

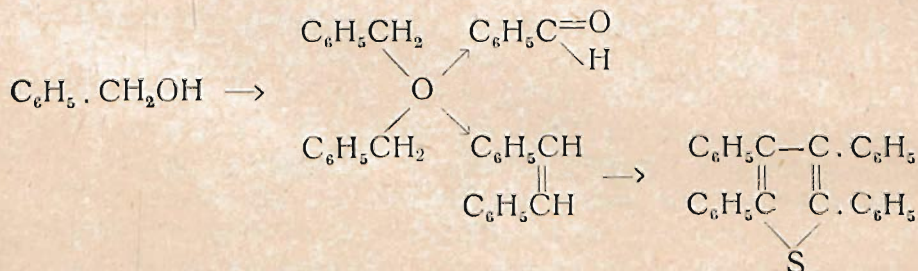
Ludwik Szperl.

O działaniu siarki na związki organiczne IX.

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

Alkohole ksylylowe.

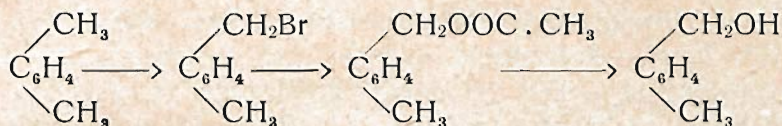
Alkohol benzyłowy był dotychczas jedynym przedstawicielem alkoholi pierwszorzędnych szeregu benzolu, poddanym próbom działania siarki¹⁾). Rezultaty z pracy tej otrzymane, pozwalają przypuszczać, że siarka działa przede wszystkim katalitycznie, sprzyjając wytworzeniu się eteru benzyłowego. Ten zaś, ulegając dalszemu jej działaniu, po odłączeniu się dwóch atomów wodoru, dających wraz z siarką siarkowodór, od węgla, związanych zapomocą tlenu, rozpada się na aldehyd benzoowy i nienasyconą resztę beztlenową; z dwóch takich reszt powstaje stilben, z którego pod działaniem siarki tworzy się odpowiednia pochodna tiofenowa, to jest czterofenylotiofen:



Motywe**m** badań niniejszych była chęć porównania rezultatów, opisanych wyżej z wynikami reakcji siarki i alkoholów ksylolowych.

¹⁾ Chem. P., XV (1917).

Alkohole te zostały otrzymane drogą następującą: przez bromowanie ksylolów wytworzono jednobromki, z nich—estry kwasu octowego, z których, po ich hydrolizie, powstały alkohole ksylilowe:



Próby katalitycznego działania siarki na alkohol *o*-ksylilowy nie były dokonywane, gdyż wskutek wysokiej ceny *o*-ksylolu, można było spreprować zaledwie tyle tego alkoholu, że wystarczyło go do reakcji z większą ilością siarki.

Z alkoholu *m*-ksylilowego, poddanego ogrzewaniu z 0,1 gramoatomu siarki na jedną jego gramocząsteczkę, powstał eter w postaci bezbarwnej cieczy o temp. wrzenia 315—321° (759,8^m/m).

W próbach, czynionych podobnie z alkoholem *p*-ksylilowym, tak jak w wypadku poprzednim i innych, w czasie ogrzewania wydzielala się woda, jednak w powstałych produktach nie udało się wykryć obecności eteru. Znalezione natomiast, obok pewnej ilości niezmienionego alkoholu *p*-ksylilowego, takie produkty, które właśnie powinny wytworzyć się z eteru *p*-ksylilowego pod działaniem siarki, a więc kwas *p*-toluylowy, ślady takiegoż aldehydu i pochodnej stilbenowej. Prób powyższych nie należy uważać za zakończone, a rezultatów za ostateczne, jest bowiem rzeczą prawie niewątpliwą, że odpowiednio modyfikując reakcję, zwłaszcza temperaturę ogrzewania, uda się wyodrębnić i ten eter tak, jak to dotychczas miało miejsce z każdym aromatycznym alkoholem pierwszorzędny lub drugorzędny, ogrzewany z nieznaczną ilością siarki.

Siarkowanie wszystkich trzech alkoholów ksylilowych odbywało się w warunkach prawie zupełnie jednakowych, a więc w temperaturze około 200° i w atmosferze dwutlenku węgla. Najszybciej reagował z siarką alkohol *o*-ksylilowy, najwolniej — *p*-ksylilowy.

W otrzymanych stąd produktach panowała naogół daleko idąca zbieżność,—zostały bowiem wyodrębnione w każdym z trzech przypadków ciała następujące: woda, siarkowódór, nieznaczne ilości aldehydu toluylowego, kwas toluylowy oraz dwumetylostilben. Jednak wystąpiły także i pewne szczegóły. Tak z reakcji alkoholu *o*-ksylilowego, poza przytoczonemi już związkami, otrzymano dwa produkty, których wskutek ich bardzo nieznacznych ilości nie udało się dokładnie zbadać. Jeden z nich bezbarwny, krystalizujący w postaci dosyć długich igiełek o temp. topnienia 217—221°, ze względu na swój wygląd, temperaturę topnienia oraz stosunek do takich rozpuszczalników jak aceton, benzol, toluol wykazuje

pokrewieństwo z czterofenylotiofenem, nie wykluczone przeto, że jest to jego czterometylowana *o*-pochodna. Drugi produkt był to mialki proszek krystaliczny o niebiesko-fioletowym zabarwieniu. Z alkoholu *m*-ksylylowego również otrzymano nieznaczne ilości dwóch produktów: obydwie są to ciała stałe, krystaliczne, zawierają siarkę; jeden z nich topi się w temp. 73,5 — 75°, drugi — krystalizuje w białe igły z fluorescencją fioletową o temp. topnienia 90 — 93,5°. Pomiedzy produktami, otrzymanymi wskutek działania siarki na alkohol *p*-ksylylowy zdołano wyodrębnić nieznaczne ilości związku krystalicznego o silnej fioletowej fluorescencji, topniejącego w stanie surowym w temp. 230 — 240°.

Porównyując rezultaty, otrzymane z badań powyższych z wynikami działania siarki na alkohol benzyłowy, widzimy, że pomiedzy początkowymi produktami reakcji panuje zupełna analogja, a więc i tłumaczenie przebiegu zjawisk pozostaje to samo. Natomiast, gdy z alkoholu benzyłowego tworzą się znaczne ilości czterofenylotiofenu, to w wypadku alkoholów ksylyłowych jak świadczą badania niniejsze, mogą być dwa przypuszczenia: albo odpowiednie pochodne tiofenu występują w bardzo małych ilościach, albo nawet wcale nie powstają.

Część doświadczalna.

I. Alkohol *o*-ksylyłowy.

Współpracownik Ludwik Tadeusz Milke.

1. Otrzymywanie bromku *o*-ksylyłu.

Ortoksyłol (preparat Kahlbauma), użyty do reakcji, był uprzednio poddany destylacji; okazał się produktem bardzo czystym, bowiem prawie cała jego ilość wrzała w temp. 144 — 145° (755,8 mm.). Otrzymano 175 gr. *o*-ksyłolu.

Bromek *o*-ksylyłu był przyrządzany według wskazówek Radziszewskiego i Wispeka¹⁾ oraz Schramma²⁾, z tą różnicą, że w celu zmniejszenia możliwości tworzenia się większych ilości bromku *o*-ksylyłenu, brano do reakcji nadmiar *o*-ksyłolu w stosunku do bromu. Do półlitrowej kolby z dnem kulistym i trzech otworach wlewano 50 gr. *o*-ksyłolu. W środkowym otworze kolby była osadzona chłodnica odwrócona, w bocznych zaś termometr i wkraplacz, zawierający 55 gr. suchego bromu. Przyrząd ten umieszczano na łaźni olejowej w świetle słonecznym. Po ogrzaniu zawartości kolby do 130° wkraplano brom. Zbromowane w ten sposób porcje, mające wygląd ciemnej, prawie czarnej cieczy,

¹⁾ B. 15 (1882) 1743; B. 18 (1885) 1279.

²⁾ B. 18 (1885), 1272.

poddano destylacji cząstkowej. Niższą frakcję stanowił *o*-ksylol, który do reakcji nie wszedł, wyższą zaś, wrzącą w granicach 215—225° (760 mm.), zbierano jako bromek *o*-ksylylu, który przedstawiał ciecz bezbarwną, wywołującą łzawienie. Pozostałość w kolbie destylacyjnej szybko zastygała na ciemną smolistą masę, zawierającą bromek *o*-ksylylenu.

2. Octan *o*-ksylylu.

Porcje po 25 gr. bromku *o*-ksylylu i nadmiar bezwodnego octanu potasowego w roztworze lodowatego kwasu octowego ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 4 godzin. Do kolby po ostygnięciu zawartości dolewano wody celem rozpuszczenia osadzonego na dnie bromku potasu, zobojętniano sodą i wyklócano z eterem. Po oddzieleniu wyciągu eterowego od pozostałej reszty i oddestylowaniu eteru otrzymano żółtawą oleistą ciecz o specyficznym zapachu; po trójkrotnej destylacji wrzała ona w temp. 231° (744,5 mm.). Własności te okazały się zgodnymi z cechami octanu *o*-ksylylu, podanymi przez Grignarda¹⁾.

3. Alkohol *o*-ksylylowy.

Po 50 gr. octanu *o*-ksylylowego hydrolizowano, ogrzewając do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 4—5 godzin z nadmiarem 10% ługu potasowego. Oddzieliwszy oleistą ciecz, poddano ją oziębianiu celem zestalenia wytworzonego alkoholu *o*-ksylylowego. Po oddzieleniu na pompie od pozostałej, niezastygłej cieczy, wysuszono osad na porowatej płytce. Są to bezbarwne igły, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze, chloroformie o temp. topnienia 33,7—34,2°.

4. Działanie siarki na alkohol *o*-ksylylowy.

Alkohol *o*-ksylylowy w ilości 40 gr. i 10,5 gr. siarki, przekrystalizowanej z siarczku węgla (stosunek: 1 gramocząsteczka alkoholu do 1 gram atomu siarki) ogrzewano w kolbce destylacyjnej na kąpieli ze stopu W o o d a w temp. 200—205°, wolno przepuszczając dwutlenek węgla. Podczas reakcji oddestylowuje się ciecz bezbarwna oraz płynie silny strumień siarkowodoru; gdy ten zmniejszył się znacznie, ogrzewanie przerwano po 56 g.

Destylat składał się z dwóch cieczy. Jedna okazała się wodą; druga — redukowała odczynnik Tollensa, tworząc lustro, z kwaśnym siarczynem sodowym dała osad krystaliczny i po pewnym czasie utleniła się na kwas *o*-toluylowy, a więc był to aldehyd *o*-toluylowy.

Zawartość kolby, w której było prowadzone siarkowanie miała wygląd ciemnej smolistej masy. Po jej ostygnięciu pokazało się, że zawiera ona pewne ilości cieczy. Oddzielono na pompie próżniowej ciecz od ciała stałego i badano osobno osad, osobno ciecz. Osad zadano 10% roztworem sody. Po półgodzinnem ogrzewaniu na kąpieli wodnej

¹⁾ Bl. [3] 29, 954.

większa część tego osadu uległa rozpuszczeniu. Oddzieliwszy od pozostałej reszty roztwór alkaliczny, zadano go rozcieńczonym kwasem siarkowym, wskutek czego wypadł osad w postaci białych igiełek. Po kilkukrotnej krystalizacji z wrzącej wody topił się on w temp. $103,5 - 104^{\circ}$, rozpuszczał się bardzo łatwo w alkoholu, trudno w wodzie zimnej, łatwiej w gorącej.

Analiza dała wyniki następujące:

Z 0,1596 gr. produktu otrzymano 0,0886 gr. H_2O i 0,4110 gr. CO_2

Dla $C_8H_8O_2$ obliczono H — 5,88; C — 70,57.

znaleziono „ 6,20; „ 70,24.

A więc, zgodnie z otrzymanymi rezultatami, związek ten należy uważać za kwas o-toluylowy.

Smolistą masę, pozostałą po oddzieleniu soli sodowej kwasu o-toluylowego, dobrze przemytą wodą, wyciągnięto alkoholem, a resztę, w alkoholu nierozpuszczoną, potraktowano acetonem, zbierając oddzielnie obydwie wyciągi. Z wyciągu alkoholowego, po częściowem wyparowaniu rozpuszczalnika, wypadł osad, który po krystalizacji z alkoholu i wysuszeniu na płytce porowatej topił się w temp. $73 - 75^{\circ}$.

Dalszym badaniom był poddany materiał ciekły, otrzymany bezpośrednio z reakcji siarkowania. Z cieczy tej został usunięty kwas o-toluylowy w postaci soli sodowej. Pozostałość próbowano destylować pod ciśn. 45 mm. Ogrzewanie przerwano, gdy temperatura doszła do 250° ; w ten sposób oddestylowano pewną ilość materiału w postaci cieczy o czerwonym zabarwieniu, która w odbieralniku częściowo zakrystalizowała. Zawartość kolby destylacyjnej poddano kilkakrotnemu ekstrahowaniu alkoholem, resztę zaś w alkoholu nierozpuszczoną zadano acetonem. Z wyciągów alkoholowych otrzymano jeszcze ciało stałe, podobne w swych własnościach fizycznych do osadów poprzednio wspomnianych. Osady te po wielokrotnej krystalizacji z alkoholu i kwasu octowego miały wygląd bezbarwnych igiełek, dobrze rozpuszczalnych w alkoholu, eterze, acetonie, gorzej w kwasie octowym, o temp. topnienia $75,6 - 76^{\circ}$.

Analiza tego ciała dała wyniki następujące:

Z 0,1472 gr. produktu otrzymano 0,4965 gr. CO_2 i 0,1044 gr. H_2O .

Dla $C_{10}H_{10}$ obliczono C — 92,30; H — 7,70.

znaleziono „ 91,99; „ 7,93.

Związek ten jest nienasycony, gdyż odbarwia roztwór nadmanganianu potasowego. Tworzy także połączenie z kwasem pikrynowym: niewielką ilość substancji rozpuszczono na gorąco w suchym benzolu i zadano również gorącym stężonym roztworem benzolowym kwasu pikrynowego. Powstał ciemno pomarańczowy krystaliczny osad, który po kilkukrotnej krystalizacji z benzolu z dodatkiem odrobiny kwasu pikrynowego, topił się w temp. $97,3 - 98,5^{\circ}$.

Rezultaty powyższe, zwłaszcza dane analizy i temp. topnienia pikrynianu, wykazują, że jest to 2,2'-dwumetylostilben; węglowodór ten jednak posiada, jak oznaczyli W. Wislicenus i Wren¹⁾, temp. topnienia 82,5 — 83°, badany zaś związek tylko 75,6 — 77°. Ten fakt spowodował oznaczenie jego ciężaru cząsteczkowego w benzolu metodą ebuljoskopową z wynikami następującymi:

Rozczynnik	Związek	Podwyższenie	Cięż. czast.
36,14	0,0668	0,025	192,9
"	0,1542	0,053	221,6
"	0,2186	0,078	211,6

Jak widać przeciętna z pomiarów wynosi 208,7, co jest w najzupełniejszej zgodzie z obliczeniem teoretycznym. Nie znajdując podstaw do twierdzenia, że temperatura topnienia 2,2'-dwumetylostilben, oznaczona przez Wislicenusa i Wrena, jest niesłuszna, musimy dojść do przeświadczenia, że nasz produkt jest tem samem ciałem, lecz niezupełnie czystem. Jedynym związkiem, który może tu wchodzić w rachubę jako domieszka i którego obecność nie odbiłaby się ani na rezultatach analizy, ani na pomiarach ciężaru cząsteczkowego jest 2,2'-dwutoluyloetan, wytworzony z pochodnej stilbeny przez redukcję jej siarkowodorem.

Z wyciągów acetonowych otrzymano nieznaczłą ilość produktów stałych. Zauważono tu dwa ciała, różniące się swą rozpuszczalnością w acetonie, benzolu, toluolu; jedno z nich — bezbarwne krystalizujące w postaci długich igiełek o temp. topnienia 217 — 221°, drugie — o barwie niebiesko-fioletowej.

II. Alkohol *m*-ksylylowy.

Współpracowniczka Irena Librachówna.

1. Otrzymywanie bromku *m*-ksylylu.

Produktem wyjściowym był *m*-ksylol, wrzący w temp. 137,5 — 138° (753,9 mm). Bromowano go w warunkach takich samych, jak i *o*-ksylol. Surowy produkt poddano destylacji; frakcja główna wrzała w granicach 208 — 215° (745,2 mm). Wydajność bromku około 60%.

2. Octan *m*-ksylylu.

W sposobie przyrządzania tego estru i estru *o*-ksylylu nie było żadnej różnicy. Produkt otrzymany okazał się po destylacji cieczą bezbarwną, wrzącą w temp. 226° (760 mm).

¹⁾ B. 38 (1905), 504

3. Alkohol *m*-ksylylowy.

Zmydlenie estru *m*-ksylylowego odbywało się podobnie, jak i octanu *o*-ksylylu. Po skończonem ogrzewaniu zawartość kolby nasycano solą kuchenną, a następnie wyciągano alkohol eterem.

Otrzymany w ten sposób surowy alkohol *m*-ksylylowy, jest to ciecz o żółtawem zabarwieniu; suszono ją tlenkiem wapniowym i poddano rektyfikacji.

Po szeregu destylacji z deflegmatorem frakcja główna wrzała w temp. 227 — 218° (763,3 mm). Alkohol otrzymany w własnościach swoich okazał się zgodnym z cechami jego, zanotowanymi przez Radziszewskiego i Wispeka¹⁾.

4. Eter *m*-ksylylowy.

20 gr. alkoholu *m*-ksylylowego w porcjach po 5 gr. z dodatkiem odrobiny siarki ogrzewano na łaźni ze stopu Wooda w ciągu 6 godzin w temp. 190°. Podczas reakcji wydzielala się woda. Po skończonem ogrzewaniu pozostała ciecz o żółtem zabarwieniu. Poddano ją wielokrotnej destylacji. Frakcja główna wrzała w temp. 315 — 321° (759,8 mm.). Porcje niżej wrzące zawierały alkohol *m*-ksylylowy, który nie wszedł w reakcję, oraz ślady aldehydu. Frakcję, wrzącą w granicach 315 — 321° zanalizowano z wynikami następującymi:

Z 0,1354 gr. produktu otrzymano 0,4214 gr. CO₂ i 0,1008 H₂O.

Dla C₁₆ H₁₈O obliczono: C—84,96; H—7,96.

znaleziono: „ 85,06; „ 8,33.

Zgodnie więc z osiągniętymi rezultatami związek ten należy uważać za eter *m*-ksylylowy.

5. Działanie większej ilości siarki na alkohol *m*-ksylylowy.

100 gr. alkoholu *m*-ksylylowego i 26,2 gr. siarki (stosunek: 1 gramocząsteczka alkoholu do 1 gramoatomu siarki) ogrzewano w atmosferze dwutlenku węgla w temp. 190 — 200°. Przebieg reakcji był analogiczny do siarkowania alkoholu *o*-ksylylowego. Ogrzewanie przerwano po 180° godzinach, gdy siarkowódór nie wydzielal się już zupełnie.

Ciecz, która oddestylowała się podczas ogrzewania, składała się z wody oraz aldehydu *m*-toluylowego.

Po sproszkowaniu twardej smolistej zawartości kolby, w której było prowadzone ogrzewanie, wydzielono sposobem zwykłym sól sodową kwasu *m*-toluylowego, z niej otrzymano wolny kwas, który, po krystalizacji z wody i z alkoholu, topił się w temp. 110 — 110,5°, analiza zaś jego dała rezultaty następujące:

Z 0,1856 gr. produktu otrzymano 0,4782 gr. CO₂ i 0,0992 gr. H₂O.

Dla C₈H₈O obliczono: C—70,57; H—5,88.

znaleziono: „ 70,27; „ 5,97.

¹⁾ B. 15 (1882), 1747.

Materiał stały, który pozostał po usunięciu soli sodowej kwasu *m*-toluylowego, wielokrotnie ekstrahowano alkoholem na gorąco. Z wyciągów otrzymano gęsty płyn oleisty, mający w świetle przechodzącym zabarwienie ciemno czerwone, w świetle odbitem — fioletkowe. Poddano go destylacji pod ciś. zwykłym. Do 300° przedestylowały się drobne ilości cieczy, która zawierała ślady kwasu *m*-toluylowego, pozostała część wrzała powyżej 360°; w kolbie destylacyjnej została masa smolista. Frakcja wrząca powyżej 360° częściowo zakrzystalizowała. Osad odsączono na pompie i oczyszczono przez długotrwałą i zmuśną krystalizację z alkoholu etylowego, a następnie z mieszaniny alkoholu etylowego i metylowego. Produkt oczyszczony topił się w temp. 55,1 — 56,2°. Jego analiza dała rezultaty następujące:

Z 0,1554 gr. produktu otrzymano: 0,5250 gr. CO₂ i 0,1084 gr. H₂O.

Dla C₁₆H₁₆ obliczono: C — 92,30; H — 7,70

znaleziono: C — 92,13; H — 7,86

Związek ten odbarwia roztwór nadmanganianu potasowego i tworzy w roztworze benzolowym ciemno pomarańczowy pikrynian. Własności te, temperatura topnienia i rezultaty analizy pozwalają utożsamić go z 3,3'-dumetylostilbenem.

Płyn oleisty, który nie zakrzystalizował po pierwszej destylacji przedestylowano ponownie. Tym razem destylat zestalił się całkowicie. Otrzymany w ten sposób materiał rozpuszczał się we wszystkich zwykle używanych rozczynnikach. Z roztworu w alkoholu etylowym zauważono wydzielanie się dwójakiego rodzaju kryształów, skąd powstało przypuszczenie obecności dwóch związków. Oddzielenie ich nastroczało wiele trudności ze względu na bardzo zbliżoną rozpuszczalność we wszystkich próbowanych rozczynnikach. Obydwa związki zawierają siarkę. Jeden z nich tworzy bezbarwne kryształy, topniejące w temp. 73,5 — 75°, drugi — krystalizuje w postaci białych igiełek o fioletkowej fluorescencji i temp. topnienia 90,5 — 93,5°.

Z materiału stałego nierozpuszczalnego w alkoholu (pozostałego po ekstrakcji) nie udało się nic wyosobnić ani przez gotowanie z kwasem octowym, ani przez wyklócenie z eterem, acetonem, benzolem.

III Alkohol *p*-ksylylowy.

Wpółpracowniczka Estera Szpicówna.

1. Otrzymywanie bromku *p*-ksylylu.

Bromowanie *p*-ksylolu o temp. wrzenia 137,5 — 138,5° (750 mm). przeprowadzono analogicznie do tejże reakcji z *o* i *m*-ksylolem. Produkty bromowania przedestylowano pod ciś. zwykłym; frakcja główna wrzała w temp. 215 — 225° i zestaliła się następnie na ciało białe krystaliczne

o temp. topnienia $32 - 33^{\circ}$ — posiadała zatem własności, odpowiadające bromkowi *p*-ksylylu.

2. Octan *p*-ksylylu.

Ester ten otrzymano w sposób analogiczny do jego izomerów orto i meta. Jest to ciecz wrząca w temp. $231 - 232^{\circ}$ (755 mm).

3. Alkohol *p*-ksylylowy.

Po zmydleniu octanu *p*-ksylylu sposobem opisanym przy estrach *o* i *m*-ksylylu, otrzymano alkohol *p*-ksylylowy. Oczyszczony za pomocą krystalizacji z gorącej wody, topił się w temp. $58,5 - 59,5^{\circ}$.

4. Działanie siarki na alkohol *p*-ksylylowy.

Reakcję tę prowadzono podobnie, jak w dwóch opisanych poprzednio wypadkach. Użyto 90 gr. alkoholu *p*-ksylylowego i 23,6 gr. siarki (stosunek: 1 gramocząsteczka alkoholu do 1 gramoatomu siarki). Ogrzewano w temp. $190 - 200^{\circ}$. Początkowo oddestylowuje się ciecz. Po 40 godzinach ogrzewania w szyjce kolby poczęły zbierać się igielki o żółtem zabarwieniu. Kryształki te zbierano. Po 140 godzinach przestał wydzielać się siarkowodór i ogrzewanie przerwano. Gorąca zawartość kolby, wylana na miseczkę, zestaliła się na czarną masę smolistą.

Ciekły destylat składał się z wody i śladów aldehydu *p*-toluylowego.

Z materiału, który wysublimował na ściankach kolby w czasie reakcji z siarką usunięto sposobem zwykłym kwas *p*-toluylowy. Jego tożsamość wpływa z temp. topnienia: $179 - 180^{\circ}$ i z podanych niżej wyników analiz:

Z 0,1574 gr. produktu otrzymano: 0,4060 gr. CO_2 i 0,0858 gr. H_2O .

Dla $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ obliczono: C—70,57; H—5,88.

znaleziono: „ 70,34; „ 6,10.

„ „ 70,36; „ 6,09.

Pozostałość po oddzieleniu kwasu *p*-toluylowego, oczyszczana za pomocą kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu i acetonu z dodatkiem węgla kostnego, miała wygląd bezbarwnych blaszek o fioletkowej fluorescencji; temp. topnienia $179 - 180^{\circ}$. Z analizy osiągnięto rezultaty następujące:

Z 0,1522 gr. produktu otrzymano: 0,5141 gr. CO_2 i 0,1066 gr. H_2O .

Dla $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ obliczono: C—92,30; H—7,70

znaleziono: „ 92,12; „ 7,84

„ „ 92,13; „ 7,82.

Stwierdzono również, że jest to związek nienasycony i że tworzy pikrynian w postaci ciemno-pomarańczowych igielek. Wszystkie te cechy są zgodne z własnościami 4,4'-dwumetylostilbenu.

Z głównej masy produktu, otrzymanego po działaniu siarki, usunięto również kwas *p*-toluylowy; z pozostałości, wyciągając alkoholem, wyodrębniono jeszcze nowe ilości 4,4'-dwumetylostilbenu; ekstrahując zaś smolistą resztę kwasem octowym na gorąco zdołano wyosobnić nieco ciała krystalicznego, którego temp. topnienia w stanie surowym wynosiła 230—240°.

Zakład Chemji Ogólnej
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

Jusque'à présent parmi les alcools primaires du range du benzène seul l'alcool benzilique fut examiné et donna des résultats positifs sous l'action du soufre. Afin de connaître l'action de cette substance sur l'autres alcools primaires et de comparer les résultats avec ceux obtenus de la même action sur l'acool benzylique, on soumit à l'action du soufre les alcools xyliliques. Or c'est l'eau, le sulfure d'hydrogène, les aldéhydes et les acides répondant aux alcools en question et les dérivés du stilbène qui apparaissent comme résultats de la réaction. On est mené à la conclusion, que l'interprétation antérieurement présentée du processus de la réaction, à savoir: en premier rang l'alcool se transforme en éther, puis celui ci donne naissance aux produits nommés ci dessus — peut être élargie et comprendre aussi les alcools xyliliques. Dans le cas de l'acool *m*-xylilique on est parvenu sous l'action catalysante du soufre à obtenir et isoler éther du dit alcool. La différence, en comparaison avec l'acool benzylique, consiste, en ce, que les recherches présentes n'ont permis de constater avec toute évidence l'existence du produit tiophéné tandis que l'acool benzylique nous donne dans des conditions analogues de grandes quantités du tétraphényle-tiophène.

Institut de Chimie Générale
de l'Ecole Polytechnique
à Varsovie

