

Estry kwasu α -tionaftoesowego.

Sur les éthers-sels de l'acide α -thionaphtoïque.

(Otrzymano 10. VI. 34.)

Zarówno kwas α -tionaftoesowy, jak i jego estry nie są znane w literaturze chemicznej. Ponieważ próby otrzymania tego kwasu, wykonywane przez jednego z nas, dały dotychczas wyniki ujemne, zajęliśmy się sprawą estrów, chcąc otrzymać kilka przedstawicieli i porównać ich własności z cechami estrów innych tiokwasów.

Zgodnie z poglądem na istnienie tiokwasów w dwóch odmianach tautomerycznych: $R.C.O.SR_1$ i $R.C.S.OR_1$. W pracy niniejszej bierzemy pod uwagę tylko estry typu pierwszego. W celu ich otrzymywania były stosowane metody ogólniejsze następujące: współdziałanie chlorków kwasowych z merkaptydami lub merkaptanami ¹⁾, reakcja pomiędzy merkaptydami i estrami kwasów karboksylowych ²⁾, hydroliza produktu, otrzymanego ze związków Grignarda, siarki i chlorku kwasowego ³⁾.

Zapomocą tych sposobów spreparowano dotychczas kilkadziesiąt estrów tiokwasów, głównie kwasu tiooctowego (10 indywiduów), tiobenzoowego (24 indywidua), oraz kwasów: tiopropionowego, tiomasłowego, tioizomasłowego, chlorotiooctowego, metylotiosalicylowego i tioszczawowego (po 1 indywiduum). Aczkolwiek tak własności fizyczne, jak i chemiczne tych estrów były badane bardzo pobieżnie, to jednak można ustalić kilka cech dla nich typowych.

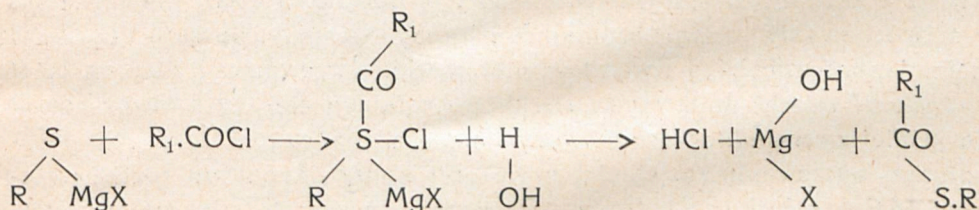
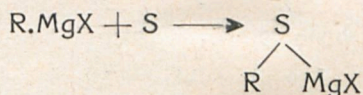
Estry tiokwasów, ulegają hydrolizie trudniej od estrów kwasów tlenowych: gdy do hydrolizy estrów zwykłych wystarczają ługi rozcieńczone, to ten sam rezultat w stosunku do tioestrów dają ługi stężone. W produktach hydrolizy nie występuje nigdy tiokwas, lecz zawsze kwas karboksylowy i tioalkohol. Kwasy mineralne rozcieńczone wywierają na tioestry mały wpływ, zwłaszcza gdy te posiadają znaczniejszy ciężar cząsteczkowy; kwasy stężone powodują rozpady.

¹⁾ Tjuttshew, J. 484 (1863); Łukaszewicz, J. 717; (1869), Michler, Ann. 176, 177 (1875); Obermayer, Ber. 20, 2918 (1887); Ralston, Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 50, 2160 (1928); De Lattre, Bull. Soc. Chim. Belg. 26, 323 (1912); Arndt, Bekir, Ber. 63, 2390 (1930); Engelhardt, Latschinow, Malyschew, Centr. 356 (1868); Schiller, Otto, Ber. 9, (1876); Daccone, J. 1976 (1891); Rabaut, Bull. [3], 27, 690 (1902); Otto, Lüders, Ber. 13, 1285 (1880); Krafft, Schönherr, Ber. 22, 823 (1889); Taboury, Ann. chim. [8], 15, 24, 27 (1908), C. r. 138, 983 (1904), Bull. [3], 31, 651 (1904).

²⁾ Seiffert, J. pr. 31, 462 (1885).

³⁾ Taboury, Ann. chim. [8], 15, 5 (1908).

Do otrzymywania estrów kwasu α -tionaftoesowego wybraliśmy, z pośród wyżej zaznaczonych trzech dróg, metodę opisaną przez T a b o u r y'ego, a przez nikogo jeszcze nie sprawdzaną, wydała nam się bowiem ona najmniej kłopotliwą. Jej istotę wyjaśniają dostatecznie równania następujące:



Zgodnie z przebiegiem powyższym, posiłkując się chlorkiem α -naftoylu, otrzymaliśmy trzy estry: metylowy, fenyłowy i α -naftylowy.

α -Tionaftoesan metylowy, α -C₁₀H₇CO.SCH₃, jest to w zwykłych warunkach żółta gęsta ciecz oleista o t. wrz. 168,5—170° (ciśn. 10 mm).

α -Tionaftoesan fenyłowy, α -C₁₀H₇CO.SC₆H₅, — bezbarwne ciało stałe, krystalizujące z alkoholu w postaci igieł lub sześciątów; t. topn. 61,6—62,1°

α -Tionaftoesan α -naftylowy, α -C₁₀H₇CO.S.C₁₀H₇- α , — stały, krystalizuje z octanu etylowego w postaci żółtawych blaszek lub sześciątów o t. topn. 125, — 126,2°.

Estry te są rozpuszczalne w pospolicie używanych rozpuszczalnikach organicznych. Kwasy 2n: solny, siarkowy, azotowy, a także kwas solny stężony, na zimno i przez ogrzanie do wrzenia nie wywołują w nich zmian widocznych. Dymiący kwas azotowy na zimno, a stężony na gorąco działają gwałtownie, wywołując rozpad z wydzieleniem siarki. Ogrzewanie do wrzenia z bardzo stężonym roztworem sody, lub ze stężeniami ługami przeważnie powoduje hydrolizę na sól kwasu α -naftoesowego i tioalkohol.

Tak więc nie tylko rezultaty hydrolizy, estrów kwasu α -tionaftoesowego, lecz i pozostałe wyżej wymienione ich cechy nie różnią się od własności estrów innych znanych tiokwasów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Z α -bromonaftalenu metodą Grignarda w opracowaniu Gilmana¹⁾ został otrzymany kwas α -naftoesowy (wydajność 55% teorii); ten, zapomocą pięciochloru fosforu, przerobiono na chlorek α -naftoylu według

¹⁾ Gilman, Zoellner, R. 47, 1061 (1928); H. Gilman, E. John, N. John, R. 48, 593 (1929).

wskazówek v. Brauna¹⁾ (wydajność 80% teorii). Chlorek α -naftoylu, użyty do dalszej pracy wrzał w t. 167—168° (ciśn. 15 mm). Potrzebne do reakcji haloidki organiczne oraz siarka były oczyszczane i starannie wysuszone.

Ester fenyłowy

W kolbie M a a s a pojemności 300 cm³, zaopatrzonej we wkraplacz i chłodnicę odwróconą, zakończoną rurką z CaCl₂, z 1,87 g magnezu i 12,01 g bromobenzenu (t. wrz. 175°) w obecności eteru przyrządzono w sposób zwykły roztwór bromku fenylomagnezowego, poczem dosypano małemi porcjami 2,4 g sproszkowanej siarki, ogrzewając kolbę na łaźni wodnej. W miarę dodawania siarki początkowo ciemny roztwór stawał się jaśniejszym, jednocześnie tworzył się osad barwy niebieskiej. Po $\frac{1}{2}$ godzinnem ogrzewaniu do cieplej zawartości kolby wkroplono roztwór eterowy 14,6 g chlorku α -naftoylu. Reakcja odbywa się spokojnie; barwa roztworu przechodzi w żółtą. Po wkropleniu chlorku ogrzewano jeszcze 30 minut i pozostawiono na kilkanaście godzin. Następnie, po oziębieniu kolby mieszaniną lodu z solą kuchenną, wiano również oziębiony 2n kwas solny. Oddzielono warstwę eterową, wyklócano ją trzykrotnie z 2n Na₂CO₃ w celu usunięcia obecnych tam pewnych ilości kwasu α -naftoesowego, powstałego z tej części chlorku α -naftoylu, która nie weszła do reakcji, przemyto wodą i suszono kilka dni nad stopionym siarczanem sodowym. Gdy oddestylowano z roztworu eter, pozostał wstrętne pachnący, ciemno-żółty, gęsty płyn oleisty, który po kilkunastu godzinach zakrystalizował (20 g). Produkt ten oczyszczono przez roztarcie go na porowatej płytce kaolinowej, a następnie przez kilkakrotną krystalizację z alkoholu.

Otrzymana substancja w postaci bezbarwnych igieł i sześciaków wykazała t. topn. 61,6—62,1°. Jej analiza dała wyniki następujące:

I Z 0,1717 g subst. otrzymano 0,4845 g CO₂ i 0,0704 g H₂O.

II „ 0,1495 „ „ „ 0,4223 „ „ „ 0,0619 „ „

III „ 0,1500 „ „ „ „ 0,1332 g BaSO₄.

IV „ 0,1627 „ „ „ „ 0,1442 „ „

Dla C₁₇H₁₅OS wyliczono C — 77,24; H — 4,58; S — 12,14.

znaleziono I C — 76,96; H — 4,58

II C — 77,04; H — 4,63

III S — 12,19.

IV S — 12,17.

Badany związek rozpuszcza się dobrze w alkoholu, eterze, benzenie, chloroformie, kwasie octowym i szeregu innych rozpuszczalników organicznych. Ogrzewano go do wrzenia przez pewien czas z bardzo stężonym roztworem sody; po przesączeniu z roztworu, zakwaszonego kwasem solnym, wypadł kwas α -naftoesowy. Próby działania kwasami mineralnymi dały rezultaty, opisane już w części teoretycznej.

¹⁾ v. Braun, Ber. 38, 180 (1905).

Z danych analizy tego związku, a także z jego zachowania się chemicznego wypływa, że jest to ester fenyłowy kwasu α -tionaftoesowego.

Ester α -naftyłowy.

Synteza estru α -naftyłowego przebiegała naogół podobnie do syntezy estru fenyłowego. Po sporządzeniu z α -bromonaftalenu (10,34 g) i magnezu (1,21 g) eterowego roztworu bromku α -naftylomagnezowego dodawano do niego siarkę (1,6 g) w małych ilościach. Reakcja szła energicznie; kolbę należało ochładzać. Zawartość kolby, tworząca początkowo dwie warstwy cieczy: górną eterową — jasną i przezroczystą, dolną — ciemną, oleistą, po dodaniu całej ilości siarki i kilkunastominutowym ogrzewaniu, przeszła nagle w masę stałą barwy szaro-żółtawej. Wkroplono roztwór eterowy chlorku α -naftoylu (9,5 g). Reakcja przebiegała bez ogrzewania; znowu powstały dwie warstwy. Następnie, po kilkunastu godzinach, zhydrolizowano 2n HCl podobnie, jak i preparat poprzedni; wytworzyła się pewna ilość żółtych kryształków, które wraz z warstwą eterową zostały oddzielone; po wyparowaniu eteru, masę krystaliczną rozpuszczono w benzenie, uwolniono ją zapomocą 2n Na_2CO_3 od kwasu α -naftoesowego, wysuszono nad stopionym Na_2SO_4 i oddestylowano benzen. Pozostałość krystalizowano z estru octowego. Otrzymano kryształki w postaci blaszek i sześciątów (w ilości 7,9 g), topniejące w t. 125,5—126,2°. Rezultaty analizy były następujące:

I	Z 0,1435 g prod. otrzymano	0,4206 g CO_2	i 0,0651 g H_2O .	
II	" 0,1403 " " "	0,4118 " " "	0,0581 " "	
III	" 0,1978 " " "			0,1493 g BaSO_4 .
IV	" 0,1736 " " "			0,1298 " "
Dla $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OS}$ wyliczono C — 80,21; H — 4,49; S — 10,21.				
	znaleziono	I C — 79,95; H — 4,71		
		II C — 80,05; H — 4,64		
	III		S — 10,37.	
	IV		S — 10,29.	

Ester ten wydaje się być trwalszym od swego analogu fenyłowego, gdyż ogrzewanie go ze stężonym roztworem sody nie spowodowało hydrolizy; inne natomiast próby — badania rozpuszczalności, działania kwasów mineralnych — wykazały ich znaczne podobieństwo.

Ester metylowy.

Podczas preparowania tego związku (z 0,1 mola materiałów wyjściowych) analogicznie do dwóch syntez poprzednich, żadnych specjalnych, godnych zaznaczenia zjawisk nie zauważono. Otrzymaną ciecz poddano trójkrotnie destylacji cząstkowej pod ciśnieniem zmniejszonym. Frakcja główna (2,3 g), w postaci gęstego płynu olejowego barwy żółtej, wrzała w t. 168,5—170° (ciśn. 10 mm). Zanalizowano ją, a zaznaczone niżej

wyniki rozbioru świadczą, że badana substancja jest to ester metylowy kwasu α -tionaftoesowego.

I	Z 0,2435 g prod. otrzymano 0,6369 g CO ₂ i 0,1132 g H ₂ O.	
II	" 0,1211 " " " 0,3173 " " " 0,0564 " "	
III	" 0,1206 " " " " " " " " " 0,1360 g BaSO ₄ .	
IV	" 0,1154 " " " " " " " " " 0,1295 " "	
Dla C ₁₂ H ₁₀ OS wyliczono C — 71,23; H — 4,99; S — 15,86.		
	znaleziono I C — 71,33; H — 5,20	
	II C — 71,45; H — 5,22	
	III S — 15,50.	
	IV S — 15,46.	

Zachowanie się tej substancji wobec sody i kwasów było identyczne jak estru fenylowego.

S t r e s z c z e n i e.

Niemожność otrzymania dotychczas kwasu α -tionaftoesowego wywołała chęć spreparowania, również nieznanych, jego estrów i porównania ich własności ze znanymi estrami innych tiokwasów. Otrzymano, przystosowując metodę Taboury'ego, trzy α -tionaftoesany: metylowy, żółta ciecz, t. wrz. 168,5—170° (ciśn. 10 mm), fenylowy, bezbarwny, t. t. 61,6—62,1° i α -naptylowy, żółtawy, t. t. 125,5—126,2°. Stwierdzono zgodność ich własności z cechami znanych tioestrów.

Zakład Chemii Organicznej
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

On a préparé par la méthode de Taboury, après l'avoir adapté à cette réaction, trois éthers-sels de l'acide α -thionaphtoïque: le α -thionaphtoate de méthyle (E. 168,5—170°, 10 mm), de phényle (F. 61,6—62,1°) et celui de α -naphtyle (F. 125,5—126,2°).

Les propriétés de ces corps présentent une analogie avec celles des thioéthers-sels déjà connus.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'École Polytechnique de Warszawa.