

LUDWIK SZPERL i WŁADYSŁAW WIOROGÓRSKI.

O aldehydzie selenobenzoesowym.

Sur l'aldehyde sélénobenzoïque.

(Otrzymano 24.II.1932).

W pracy nad działaniem selenowodoru na chlorek benzoylu¹⁾ skonstatowaliśmy obecność nieznacznych ilości dwuselenobenzoesanu benzylidenu $[C_6H_5CH(SeCOC_6H_5)_2]$. Jego tworzenie się wytłumaczyliśmy zupełnie analogicznie do powstawania dwutiobenzoesanu benzylidenu w reakcji chlorku benzoylu z siarkowodorem²⁾, a mianowicie: chlorek benzoylu przechodzi w kwas selenobenzoesowy, ten zaś oraz selenowodór redukują pewną ilość chlorku benzoylu na aldehyd benzoesowy, który z kwasem selenobenzoesowym tworzy dwuselenobenzoesan benzylidenu. W nadziei otrzymania większej ilości tego produktu przepuszczaliśmy selenowodór, zawierający pewne ilości chlorowodoru (gazy odlotowe z reakcji selenowodoru na chlorek benzoylu w roztworze benzenowym), przez mieszaninę aldehydu benzoesowego i chlorku benzoylu w obecności chlorku glinowego, jako katalizatora. Widocznie jednak w tych warunkach szybkość reakcji pomiędzy selenowodorem i aldehydem benzoesowym jest znacznie większa, niż pomiędzy tym gazem i chlorkiem benzoylu, gdyż, zamiast oczekiwanego dwuselenobenzoesanu benzylidenu, powstała substancja bezbarwna, krystalizująca w postaci igieł, topniejących z jednoczesnym rozkładem w temp. 189—193°. Z jej analiz wyłynął wzór empiryczny C_7H_6Se , a pomiar ciężaru cząsteczkowego dał liczbę 496, odpowiadającą w granicach dopuszczalnego błędu, potrojonemu wzorowi empirycznemu. Zatem, otrzymany produkt, był to niewątpliwie trójmeryczny aldehyd selenobenzoesowy. Jednakże substancja nasza, zgodna w swych innych cechach z własnościami jednej z odmian aldehydu selenobenzo-

¹⁾ L. Szperl i Wł. Wiorogórski, Roczniki Chem. 12, 72 (1932).

²⁾ L. Szperl, Roczniki Chem. 10, 511 (1930).

esowego, opisanych przez Vanino i Schinnera¹⁾, różniła się od niej znacznie pod względem temp. topnienia. Wobec powyższego wynika konieczność powtórzenia badań Vanino i Schinnera, które w zwięzłym streszczeniu przedstawiają się, jak następuje: po przepuszczaniu w ciągu 3—4 godzin selenowodoru przez roztwór aldehydu benzoesowego w absolutnym alkoholu, na dnie naczynia zebrała się krwisto czerwona warstwa oleista, nad nią — żółty roztwór alkoholowy. Liczby, jak piszą autorzy, otrzymane z analizy cieczy olejowej odpowiadają w przybliżeniu wzorowi C_6H_5CSeH . Z roztworu alkoholowego otrzymano produkt krystaliczny, topniejący w temp. 83—84°, uznany, zgodnie z wynikami analizy, lecz bez pomiaru ciężaru cząsteczkowego, za monomer, α aldehyd selenobenzoesowy. Przepuszczanie selenowodoru przez roztwór aldehydu benzoesowego w absolutnym alkoholu, nasyconym chlorowodorem, doprowadziło po pewnym czasie do wytworzenia się masy krystalicznej, która, oczyszczona przez krystalizację z benzenu, zawierała na cząsteczkę substancji 1 cząsteczkę benzenu krystalizacyjnego i topniała w temp. 205°. Ogrzewana w temp. 100—105° straciła benzen i wówczas topniała w temp. 218°. Nie oznaczając wielkości cząsteczki, tylko na podstawie wyników analizy substancja ta została zdefiniowana jako aldehyd trójmeryczny — β , $(C_6H_5.CSeH)_3$. Z benzenowych roztworów, z których wykrystalizował β aldehyd otrzymano produkt krystaliczny, topniejący w temp. 166°. Jego analiza dała także liczby, odpowiadające aldehydowi selenobenzoesowemu. Uznano go za nową odmianę i oznaczono literą γ .

Rezultaty naszej pracy, przeprowadzonej ze starannym zachowaniem istotnych warunków badań Vanino i Schinnera, są następujące. Aldehydu, nazwanego α selenobenzoesowym o temp. topn. 83 — 84° i uważanego za monomer, nie znaleźliśmy; otrzymaliśmy natomiast produkt do opisanego podobny, w postaci żółtych igiełek, lecz o temp. topn. 92 — 93°, który okazał się aldehydem dwucząsteczkowym, być może analogiem benzoiny. Wydaje się możliwym przypuszczenie, że w początkach reakcji pomiędzy aldehydem benzoesowym i selenowodorem w roztworze alkoholu absolutnego alkohol ten odwadnia silniej, niż w dalszym biegu procesu, i dzięki temu powstają cząsteczki podwójne. Za tem przemawia jeszcze i to, że omawianego produktu tworzy się bardzo niewiele: z 50 g aldehydu benzoesowego, użytego do reakcji, otrzymano omawianą substancję zaledwie w ilości 1,5 g na ogólną ilość 102 g surowych produktów reakcji.

Aldehyd monomeryczny, dla którego Granville²⁾ podaje temp. topn. 70°, znajduje się, być może, w ciekłych, niekrystalizujących pro-

¹⁾ Vanino i Schinner, J. pr. 91, 124 (1915).

²⁾ Granville, Ber. 8, 1165 (1875).

duktach reakcji, z których nie mogliśmy wyodrębnić żadnego indywiduum.

Otrzymaliśmy substancję, identyczną ze związkiem, zaznaczonym na początku pracy niniejszej. Różni się ona od aldehydu selenobenzoowego, oznaczonego przez Vanino i Schinnera literą β , swą temp. topnienia, gdyż, zarówno krystalizowana z benzenu, jak i pozbawiona przez ogrzewanie w temp. 100—105° swej jednej cząsteczki benzenu krystalizacyjnego, topnieje z jednoczesnym rozkładem w temp. 189—193°. Przypuszczenie wyżej wskazanych badaczy, że jest to odmiana trójmeryczna, zostało stwierdzone drogą oznaczenia ciężaru cząsteczkowego.

Obecności produktu, topniejącego w temp. 166° i nazwanego przez Vanino i Schinnera γ -aldehydem, nie skonstatowaliśmy zupełnie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Działanie selenowodoru na mieszaninę chlorku benzoylu i aldehydu benzoowego.*

Przez mieszaninę chlorku benzoylu i aldehydu benzoowego (stos. wag. 2:1) z dodatkiem chlorku glinowego przepuszczaliśmy selenowódór, zawierający pewne ilości chlorowodoru, w temp. pokojowej. Reakcja trwała 7 godzin; miało miejsce wytworzenie się znacznej ilości selenu, wody i chlorowodoru; w końcu ciecz zestaliła się na masę krystaliczną koloru brunatnego. Odessano, pozbywając się w ten sposób chlorku benzoylu, wody i obecnych jeszcze resztek aldehydu benzoowego. Pozostałość, w postaci szaro brunatnego proszku, po przemyciu $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ i wodą, rozpuszczono na gorąco w czterochlorku węgla i odessano od selenu i wodorotlenku glinowego. Następnie, gdy CCl_4 wyparował, przekrystalizowano produkt kilkakrotnie z gorącego estru octowego. Otrzymano substancję w postaci lśniących, bezbarwnych, szczerkowato ułożonych igieł o temp. topn. 189—193°.

Analiza dała wyniki następujące:

I. Z 0,2350 g substancji otrzymano 0,4272 g CO_2 i 0,0785 g H_2O ; II. Z 0,2076 g substancji otrzymano 0,3770 g CO_2 i 0,0683 g H_2O ; III. Z 0,2192 g subst. otrzymano 0,4415 g Ag_2SeO_3 . IV. Z 0,2032 g subst. otrzymano 0,4128 g Ag_2SeO_3 .

Dla $\text{C}_7\text{H}_6\text{Se}$ wyliczono: C — 49,63, H — 3,57, Se — 46,80. Znalezione I. C — 49,57, H — 3,73; II. C — 49,52; H — 3,67; III. Se — 46,50; IV. Se — 46,85.

Ciężar cząsteczkowy został oznaczony metodą Rasta w kamforze:

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cięż. cząst.
0,1140	0,0130	9,2	496

Ciężar cząsteczkowy, wyliczony dla $\text{C}_7\text{H}_6\text{Se} = 169,25$, dla $(\text{C}_7\text{H}_6\text{Se})_3 = 507,75$.

Z danych powyższych wypływa wniosek, że badana substancja jest to trójmeryczny aldehyd selenobenzoowy.

2. Działanie selenowodoru na aldehyd benzoesowy w roztworze alkoholu absolutnego.

Do reakcji użyto roztworu 50 g świeżo przedestylowanego aldehydu benzoesowego w 300 cm³ alkoholu absolutnego. Przez roztwór ten przepuszczano, w temp. pokojowej, w ciągu 8 godzin selenowodór, suszony nad chlorkiem wapnia i pięciotlenkiem fosforu. Po 10 minutach przepuszczania, roztwór pierwotnie bezbarwny i przezroczysty zmętniał i raptownie poczerwieniał. Zabarwienie to po kilku minutach zmieniło się na żółte i roztwór znowu stał się przezroczysty. Po upływie 30 minut, roztwór zmętniał powtórnie wskutek wytwarzania się kropelek cieczy olejistej, barwy brunatno czerwonej, osiadających na dno naczynia. Przepuszczanie selenowodoru zostało przerwane, gdy substancja oleista przestała się wydzielać. Produkty reakcji pozostawiono na 24 godziny; po ich upływie na dnie naczynia znajdowała się ciecz oleista, nad nią nieco substancji stałej barwy żółtej, wyżej — żółty roztwór alkoholowy. Z tego roztworu, gdy go oddzielono od produktu stałego i olejowego, i odparowano rozpuszczalnik, pozostały żółte kryształki iglaste. Przemyto je 2n Na₂CO₃, wodą, a następnie przekrystalizowano kilkakrotnie z alkoholu metylowego. Ich temp. topnienia wynosi 92 — 93°.

Analiza dała wyniki nast.:

I. Z 0,2116 g produktu otrzymano 0,3846 g CO₂ i 0,0689 g H₂O; II. Z 0,2062 g produktu otrzymano 0,3742 g CO₂ i 0,0682 g H₂O; III. Z 0,2242 g produktu otrzymano 0,4560 g Ag₂SeO₃; IV. Z 0,2511 g produktu otrzymano 0,5097 g Ag₂SeO₃.

Dla C₇H₆Se wyliczono C — 49,63, H — 3,57, Se — 46,80. Znaleźiono I. C — 49,57, H — 3,64; II. C — 49,49, H — 3,70; III. Se — 46,97; IV. Se — 46,88.

Ciężar cząsteczkowy został oznaczony metodą Rasta w kamforze (I) i w naftalenie (II):

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cięż. cząst.
I 0,0730 (C ₁₀ H ₁₆ O)	0,0033	5,5	325,4
II 0,1268 (C ₁₀ H ₈)	0,0178	5	336,9

Ciężar cząsteczkowy C₇H₆Se = 169,26, (C₇H₆Se)₂ = 338,5.

Wyniki powyższe świadczą, że badana substancja jest to aldehyd selenobenzoesowy dwucząsteczkowy, (C₆H₅.CSeH)₂.

Brunatno czerwoną ciecz olejistą, próbowaliśmy, w celu wyodrębnienia z niej oddzielnych indywiduów, rozpuszczać w szeregu rozczynników, jak eter, aceton, benzen, ksylen, eter naftowy, chloroform, czterochlorek węgla. Próby te dały rezultaty ujemne. Ciecz, rozpuszczona na gorąco, wypada z roztworu podczas jego stygnięcia zpowrotem w postaci oleju. Wyparowywanie rozczynnika prowadzi do powstawania oleju wraz z niewielkimi ilościami substancji stałej, topniejącej w granicach temp. 70—90°. Taką temp. topn. posiadał żółty produkt stały, który został zebrany na początku badań z nad cieczy olejistej.

3. Działanie selenowodoru na aldehyd benzoesowy w roztworze alkoholu absolutnego, nasyconego chlorowodorem.

Przez roztwór 18 g aldehydu benzoesowego w 120 cm³ alkoholu absolutnego, nasyconego chlorowodorem, przepuszczano selenowódor w ciągu około 4 godzin. Wytworzoną, dosyć gęstą, masę krystaliczną o żółtem zabarwieniu pozostawiono na 12 godzin, poczem odessano ciecz od produktu stałego i przemyto go alkoholem absolutnym. Po starannem oczyszczeniu przez wielokrotną krystalizację z benzenu produkt ten miał wygląd białych igiełek o temp. topn. 189 — 193° i okazał się zupełnie identyczny z opisanym wyżej, trójmerycznym aldehydem selenobenzoesowym.

0,8568 g tego produktu, świeżo przekrystalizowanego z benzenu i wyciśniętego w bibule, ogrzewano do ustalenia się ciężaru w temp. 100—105° w ciągu 1½ godziny. Strata ciężaru wyniosła 0,1155 g, co odpowiada 78,96 g benzenu na gramocząsteczkę substancji, czyli wzorowi $(C_6H_5CSeH)_3 \cdot C_6H_6$. Temp. topn. po usunięciu benzenu krystalizacyjnego zmianie nie uległa.

Ciecz, odessana od otrzymanej pierwotnie masy krystalicznej, miała wygląd brunatno czerwonego oleju. Próby wyodrębnienia produktów krystalicznych dały zupełnie takie same rezultaty ujemne, jakie zostały opisane w doświadczeniu poprzednim, włącznie do otrzymania nieznacznej ilości materiału żółtego, topn. w temp. 70—90°. Na tej podstawie sądzić można, że skład płynów oleistych, które wytworzyły się w dwóch opisanych próbach, jest przynajmniej bardzo do siebie zbliżony i że nie zawierają one żadnej substancji topniejącej około 166°.

Streszczenie.

Ponieważ, otrzymany przez nas przypadkowo trójmeryczny aldehyd selenobenzoesowy nie zgadzał się w swej temp. topn. z odmianami tegoż aldehydu, opisanymi przez Vanino i Schinnera, przeto powtórzyliśmy ich próby z zachowaniem podanych przez tych badaczy istotnych warunków doświadczalnych. Rezultaty pracy naszej są następujące: nie znaleźliśmy α aldehydu selenobenzoesowego o temp. topn. 83—84°, otrzymaliśmy natomiast aldehyd dwucząsteczkowy, topn. w temp. 92—93°; zamiast β aldehydu o temp. topn. 205 lub 218°, wykryliśmy produkt o takich samych cechach innych, lecz topn. w temp. 189—193° z jednoczesnym rozkładem, oraz stwierdziliśmy doświadczalnie, że jest to odmiana trójmeryczna, identyczna z produktem, otrzymanym przez nas przypadkowo; obecność γ -aldehydu nie została skonstatowana.

R é s u m é .

Comme la température de fusion de l'aldéhyde sélénobenzoïque trimère que nous avons obtenu accidentellement n'était point conforme aux données publiées par MM. Vannino et Schinner pour les variétés dudit aldéhyde, nous nous sommes décidés à répéter l'expérience de MM. Vannino et Schinner dans les conditions décrites par ces auteurs. Les résultats de notre étude sont les suivants: nous n'avons pas trouvé l'aldéhyde α -sélénobenzoïque P. F. 83°—84°, mais nous avons obtenu l'aldéhyde bimoléculaire P. F. 92°—93°. Au lieu de l'aldéhyde P. F. 205°—208° nous avons obtenu un produit qui présentait toutes les autres propriétés de l'aldéhyde β , mais qui fondait à 189°—193° et se décomposait pendant la fusion. Nous avons constaté expérimentalement que cette dernière variété est trimère, identique avec le produit que nous avons accidentellement obtenu. Nous n'avons pas constaté la présence de l'aldéhyde γ .

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

