

Ludwik Szperl i Tadeusz W. Jezierski.

O działaniu siarki na związki organiczne VII. Chinolina i siarka.

Action du soufre sur les composés organiques VII.
La quinoléine et le soufre.

Jedyna, znaleziona w literaturze chemicznej, próba działania siarki na chinolinę była wykonana przez A. Clausa i E. Istela¹⁾ i polegała na ogrzewaniu dwóch tych ciał w zatopionej rurze do t. 200°. Rezultat tej próby był bardzo skromny, wykryto bowiem tylko, że powstaje jakiś produkt, mający zdolność tworzenia soli chloroplatynowej.

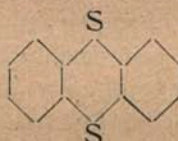
Po wielogodzinnem ogrzewaniu do t. 220—235° w atmosferze dwutlenku węgla chinoliny z siarką (1 gramocząsteczka chinoliny na 1 gramoatom siarki), otrzymaliśmy oprócz wydzielającego się w czasie reakcji siarkowodoru, ciemną gęstą masę smolistą. Z niej zdołaliśmy wyodrębnić dwa produkty: jeden o t. topn. 249—251°, w postaci małych cienkich igielek, zabarwionych, być może wskutek niezupełnego oczyszczenia, na kolor żółtawy; drugi — mający wygląd długich, cienkich błyszczących igieł, topniejących w t. 305—305,5°.

Co do produktu pierwszego, to ze względu na bardzo niewielką jego ilość, zmuszeni byliśmy ograniczyć się tylko do przeprowadzenia analiz, które dały wynik dostatecznie zgodny ze wzorem empirycznym C_9H_5NS , oraz do prób wytworzenia związku z kwasem pikrynowym i kwasem siarkowym. Pikrynian z roztworu ksylolowego ma wygląd igielek pomarańczowych o t. topn. 258—261°; krystaliczny zaś związek z kwasem siarkowym jest koloru jasno żółtego, ulega rozkładowi w t. 270°.

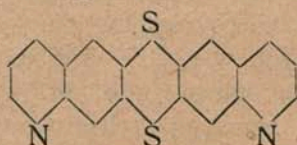
¹⁾ Ber. 15, 824 (1882).

Produkt drugi, otrzymany w znaczniejszej ilości, był poddany badaniom więcej szczegółowym, których wyniki są następujące: z kwasem siarkowym powstaje związek w postaci małych żółto-żółtych kryształków, zmieniających częściowo i bardzo powoli barwę swą na czerwoną; z roztworu ksyłowego wypada pikrynia, koloru czerwonego, topniejący w t. 278—279°; ogrzewanie z kwasem azotowym doprowadza do otrzymania ciała krystalicznego o t. topn. 227—228°, mającego własności zgodne z cechami kwasu β -pirydynokarbonowego, czyli nikotynowego; z jodkiem etylu powstaje krystaliczny produkt przyłączenia; analizy wskazują na wzór empiryczny C_9H_5NS .

Dane powyższe pozwoliły stwierdzić, że związek ten jest identyczny z jednym z ciał, otrzymanych przez A. Edingera i Lubbergera¹⁾ z chinoliny pod wpływem działania na nią chlorkiem siarki. Badacze ci początkowo w przyjęciu wzoru, w nadaniu nazwy i wyprowadzeniu budowy stali na gruncie zupełnej analogii tego związku do produktu usiarczonego, otrzymanego przez Schulzego²⁾ z benzolu i siarki, ogrzewanych do t. 400—500°, a nazwanego tiantrenem, o wzorze następującym:



Zgodnie z tem założeniem wzór empiryczny został podwojony — $C_{18}H_{10}N_2S_2$ — związek zaś otrzymał nazwę tiochinantrenu i następujący wzór budowy:



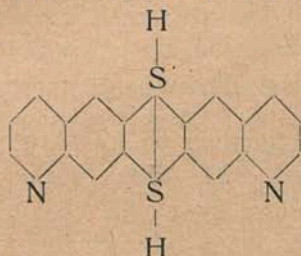
W późniejszej jednak pracy³⁾, wykonanej wspólnie z J. B. Eke-

¹⁾ Ber. 29, 2456, (1896); J. prakt. Chem. [2], 54, 340; Ibid. [2] 56, 273.

²⁾ Ber. 4, 33 (1871).

³⁾ J. prakt. Chem. 66, 214 (1902).

le y e m, zmienia Edinger swój pogląd na skład i budowę tego usiarczonego związku, nadając mu wzór poniższy:



Ślusność nowego wzoru cpiera Edinger przedewszystkiem na spostrzeżeniu, że wyniki analizy elementarnej tego związku wskazywały na większą ilość wodoru, niż to obliczono dla $C_{18}H_{10}N_2S_2$. Konsekwencją powyższego było przyjęcie dwunastu atomów wodoru w cząsteczce tej usiarczonej pochodnej chinoliny. Wstąpiwszy na tę drogę Edinger mógł tylko te dwa atomy wodoru związać z atomami siarki, a więc przypisać jej w tym wypadku czterowartościowość i, zgodnie z badaniami Wernera¹⁾ i Kehrmana²⁾, charakter zasadowy.

Wyniki doświadczalne, służące do uzasadnienia tych wywodów teoretycznych, tak same przez się, jak i w porównaniu z rezultatami naszych badań, nie są bez zarzutu. Istotnie, dane analityczne dla wodoru, wykazane przez Edingera, przewyższają o 0,45% zawartość wodoru w $C_{18}H_{10}N_2S_2$, brakuje jednak 0,18% wodoru w stosunku do $C_{18}H_{12}N_2S_2$. Rezultaty naszych analiz nie wykazują nadmiaru wodoru i otrzymane jego ilości odpowiadają, w granicach błędu doświadczalnego, obliczeniu dla $C_{18}H_{10}N_2S_2$. Zasadowy charakter siarki również nie jest udowodniony w mierze dostatecznej; gdy bowiem związek ten, jak pisze Edinger, tworzy sól z czterema cząsteczkami kwasu azotowego, to chlorowódór i bromowódór przyłącza się tylko w liczbie dwóch cząsteczek.

Z powyższego wypływa, że drugi wzór Edingera nie może być bez dalszych badań szczegółowych uważany za ustalony; a nawet w obecnym stanie sprawy skłonni jesteśmy do wypowiedzenia się za wzorem pierwszym, który odpowiada, według badań naszych, składowi $C_{18}H_{10}N_2S_2$, posiada, jak to obserwo-

¹⁾ Ber. 34, 3311 (1901). ²⁾ Ibid. 34, 4172 (1901).

wano zawsze dotychczas w wypadkach podobnych, atomy dwuwartościowej siarki, jako łączniki pomiędzy pozostałymi z materiału wyjściowego grupami i ma pełną analogję ze wzorem tiantrenu.

Część doświadczalna.

Użyta do pracy chinolina po kilkakrotnej destylacji z deflegmatorem wrzała w t. 236—239°. Siarka — była dwukrotnie przekrystalizowana z siarczku węgla. Reagujące ze sobą substancje wzięte były w ilości, odpowiadającej gramocząsteczce chinoliny na gramoatom siarki. Chinoliny wzięto 315 gr., siarki—78,1 gr.

Ogrzewanie w t. 220—235° było prowadzone na łaźni olejowej w atmosferze dwutlenku węgla; trwało ono 185 godzin, aż do zupełnego zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, którego ilości w początkach ogrzewania były bardzo znaczne, gdyż mimo rozcieńczenia dwutlenkiem węgla, zapalony płonął sporym płomieniem.

Otrzymany po ogrzewaniu materiał, mający wygląd ciemnej prawie czarnej smoly, wyklócano z alkoholem: pozostała ciemna krucha masa. Z wyciągów alkoholowych, po oddestylowaniu rozczynnika, została otrzymana ciecz, z której wykryształizowała niewielka ilość kryształków o barwie ciemnożółtej; po ich oddzieleniu poddano ciecz destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym. Prawie cała jej ilość (100 gr.) przedestylowała się pod ciśnieniem 12—15 mm. w t. 112—121°. Przekraplana następnie pod ciśnieniem zwykłym okazała się chinoliną, gdyż wrzała w t. 235—239°, posiadała zabarwienie żółtawe i zapach charakterystyczny.

Kruchą masę, pozostałą po usunięciu chinoliny za pomocą alkoholu, rozpuszczano na gorąco w kwasie octowym; po przesączeniu na sączku pozostał czarny osad, w którym poznano węgiel, z przesącza zaś, po częściowem oddestylowaniu rozpuszczalnika, podczas stygnięcia wydzielilo się ciało stałe; zostało ono odessane. Po całkowitem oddestylowaniu kwasu octowego pozostała już tylko smola.

Cały materiał stały wraz z kryształkami, o których wspomniano poprzednio, krystalizowano z gorącego kwasu octowego; przekonano się jednak, że tą drogą nielatwo będzie dojść do

produktu czystego, gdyż po kilkakrotnej krystalizacji miał on wygląd żółtawych kryształków o t. topn. 251—254°. Przystąpiono zatem do oczyszczania go za pomocą sublimacji, i tu uwi-doczniły się kryształki w postaci igielek dwóch rodzajów: jedne krótkie, delikatne jak puch, drugie—długie, cienkie.

Ponieważ próby wstępne wykazały, że ciało, dające przez sublimację krótkie igielki, jest dobrze w gorącym benzolu rozpuszczalne, drugie zaś w tym rozczynniku prawie się nie rozpuszcza, wygotowano kilkakrotnie cały sublimat w benzolu, uzyskując w ten sposób rozdzielenie dwóch otrzymanych produktów.

Ciało w benzolu rozpuszczalne, po wielokrotnej krystalizacji z tego rozczynnika, zostało otrzymane w postaci subtelnych igielek o t. topn. 249 — 251° i zabarwieniu jasnożółtem. Związek ten rozpuszcza się bardzo dobrze we wrzącym kwasie octowym, nitrobenzolu, ksylolu, toluolu; dobrze w benzolu i alkoholu. Analiza jakościowa wykazała obecność w nim siarki i azotu.

Analiza ilościowa dała rezultaty następujące:

Z 0,1193 gr. produktu otrzymano 0,2795 gr. CO_2 i 0,0340 gr. H_2O .

Z 0,1100 „ „ „ 0,16613 „ BaSO_4 .

Z 0,1668 „ (744,5 mm. t.=15°) 12,8 cm.³ N_2 .

Dla $\text{C}_9\text{H}_5\text{NS}$ obliczono: C—67,88; H—3,17; S—20,15; N—8,80,
znaleziono: C—66,69; H—3,38; S—20,74; N—8,95.

Niewielką ilość tej substancji, rozpuszczonej na gorąco w ksylolu, zadano gorącym stężonym roztworem kwasu pikrynowego w ksylolu. Po zmieszaniu obu roztworów szybko wypada osad krystaliczny o zabarwieniu pomarańczowem; po parokrotnej krystalizacji jego t. topn. wynosi 258—261°.

Przez ogrzewanie tegoż produktu z kwasem siarkowym rozcieńczonym (jedna część kwasu siarkowego o c. wł. 1,84 na dwie części wody) otrzymuje się początkowo słabo-żółty roztwór, z którego po oziębieniu bardzo powoli wykrystalizowuje ciało o jasno-żółtem zabarwieniu. Kryształki te ogrzewane po wysuszeniu zwęglają się w t. 270°.

Ciało w benzolu nierozpuszczalne, po oddzieleniu go od związku rozpuszczalnego w tym rozczynniku, było kilkakrotnie krystalizowane z kwasu octowego i przemyte gorącą wodą.

Otrzymano ostatecznie produkt w postaci długich błyszczących igieł, topniejących w t. 305—305,5°, rozpuszczalnych w kwasie octowym i we wrzącym ksylole. Próby na obecność w nim siarki i azotu wypadły dodatnio. Analiza ilościowa dała wyniki następujące:

Z 0,1509 gr. produktu otrzymano: 0,3726 gr. CO_2 i 0,0420 gr. H_2O
 Z 0,1546 gr. „ „ 0,3845 gr. „ „ 0,0431 gr. „
 Z 0,1024 gr. „ „ 0,1512 gr. BaSO_4
 Z 0,1292 gr. „ (770,5 mm.; $t=22^\circ$) 9,7 cm^3 N_2
 Z 0,1018 gr. „ (764,3 mm.; $t=21,5^\circ$) 8,19 cm^3 N_2
 Obliczono dla $\text{C}_9\text{H}_5\text{NS}$: C — 67,88; H — 3,17; S — 20,15; N — 8,80
 Znaleziono: I „ 67,34; „ 3,11; „ 20,21; „ 8,60
 II „ 67,52; „ 3,12; „ — „ 9,15

Z substancji tej w sposób taki sam, jak opisano już poprzednio, został otrzymany pikrynian i związek z kwasem siarkowym. Pikrynian jest to czerwony osad krystaliczny, który po kilkakrotnej krystalizacji z ksylole posiadał t. topn. 278—279°. Związek z kwasem siarkowym ma wygląd błyszczących żółto-żółtych kryształków; po upływie dłuższego czasu zmieniają one częściowo swą barwę pierwotną na żółto-czerwoną.

Przez ogrzewanie z kwasem azotowym (c. wl. 1,5) w zatopionej rurze w ciągu trzech godzin do t. 150° otrzymano żółtawy roztwór i osad tejże barwy. Zadano wodą i zagotowano, następnie przesączono. Większa część osadu pozostała na sączku, z przesącza wypadło ciało stałe, które po dwukrotnej krystalizacji z wody ma zabarwienie jasno-żółte. Jego t. topn. wynosi 227—229°. Tak sposób otrzymania, jak wygląd i t. topnienia wskazują, że jest to kwas nikotynowy, czyli β -pirydynokarbonowy.

Własności pikrynianu, związku z kwasem siarkowym i powstawanie kwasu nikotynowego świadczy dostatecznie, że otrzymany produkt jest tiochinantrenem.

Z pozostałej jeszcze bardzo niewielkiej ilości tiochinantrenu i jodku etylu, ogrzewając w zatopionej rurze w ciągu 10 godzin do t. 180°, otrzymaliśmy produkt przyłączenia w postaci ciała stałego o barwie ciemno-czerwonej. Materiał surowy topił się w 198—206°.

Résumé.

On a obtenu en chauffant la quinoléine avec du soufre deux produits cristallins; l'un de ces produits en forme de courtes et délicates aiguilles dont la température de fusion apparaît 249—251° et capable d'entrer en combinaison avec l'acide picrique et sulfurique sa formule empirique étant C_9H_5NS ; le second identifié conformément à ses propriétés et données analytiques avec le tioquinanthrène, obtenu par Edinger. La structure de ce composé, présentée par Edinger, et qui diffère de l'ancienne conception du même auteur en ce qu'elle contient deux atomes d'hydrogène de plus, et en ce que les atomes de soufre y possèdent quatre valences, ne semble pas aux auteurs suffisamment prouvée à l'état présent des recherches sur cet objet.

