

O działaniu siarki na związki organiczne V.

przez Ludwika Szperla i Tadeusza Wierusz-Kowalskiego.

(Komunikat tymczasowy).

Trójfenylokarbinol.

Jako rezultat ogrzewania z siarką alkoholu benzyłowego i dwufenylokarbinolu otrzymaliśmy poprzednio¹⁾ szereg ciał; na podstawie ich obecności staraliśmy się wytłumaczyć przebieg reakcji pomiędzy siarką i wymienionymi alkoholami. Wówczas również przekonaliśmy się, że pod wpływem ogrzewania z nieznaczną ilością siarki alkohol benzyłowy, a szybciej od niego i z wydajnością teoretyczną dwufenylokarbinol, przechodzą w eter. Badania podobne, przeprowadzone z alkoholem trzeciorzędnym—trójfenylokarbinolem dały dotychczas wyniki niżej podane.

Podczas ogrzewania w atmosferze dwutlenku węgla trójfenylokarbinolu (t° top. 162° — 163°) z siarką w stosunku gramocząsteczki do gramotomu w t° 235 — 245° w ciągu 70 godzin wydzielala się woda. Pozostałość miała wygląd ciemno zielonej masy. Była ona przez czas dłuższy wyciągana eterem w aparacie Soxhleta. W wyciągu—gęstej, żółtej oleistej cieczy—pokazało się po pewnym czasie nieco kryształów, ciecz zaś stwardniała w masę szklistą. Poddano ją destylacji pod ciśn. 23mm.; w t° 190° — 230° przedestylowała się pewna ilość materiału, szybko krystalizującego. Ciało to na zasadzie t° topnienia, swego zachowania się względem rozmaitych rozpuszczalników i wyniku analizy jest niewątpliwie trójfenylometanem. Z pozostałości w przyrządzie Soxhleta, w postaci ciemno zielonej, kruchej, niezdolnej do krystalizacji masy, staramy się wyodrębnić ciało barwne, nadające kolor całości. Wszelkie podjęte dotychczas w tym kierunku próby nie dały wyniku dodatniego wskutek łatwości, z jaką zmienia się ciało zabarwione na bezbarwne w roztworach pod wpływem powietrza i światła.

¹⁾ Chem. P. 15, 23.

Podobnie, jak zaznaczono wyżej, ogrzewaliśmy kilkakrotnie trójfenylokarbinol z siarką w stosunku gramocząsteczki trójfenylokarbinolu do dziesiętej części gramoatomu siarki. Przebieg reakcji analogiczny. Materiał otrzymany zastyga w jednolitą prawie czarną masę. Poddany destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem daje początkowo w odbieralniku ciecz w odbitym świetle szmaragdową, w silnym przechodzącym—purpurową; w cieczy tworzą się stopniowo bezbarwne kryształy; nieznaczna ilość odessanej od nich zielonej cieczy już po kilkunastu godzinach zmienia barwę na żółtą. Kryształy okazały się trójfenyloketanem; ilość jego wynosi 40—50% użytego do reakcji trójfenylokarbinolu. Zawartość kolby destylacyjnej po ukończeniu destylacji oczyszczaliśmy zapomocą rozpuszczania, początkowo w benzolu, następnie w acetonie na gorąco, i wielokrotnego strącania bądź ligroiną, bądź eterem, bądź spirytusem. W ten sposób udało nam się otrzymać ciało w postaci białego proszku.

Trójfenylokarbinol, ogrzewany bez siarki w warunkach do podanych wyżej identycznych, oprócz powstawania substancji smolistych w bardzo nieznacznej ilości, żadnym zmianom nie ulega.

Dalsze badania trwają.

Eter benzyloetylowy.

W odpowiednio zestawionym do zbierania cieczy, wydzielających się w czasie reakcji, jak również i chwytania gazów nad stężonym roztworem wodorotlenku potasowego, aparacie był ogrzewany w atmosferze dwutlenku węgla eter benzyloetylowy z siarką w stosunku gramocząsteczki eteru do dwóch gramoatomów siarki w ciągu 290 godzin; temperatura 170°—180°. Zostały otrzymane produkty gazowe, ciekłe i stałe.

Oprócz siarkowodoru, którego wydzielanie się wykryto w próbie oddzielnej, podczas reakcji zbiera się w eudiometrze nad ługiem potasowym gaz, nie podtrzymujący palenia, sam natomiast pali się płomieniem świecącym, odbarwia wodę bromową i roztwory nadmanganianu potasowego. Aczkolwiek jego rozbiór dokładny nie mógł być dotychczas dokonany wskutek braku przyrządów odpowiednich, to jednak na zasadzie danych powyższych przypuszczamy, że jest to węglowodór nienasycony—i prawdopodobnie symetryczny dwumetyloetylen.

Główną część składową cieczy, która oddestylowała się podczas ogrzewania ciał wyjściowych, był alkohol etylowy; oprócz niego zauważyliśmy aldehyd i kwas octowy.

W ogólnej masie ciała stałego po ukończonej reakcji znaleźliśmy znaczne ilości czterofenylotiofenu, nieco aldehydu i kwasu benzoowego. Tu też udało nam się wykryć nieznaczną ilość ciała, które po mozolnem odczyszczeniu go od żółtej domieszki, miało wygląd drobnego krystalicznego proszku o zabarwieniu niebieskawem; jego t° topn.—około 250°, roz-

