

LUDWIK SZPERL.

O działaniu siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów IV.

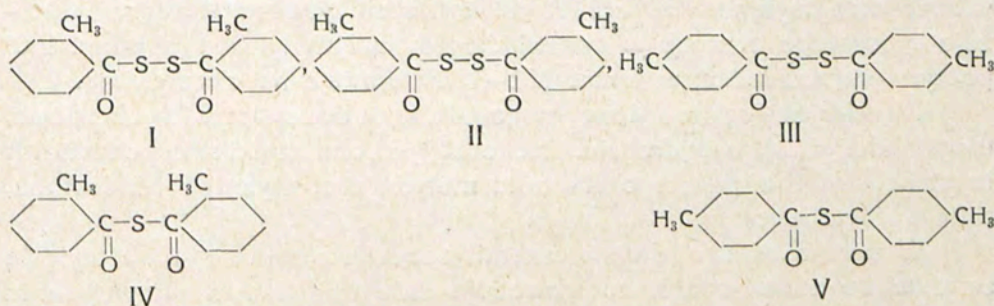
Sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chloroanhydrides
d'acides IV.

Siarkowodór i chlorki toluylu.

(Otrzymano 12 IX.1931).

Badania niniejsze stanowią dalszy ciąg prac ¹⁾ nad działaniem siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów i dotyczą chlorków *o*, *m* i *p*-toluylu.

W wyniku prób, w których poddawano powyższe chlorki działaniu siarkowodoru bez rozpuszczalnika w temperaturze niewiele wyższej od 100°, wyodrębniono tylko odpowiednie dwusiarczki. Z reakcji, przeprowadzonej z chlorkiem *o* i *p*-toluylu w roztworze ksylenowym podczas jego wrzenia, otrzymano dwusiarczki i jednosiarczki. Analogi dwutio-benzoesanu benzylidenu nie zostały wykryte.



¹⁾ L. Szperl, Roczniki Chem. **10**, 510, 652 (1930); L. Szperl i H. Morawski, ibid. 657.

Dwusiarczek dwu-*o*-toluylu (I) został otrzymany po raz pierwszy przez F. Weigerta¹⁾ drogą utlenienia jodem soli sodowej kwasu *o*-tio-toluylowego. Według Weigerta jego preparat krystalizował z alkoholu metylowego w postaci krótkich, jędrnych, skośnie zciętych pryzmatów. Mimo wielokrotnej krystalizacji topniał nieostro: miękło w temp. 62°, a koniec topnienia następował w temp. 75°. Ogrzany do temp. 100° zabarwiał się na kolor czerwono-fioletowy. Dobrze rozpuszczał się w eterze, gorącym alkoholu, acetonie, chloroformie, był mało rozpuszczalny w eterze naftowym. Produkt, otrzymany w pracy niniejszej, posiadający na podstawie wyników analizy i pomiarów wielkości cząsteczki, wzór $C_{16}H_{14}O_2S_2$, a więc niewątpliwie dwusiarczek dwu-*o*-toluylu, jest pod względem swej rozpuszczalności w wymienionych wyżej cieczach organicznych zupełnie zgodny z preparatem Weigerta. Z mieszaniny acetonu z alkoholem krystalizuje w postaci sześciokątnych płytek, z eteru naftowego tworzy krótkie rombówce tabliczki. Topnieje ostro w temp. 88–89°. Ogrzewany do temp. wyższych zachowuje się normalnie, t. j., ulegając rozkładowi, żółknie i brunatnieje. Domieszka węglanów metali alkalicznych wywołuje w temperaturach, leżących nieco powyżej temp. topnienia dwusiarczku dwu-*o*-toluylu, podobnie jak i w dwusiarczku dwubenzoylu, powstawanie barwy czerwonej. Z węglanem kadmowym w podobnych warunkach tworzy się częściowo siarczek kadmu.

Dwusiarczek dwu-*m*-toluylu (II), nienotowany dotychczas w literaturze, jest to substancja bezbarwna, krystaliczna, topniejąca w temp. 86–87°. Rozpuszcza się dobrze w benzenie oraz na gorąco w eterze, w acetonie, w alkoholu metylowym i etylowym.

Cechy istotne dwusiarczku dwu-*p*-toluylu zgadzają się z własnościami tego związku, opisanymi przez F. Weigerta²⁾. W temperaturach wyższych samorzutnie nie zabarwia się, z domieszką sody występuje barwa krwisto czerwona.

Otrzymana drogą ogrzewania z rtęcią dwusiarczku dwu-*p*-toluylu w roztworze ksylenowym, sól rtęciowa kwasu *p*-tioletoluylowego krystalizuje z gorącego acetonu w postaci długich białych igiełek. W temp. 130° poczyną się rozkładać; w temp. 162–163° topnieje na ciecz czarną.

Dwusiarczki dwutoluylowe, podobnie, jak i dwusiarczek dwubenzoylu, ulegają dosyć łatwo hydrolizie. Zachodzi już ona częściowo podczas ich krystalizowania z gorącego alkoholu metylowego, etylowego, z acetonu, z kwasu octowego.

W porównaniu z dwusiarczkami jednosiarczki dwu-*o* i *p*-toluylowe są znacznie mniej trwałe, co powoduje duże trudności w otrzymywaniu

¹⁾ F. Weigert, Ber. 36, 1012 (1903).

²⁾ F. Weigert, Ber. 36, 1012 (1903).

ich w stanie czystym. Wzmianek o nich w literaturze nie udało się odnaleźć.

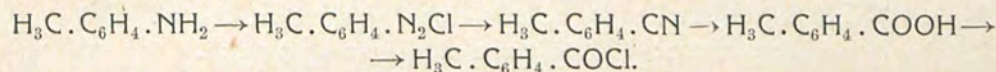
Jednosiarczek dwu-*o*-toluylu (IV) krystalizuje z eteru naftowego w postaci bezbarwnych długich płaskich igiełek, topniejących w temp. 58—59°. Ogrzewany powyżej temp. topnienia z węglanami metali alkalicznych, podobnie jak i jednosiarczek dwubenzoylu, zabarwia się na fioletowo; barwa ta po kilku dniach znika prawie zupełnie. Rozpuszcza się dobrze w benzenie, wrzącym eterze, gorzej w eterze naftowym. Jest również rozpuszczalny w alkoholu metylowym i etylowym, w acetonie, ulegając dosyć szybko widocznemu rozkładowi.

Jednosiarczek dwu-*p*-toluylu (V) jest to substancja bezbarwna, krystalizująca w postaci cienkich igieł o temp. topn. 87—89°. Zarówno pod względem swych zdolności rozpuszczania się, jak i zachowania się chemicznego jest on pełnym analogiem jednosiarczku dwu-*o*-toluylu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Produkty wyjściowe. Aparatura.

Chlorobezwodniki kwasów toluylowych były otrzymywane z odpowiednich toluidyn, według wskazówek Cahn¹⁾, Klagesa²⁾, Buchki i Schachtenbecka³⁾, Libermanna i Kostaneckiego⁴⁾, drogą kolejnych przemian następujących:



Otrzymane chlorki kwasowe umieszczano w kolbie Maasa z trzema tubusami: w jednym—termometr, w drugim—dochodząca prawie do dna kolby rurka, którą płynął siarkowodór, w trzecim—chłodnica odwrócona, zaopatrzona w rurkę z chlorkiem wapnia. Siarkowodór, wytwarzany w przyrządzie Kippa, przechodził przez wodę, kolumnę z CaCl_2 i nad P_2O_5 w dwóch płóczkach. Same chlorki—bez rozpuszczalnika—ogrzewano w łaźni olejowej, rozpuszczone w ksylień—wprost płomieniem na siatce.

2. Siarkowodór i chlorek *o*-toluylu.

A. Działanie bez rozpuszczalnika.

Współprac.: Janina Pendolanka.

Przez chlorek *o*-toluylu (17 g), ogrzewany do temp. 105—110°, przepuszczano z mierną szybkością siarkowodór przez 42 godziny, t. j. w ciągu

¹⁾ Cahn, Ber. 19, 756 (1886).

²⁾ Klages, Ber. 32, 1549, 1561 (1899).

³⁾ Buchka i Schachtenbeck, Ber. 22, 841 (1889).

⁴⁾ Libermann i Kostanecki, A. 240, 280 (1887).

czasu, gdy z produktów reakcji wydzieliał się chlorowódor. Podczas ogrzewania ciecz, początkowo bezbarwna, różowieje i stopniowo dochodzi do koloru czerwono-brunatnego. Po skończonej reakcji gorąca ciecz, stygnąc, została się na masę krystaliczną. Przez wyklócenie jej z $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$ i następne zwykłe operacje zostały usunięte niewielkie ilości kwasu *o*-toluylowego, powstałe bądź w czasie działania siarkowodorem, bądź wytworzone z resztek chlorku *o*-toluylu. Pozostały materiał (12 g) był oczyszczany zapomocą krystalizacji z wrzącego suchego acetonu. Otrzymany produkt w postaci białych kryształków topnieje w temp. 88 — 89°.

Analiza jego dała wyniki następujące:

I. Z 0,1492 g produktu otrzymano 0,3459 g CO_2 i 0,0626 g H_2O ; II. z 0,1508 g prod. — 0,3504 g CO_2 i 0,0635 g H_2O ; III. z 0,1576 g prod. — 0,2461 g BaSO_4 ; IV. z 0,1590 g prod. — 0,2474 g BaSO_4 .

Dla $\text{C}_8\text{H}_7\text{OS}$ wyliczono: C — 63,52, H — 4,67, S — 21,22. Znalaziono: I. C — 63,23, H — 4,69; II. C — 63,37, H — 4,71; III. S — 21,44; IV. S — 21,38.

Cieężar cząsteczkowy tego produktu został oznaczony w benzenie metodą krioskopową:

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cieęż. cząst.
20,1	0,2265	0,199	283,13
20,1	0,5565	0,478	289,54

Cieężar cząsteczkowy, wyliczony dla $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2 = 302$.

B. Działanie w roztworze ksylenowym.

Współprac.: Władysław Wiorogórski.

Przepuszczanie siarkowodoru aż do zaniku wydzielania się chlorowodoru przez wrzący (temp. około 145°) roztwór 50 g chlorku *o*-toluylu (temp. wrz. 81°, ciśn. 4 mm) w 150 cm³ destylowanego nad sodem ksylenu trwało 60 godzin. Z otrzymanej cieczy barwy ciemno-wiśniowej odparowano ksylen na łaźni wodnej; pozostałość, oziębiana i mieszana, częściowo zakrystalizowała.

Część krystaliczną, po odessaniu od cieczy i zdjęciu z płytki kaolinowej (14 g) oraz po usunięciu kwasu *o*-toluylowego (0,5 g) działaniem $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$, rozpuszczono we wrzącym eterze naftowym. Podczas oziębiania tego roztworu wypadł z niego produkt stały (A), który odessano od cieczy (B).

(A) Produkt stały po wielokrotnej krystalizacji z eteru naftowego topniał w temp. 88 — 89° i wykazał inne cechy identyczne z własnościami związku, opisanego poprzednio, a więc z dwusiarczkiem dwu-*o*-toluylu. Ogrzewany w szklanej rurce włoskowatej topnieje na ciecz bezbarwną, która w temp. wyższej żółknie, a następnie brunatnieje. Ogrzewany podobnie z bardzo nieznaczными ilościami niżej wymienionych suchych soli — czerwienieje. Barwa ta poczyną występować z Li_2CO_3 w temp. 95°,

z NaHCO_3 w temp. 98° , z Na_2CO_3 w temp. 101° . Z CdCO_3 zjawia się w temp. 115° zabarwienie żółte, z Ag_2CO_3 dwusiarczek dwu-*o*-toluylu pozostaje bez zmiany jeszcze w temp. 110° .

(B). Po wyparowaniu eteru naftowego z cieczy pozostało bardzo niewiele materiału krystalicznego, zanieczyszczonego żółtawym płynem oleistym. Nowe ilości tego materiału otrzymano, poddając działaniu siarkowodoru jeszcze 52 g chlorku *o*-toluylu i postępując z produktami reakcji tak samo, jak w próbie pierwszej. Obiedwie porcje materiału krystalicznego, poprzednia i świeżo otrzymana, po zdjęciu z porowatych płytek wykazały temp. topn. $48 - 56^\circ$. Złączono je razem i próbowano oczyścić zapomocą krystalizacji cząstkowej z eteru naftowego. W ten sposób zdołano tylko wyodrębnić niewielkie ilości dwusiarczku dwu-*o*-toluylu, pozostałość zaś topniała wciąż w szerokich granicach. Dla orjentacji zanalizowano produkt, topniejący w temp. $48 - 50^\circ$ (analizy I i III) oraz produkt o temp. topn. $50 - 56^\circ$ (analizy II i IV) z wynikami następującymi.

I. z 0,2116 g substancji otrzymano 0,5364 g CO_2 i 0,1007 g H_2O ; II. z 0,1983 g subst.—0,5079 g CO_2 i 0,0937 g H_2O ; III. z 0,1595 g subst.—0,1522 g BaSO_4 ; IV. z 0,107 g subst.—0,1478 g BaSO_4 .

Dla $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ wyliczono: C—71,06, H—5,20, S—11,87. Znaleziono: I. C—69,13 H—5,28; II. C—69,84, H—5,24; III. S—13,10; IV. S—12,62.

Powyższe rezultaty wskazywały, że badany produkt jest to jednosiarcecz dwu-*o*-toluylu, zanieczyszczony dwusiarczkiem. Użycie jako rozpuszczalnika acetonu, a zwłaszcza alkoholu etylowego nie okazało się możliwe, gdyż już po upływie $\frac{1}{2}$ godziny takie roztwory nabierały barwy żółtej, a w wykrystalizowanej z nich substancji zapomocą sody była wmywana sól sodowa kwasu *o*-toluylowego, w pozostałości zaś stwierdzono obecność dwusiarczku. Rezultaty dodatnie zostały otrzymane przez po-

Fot. 1.

Kryształy dwusiarczku
dwu-*o*-toluylu.

Fot. 2.

Kryształy jednosiarczku
dwu-*o*-toluylu.

powolną krystalizację z benzenu. Powstałe w ten sposób dosyć spore kryształki były dwóch rodzajów: jedne w postaci ostro ściętych pryzmatów, drugie — również pryzmaty, lecz wydłużone i płaskie. Rozdzielono je mechanicznie i zrobiono załączone wyżej zdjęcia mikroskopowe.

Pierwsze kryształki okazały się dwusiarczkiem dwu-*o*-toluylu, drugie posiadały temp. topn. 58 — 59° i analiza ich dała wyniki następujące:

Z 0,1972 g substancji otrzymano 0,5175 g CO₂ i 0,0932 g H₂O.

Dla C₁₆H₁₄O₂S wyliczono C — 71,06 i H — 5,20; Znaleziono C — 70,86, H — 5,25.

Substancja ta, ogrzewana o kilkanaście stopni powyżej temp. topnienia, pozostawała bezbarwną, natomiast ogrzewana z odrobiną suchej sody poczyniała zabarwiać się na fioletowo w temp. 65°, a z węglanem litu w temp. 85°. Zabarwienie to po 3 — 4 dniach znika prawie zupełnie.

Wyniki ostatniej z podanych analiz, a także i inne cechy badanej substancji świadczą, że jest to jednosiarczek dwu-*o*-toluylu.

3. Siarkowodór i chlorek *m*-toluylu.

Współprac.: Marja Tomaszewska.

80 g chlorku *m*-toluylu (temp. wrz. 120°, ciśn. 38 mm) ogrzewano w temp. 110 — 120°, przypuszczając jednocześnie siarkowodór. Po 60 godzinach, gdy wydzielanie chlorowodoru zmniejszyło się znacznie, a produkty reakcji miały wygląd brunatno-czerwonej, zesmolonej cieczy, ogrzewanie przerwano. W cieczy tej, gdy ostygła, powstała dosyć znaczna ilość drobnych kryształów. Nie udało się ich odessać wskutek gęstości smolistej cieczy. Z całości, działając 2n Na₂CO₃, wydalono kwas *m*-toluylowy i ekstrahowano na gorąco absolutnym alkoholem. Następnie krystalizowano z suchego acetonu.

Otrzymane początkowo kryształki miały barwę fioletowo czerwoną, w miarę krystalizacji słabła ona powoli, aż znikła zupełnie. Białe kryształki, dobrze rozpuszczalne w benzenie, w gorącym acetonie, eterze i alkoholu metylowym i etylowym, topniały w temp. 86 — 87°.

Analiza dała rezultaty następujące:

I. Z 0,1740 g produktu otrzymano 0,4036 g CO₂ i 0,0737 g H₂O; II. z 0,1912 g produktu — 0,4434 g CO₂ i 0,0800 g H₂O; III. z 0,1746 g produktu — 0,2714 g BaSO₄; IV. z 0,1548 g produktu — 0,2412 BaSO₄.

Dla C₈H₇OS wyliczono: C — 63,52, H — 4,67, S — 21,22. Znaleziono I. C — 63,21, H — 4,65; II. C — 63,25, H — 4,65; III. S — 21,36; IV. S — 21,38.

Na podstawie powyższych rezultatów analizy, a także opierając się na analogji własności ze znanymi dwusiarczkami kwasowymi, należy mniemać, że zbadany produkt jest to dwusiarczek dwu-*m*-toluylu.

4. Siarkowodór i chlorek *p*-toluylu.

A. Działanie bez rozpuszczalnika.

Współprac.: Temera Fajnerówna.

Do reakcji użyto 75 g chlorku *p*-toluylu (temp. wrz. 108° , ciśn. 20 mm). Ogrzewano w temp. $110 - 120^{\circ}$ z jednoczesnym przepuszczaniem siarkowodoru w ciągu 46 godzin, do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Po ostygnięciu produkty reakcji zestaliły się na masę czerwono brunatną. Z masy tej, zapomocą $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ usunięto kwas *p*-toluylowy (2 g), a pozostałość oczyszczano początkowo drogą krystalizacji z gorącego absolutnego alkoholu, następnie zaś z acetonu, otrzymując w rezultacie produkt w postaci bezbarwnych, błyszczących długich igiełek, topniejących w temp. $115 - 116^{\circ}$.

Analiza tej substancji dała wyniki następujące:

I. Z. 0,1725 g produktu otrzymano 0,4020 g CO_2 i 0,0790 g H_2O ; II. z 0,1630 g produktu — 0,3791 g CO_2 0,0695 g H_2O ; III. z 0,1526 g produktu — 0,2377 g BaSO_4 ; IV. z 0,1535 g produktu — 0,2370 g BaSO_4 .

Dla $\text{C}_8\text{H}_7\text{OS}$ wyliczono: C — 63,52, H — 4,67, S — 21,22. Znalezione: I. C — 63,55, H — 4,73; II. C — 63,43, H — 4,77; III. S — 21,38, IV. S — 21,21.

Cieźar cząsteczkowy został oznaczony w benzenie metodą krioskopową:

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cieź. cząst.
14,4	0,3333	0,410	282
14,4	0,8134	0,954	296

Cieźar cząsteczkowy wyliczony dla $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2 = 302$.

Na podstawie danych powyższych badany produkt należy uznać za dwusiarczek dwu-*p*-toluylu.

W celu otrzymania soli rtęciowej kwasu *p*-toluylowego 3 g dwusiarczku dwu-*p*-toluylu w roztworze ksylenowym (100 g) z dodatkiem rtęci (15 g) ogrzewano do wrzenia w ciągu kilkunastu godzin. Późem odsączono na gorąco pozostałą rtęć wraz z niewielką ilością, wytworzonego podczas reakcji, siarczku rtęciowego. Osad, który wytworzył się po wyparowaniu ksylenu z przesączu, zadano kilkakrotnie zimnym acetonem, usuwając w ten sposób obecny jeszcze dwusiarczek dwu-*p*-toluylu. Pozostały produkt po kilku krystalizacjach z gorącego acetonu miał wygląd cienkich, długich, białych igiełek. Ogrzewany poczyną nabierać barwy szaro żółtej w temp. 130° , w temp. 147° czernieje, topi się na ciecz czarną w temp. $162 - 163^{\circ}$. Analiza jakościowa tej substancji stwierdziła w niej obecność siarki i rtęci.

Niewielka ilość substancji w roztworze ksylenowym została poddana działaniu siarkowodoru w ciągu 15 minut. Po odsączeniu wytworzonego czarnego osadu, który, po wykonaniu z nim zwykłych prób, okazał się

siarczkiem rtęci, siarkowodór nie wywoływał już w przesączu powstawania nowych ilości osadu. W przesączu tym, gdy wyparował z niego rozczynnik, pozostał płyn oleisty barwy żółtej o bardzo przykrym zapachu i odczynie kwaśnym. Rozpuszczono go w ługu sodowym, następnie zakwaszono kwasem solnym, wytrącając w ten sposób z roztworu nieco żółtawego produktu stałego, który po wysuszeniu topniał w temp. około 40° . Dalsze jego oczyszczanie, wskutek małej ilości, nie okazało się możliwe. Mimo to, zarówno wyżej opisany szereg przemian, jak i temp. topnienia, niższa tylko o cztery mniej więcej stopnie od podanej w literaturze temp. topn. ($43-44^{\circ}$) kwasu *p*-tioletoluylowego, w mierze dostatecznej charakteryzuje ten produkt, jako kwas *p*-tioletoluylowy, a substancję, zawierającą rtęć, jako jego sól.

B. Działanie w roztworze ksylenowym.

Współprac.: Lidja Podwysocka.

Roztwór 40 g chlorku *p*-toluylu (temp. wrz. $96-97^{\circ}$, ciśn. 4 mm) w 100 g ksylenu ogrzewano do wrzenia w ciągu 100 godzin. Po odparowaniu ksylenu na łaźni wodnej pozostałość zestaliła się na masę brunatno czerwoną. Sproszkowano ją i kłócono kilka godzin z $2n\ Na_2CO_3$. Z przesączu wytrącono kwasem solnym bardzo nieznaczną ilość kwasu *p*-toluylowego. Część w sodzie nierozpuszczalna, po wysuszeniu jej w eksykatorze nad $CaCl_2$, ważyła 32 g. Potraktowano ją suchym eterem, po czym odsączono od produktu w eterze trudno rozpuszczalnego (A) roztwór eterowy (B).

(A). Produkt ten po przemyciu eterem miał wygląd żółto różowej masy krystalicznej. Próby oczyszczania zapomocą krystalizacji z gorącego alkoholu (rozpuszczalność około 1), z mieszaniny acetonu z alkoholem, z eteru naftowego (rozpuszczalność około 0,1), nie dały wyników dodatnich. Dopiero zastosowanie mieszaniny eteru naftowego z ligroiną, a pod koniec samej ligroiny (rozpuszczalność około 0,5) pozwoliło na otrzymanie tego produktu w postaci bezbarwnych, cienkich igiełek, topniejących w temp. $115-116^{\circ}$ i utożsamienie go z dwusiarczkiem dwu-*p*-toluylu.

Dwusiarczek ten, ogrzany w rurce włoskowatej z odrobiną węglanu sodowego nieco powyżej swej temp. topn., zabarwia się na kolor krwisto czerwony.

(B). Z roztworu eterowego, po wyparowaniu rozczynnika, pozostała brunatna masa krystaliczna. Eterem odmyto części trudniej w nim rozpuszczalne, resztę, w postaci materiału mazistego, wysuszono na płytce kaolinowej, a następnie próbowano krystalizować z alkoholu metylowego i z kwasu octowego. Rozczynniki te działały na badany produkt chemicznie, powodując jego częściowy rozkład z wydzieleniem kwasu *p*-toluylowego.

wego. Szybka krystalizacja z eteru naftowego nie przyczyniła się również do dokładnego oczyszczenia. Udało się to jedynie drogą powolnej krystalizacji z tegoż eteru i następnie mechanicznego oddzielenia od mazistej masy fiołkowo zabarwionych blaszkowatych kryształków. Po tej operacji produkt krystalizował z eteru naftowego dobrze, odbarwił się zupełnie i topniał w temp. 87—89°.

Analiza dała rezultaty następujące:

I. Z 0,1668 g produktu otrzymano 0,4330 g CO₂ i 0,0789 g H₂O; II. z 0,1904 g prod. — 0,1611 g BaSO₄.

Dla C₁₆H₁₄O₂S wyliczono: C — 71,06, H — 5,20, S — 11,87. Znaleziono: I. C — 70,78, H — 5,25; II. S — 11,81.

Produkt ten, ogrzany z dodatkiem sody powyżej swej temp. topnienia zabarwia się na kolor ciemno fioletowy.

Zarówno powyższe rezultaty analizy, jak i inne zbadane własności tej substancji świadczą, że jest to jednosiarczek dwu-*p*-toluylu.

Streszczenie.

W pracy niniejszej zostało zbadane działanie siarkowodoru na chlorki toluylu. Otrzymano dwusiarczki i jednosiarczki. Podczas gdy dwusiarczek dwu-*p*-toluylu okazał się w swych własnościach zgodny z danymi literatury, dwusiarczek dwu-*o*-toluylu wykazał temp. topn. 88—89°. Wytworzona z dwusiarczku dwu-*p*-toluylu sól rtęciowa kwasu *p*-tioletuylowego w postaci białych igiełek krystalicznych poczyną rozkładać się w temp. 130°. Nieznany dotąd dwusiarczek dwu-*m*-toluylu topnieje w temp. 86—87°. Otrzymane jednosiarczki nie są dotychczas notowane w literaturze. Jednosiarczek dwu-*o*-toluylu topnieje w temp. 58—59°, jednosiarczek dwu-*p*-toluylu w temp. 87—89°. Jako skutek ogrzewania powyżej temp. topnienia z domieszką węglanów alkalicznych, dwusiarczki zabarwiają się na czerwono, jednosiarczki nabierają przemijającej barwy fioletowej.

Zakład Chemji Organicznej
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

On a étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chlorures de toluile et on a obtenu les di- et les mono-sulfures. Les propriétés du disulfure de di-*p*-toluile obtenu ont été trouvées en accord avec celles qui sont notées dans la littérature, tandis que la temp. de fusion du disulfure de di-*o*-toluile fut trouvée 88—89°. Le sel mercurique de l'a-

cide *p*-tiotoluilique, obtenu du disulfure de di-*p*-toluile forme des aiguilles cristallines blanches qui subissent une décomposition à la temp. de 130° C. La temp. de fusion du disulfure de di-*m*-toluile, inconnu jusqu'à présent, est 86—87°. Les monosulfures obtenus n'étaient pas encore notés dans la littérature. La temp. de fusion du monosulfure de di-*o*-toluile est 58—59°, celle du monosulfure de di-*p*-toluile 87—89°. A la suite d'une chauffe au-dessus de la temp. de fusion avec des carbonates alcalins les disulfures deviennent rouges et la teinte des monosulfures devient violette non durable.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.
