl równań:

<sup>1)</sup> Ber. B. 36, 2823; <sup>2)</sup> A. 133, 9, 14; <sup>3)</sup> A. 298; 235; <sup>4)</sup> Chem. P. 15, 23.





Ten sposób tłumaczenia motywuje łatwo i prosto jak powstawanie aldehydu benzoowego, bądź benzofenonu, tak i stylobenu lub dwufenyloetyleny z eterów odpowiedniej budowy. Ze stylobenu, rzecz prosta, tworzy się następnie wskutek dalszego działania siarki czterofenylotiofen. Obecność w produktach reakcji kwasu benzoowego przypisać należy utlenianiu się aldehydu benzoowego tlenem powietrza. Ogrzewanie, bowiem, substancji badanych z siarką prowadzone było, ze względu na bezpieczeństwo pracowników, z przerwami na noc, a reagujące mieszaniny nie były ochraniane od dostępu do nich powietrza.

Drugie, w znacznym stopniu spekulacyjne i pozbawione analogji, przypuszczenie polegałoby na założeniu, że siarka zastępuje tlen w eterze. Z wytworzonego w ten sposób siarczku pod wpływem ogrzewania usuwają się dwa atomy wodoru i jeden siarki, dając siarkowodór, i powstaje węglowodór nienasycony. Ten zaś, ulegając utlenieniu, dawałby początek związkowi tlenowemu.

Aczkolwiek tłumaczenie pierwsze posiada wszelkie cechy prawdopodobieństwa, to jednak nie mamy dotychczas niezbitego dowodu faktycznego jego prawdziwości, i badanie eterów prostych nie łatwo go nastręczy. Użycie natomiast do reakcji eterów mieszanych pozwoli, jak mniemamy, na osiągnięcie w tym względzie rezultatów decydujących, wówczas, bowiem, należy oczekiwać wyraźnej różnicy w jakości otrzymanych ciał, zależnie od tego, czy reakcje przebiegają zgodnie z naszym przypuszczeniem pierwszym, czy też rzecz się ma jakkolwiek inaczej. Zgodnie z powyższym mamy już w toku pracę nad eterem benzyloetylowym.

#### Eter benzyłowy i siarka.

20 gr. eteru benzyłowego, przyrządzonego z benzyłanu sodowego i chlorku benzyłu, o t. wrzenia 295—298° i 6,4 gr. siarki ogrzewano w kolbie z rurką odprowadzającą na kąpeli ze stopu Wooda. Siarkowodór zaczął się wydzielać niżej 180°. Prawie całkowite wydzielenie się siarkowodoru zostało osiągnięte po 28 godzinach ogrzewania z przerwami na noc, w ciągu 13 godzin w t. 180—190°, w ciągu 15 godzin w t. 190—200°.

Podczas ogrzewania przedestylowały się nieznaczne ilości bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu, dającej lustro z amoniakalnym roz-



tworem tlenku srebra i utleniającej się na kwas benzoesowy—a zatem aldehydu benzoesowego.

Po zaprzestaniu ogrzewania i ostygnięciu zawartość kolbki miała wygląd ciemno czerwonej masy krystalicznej. Została ona sproszkowana; kilkakrotnie wyklócona z zimnym alkoholem. Znaczna pozostałość w alkoholu nierozpuszczona przeszła, z wyjątkiem niewielkiej ilości, która okazała się siarką, do roztworu pod wpływem traktowania jej eterem. Otrzymane stąd po odparowaniu eteru ciało stałe zostało oczyszczone za pomocą wielokrotnej krystalizacji z mieszaniny benzolu z acetonem. Tak jego wygląd w postaci drobnych białych igiełek, t. topn.  $183-184^{\circ}$ , jak i wszystkie inne cechy były całkowicie zgodne z własnościami czterofenylotiofenu, otrzymanego i analizowanego przez nas w jednej z prac poprzednich.

Z roztworu alkoholowego po odsączeniu bardzo nieznacznej ilości czterofenylotiofenu, który wykrył się, oddestylowano rozpuszczalnik i pozostałość po pewnym czasie w znacznym stopniu zakrystalizowała. Poddano ją następnie gotowaniu z wodą i odsączano na gorąco. Z wodnego roztworu podczas jego stygnięcia wydzielaly się charakterystyczne blaszki kwasu benzoesowego. Materiał we wrzącej wodzie nierozpuszczalny po kilkakrotnej krystalizacji z eteru został otrzymany w postaci bezbarwnych przezroczystych kryształów o t. topn.  $124-125^{\circ}$ . Własności tego produktu, sposób jego otrzymania, a także i fakt, że jego dodatek do stylbenu nie zmienia temperatury topnienia tegoż, dostatecznie udowadnia tożsamość tego ciała ze stylbenem.

#### Eter benzhydrolowy i siarka.

Zauważone przez nas <sup>1)</sup> zjawisko powstawania eteru benzhydrolowego przez ogrzewanie z siarką benzhydrolu, otrzymanego metodą Grignarda, wymagało przede wszystkim badań szczegółowszych w kierunku ustalenia przyczyny, czy przyczyn przemianę tę wywołujących. W tym celu przeprowadiliśmy próby następujące z benzhydrolem, otrzymanym metodą powyższą.

2 gr. benzhydrolu, raz jeden przekrystalizowanego z gorącej ligroiny, o t. topn.  $59-63^{\circ}$  ogrzewaliśmy w ciągu  $1\frac{1}{2}$  godziny do t.  $150-152^{\circ}$ ; w trakcie ogrzewania wydzielala się woda; produkt otrzymany topniał w t.  $90-105^{\circ}$ .

2 gr. benzhydrolu, wielokrotnie krystalizowanego z ligroiny, a na koniec z suchego benzolu, suszonego następnie w eksikatorze, o t. topn.  $66,5-67^{\circ}$  ogrzewano również  $1\frac{1}{2}$  godziny, podtrzymując stale tę samą temperaturę, co i w doświadczeniu poprzednim. Próby materiału, brane podczas ogrzewania, miały następujące tt. topnienia:

<sup>1)</sup> Chem. P.



po 15 m. ogrzewania	60—88°
„ 30 m. „	60—92°
„ 60 m. „	67—94°
„ 90 m. „	70—97°

Z prób tych wypływa, że im więcej czysty był benzhydrol do doświadczenia użyty, tym wolniej tworzył się eter. Domieszki, działające w tym wypadku katalitycznie, zostały wykryte zwykłą drogą analityczną w postaci śladów chloru, bromu, magnezu, kwasu siarkawego i siarkowego.

Rezultaty badań powyższych doprowadziły nas po kilku jeszcze próbach do ustalenia warunków, w których eter benzhydrolu otrzymuje się łatwo i w wydajności do teoretycznej zbliżonej, a mianowicie: benzhydrol, przyrządzony z bromku fenylu i aldehydu benzoesowego metodą Grignarda, wprost po wysuszeniu go na płytce glinianej, należy ogrzewać w t. 150—152° do 3 godzin. Powstaje wtedy jasno-żółta, gęsta, szklista masa; podwyższenie temperatury wyżej 180—200° powoduje brunatnienie produktu i utrudnia następne jego oczyszczenie. Masa ta początkowo rozpuszcza się w alkoholu lub w eterze, lecz wkrótce poczyną wydzielać się z roztworu eter benzhydrolu w postaci drobnych białych kryształków. Ich oczyszczenie wymaga 2—3 krystalizacji, prowadzonych w sposób następujący: gorący roztwór eterowy przesączany był do naczynia, w którym znajdowała się warstwa alkoholu, po pewnym czasie na dnie naczynia tworzyły się niewielkie, zupełnie przezroczyste i bezbarwne, twarde kryształy eteru dwufenylokarbinolu. Przez powolną krystalizację z eteru nie trudno otrzymać kryształy dosyć znacznej wielkości.

20 gr. przyrządzonego w sposób powyższy eteru benzhydrolowego o t. topn. 108,5—109° i 1,8 gr. siarki ogrzewano na kąpeli Wooda w warunkach już raz przez nas wyżej przytoczonych. W ciągu ogrzewania ciecz nabrała barwy zielonej; po skończonej zaś reakcji i ostygnięciu zawartość kolbki była w postaci cieczy, czarnej w warstwach grubszych, zgniło-zielonej—w cieńszych. Przez pocieranie ścianek kolbki pałeczką szklaną została wywołana częściowa krystalizacja. Po odessaniu na sączku pozostał drobno-krystaliczny osad, podobny z wyglądu do cementu.

Osad ten (około 3 gr.) po zdjęciu z płytki glinianej był krystalizowany z mieszaniny benzolu z acetonem. Jest on bardzo źle rozpuszczalny w eterze, ligroinie, trudno rozpuszcza się w acetonie, a dobrze w gorącym benzolu. Krystalizuje w postaci drobnych, błyszczących, prawie bezbarwnych kryształków o t. topn. 220—221°. Jego wygląd, zachowanie się względem rozpuszczalników i rezultaty rozbioru, umieszczone niżej pozwalają utożsamić go z czterofenyloetylenem.

Z 0,1506 gr. produktu otrzym. 0,5196 gr. CO<sub>2</sub> 0,0768 gr. H<sub>2</sub>O

Dla C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> obliczono	C 93,98 %	H 6,02 %
znaleziono	„ 94,09 „	„ 5,66 „



Ciecz, pozostała po odessaniu początkowo wytworzonego osadu została potraktowana sporą ilością eteru; dzięki tej operacji wydzielili się z roztworu jeszcze nieznaczne ilości czterofenylotylenu. Te po przesączeniu pozostały wraz z odrobiną węgla na sączku, w przesączu zaś po wyparowaniu rozpuszczalnika pozostało nieco cieczy i wytworzyły się duże iglaste kryształy. Po ich odessaniu i dwukrotnej krystalizacji z eteru topniały w t. 47—48°. Otrzymano je w ilości 8,4 gr. Wygląd tych kryształów i ich zachowanie się wskazywały, że jest to benzofenon. Istotnie, przyrządzony zwykłym sposobem oksym, posiadał cechy dla oksymu benzofenonu charakterystyczne.

I Zakład Chemiczny Uniwersytetu i Politechniki w Warszawie.

