

O działaniu siarki na związki organiczne. XII. Działanie siarki na kumarynę.

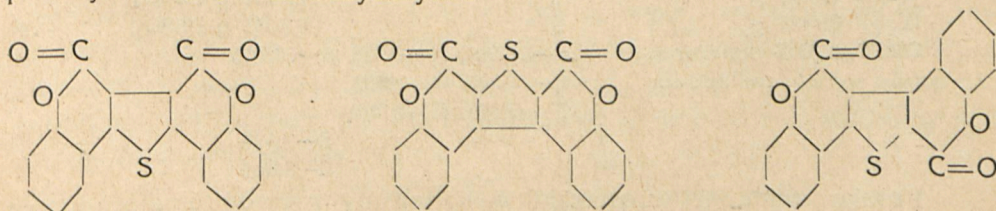
Sur l'action du soufre sur les composés organiques. XII.
L'action du soufre sur la coumarine.

(Otrzymano 31.1.36).

Przez ogrzewanie do temp. 220—230° w ciągu kilkudziesięciu godzin kumaryny z siarką (1 gramocząsteczka : 3 gramoatomy) otrzymaliśmy, nie licząc wydzielonego siarkowodoru, brunatną twardą masę. O takim samym produkcie, mylnie nazywając go bezkształtnym, jako o pozostałości po oddzieleniu kumaryny, powstałej drogą ogrzewania dwuwodorokumaryny z siarką, wspominają H. Mayer, Beer i Lasch¹⁾.

Otrzymany przez nas materiał, po oczyszczeniu go zapomocą ekstrakcji ksylenem, a następnie krystalizacyj z chloroformu, miał wygląd białych lśniących blaszek, które, jak to później zostało stwierdzone, zawierały na cząsteczkę substancji cząsteczkę chloroformu. Po usunięciu chloroformu krystalizacyjnego blaszki stały się matowe i częściowo rozsypały się na proszek o temp. top. 331—331,5°. Produkt ten jest trudno rozpuszczalny w pospolicie używanych rozczynnikach, dobrze natomiast rozpuszcza się w pirydynie, w gorącej glicerynie, w bromku etylenu. Na podstawie wyników analiz i pomiaru ciężaru cząsteczkowego metodą ebuljoskopową w pirydynie związkowi temu przypada wzór sumaryczny $C_{18}H_8O_4S$.

Ścisłych badań doświadczalnych nad budową tego związku nie dokonaliśmy, pozostawiając opracowanie tego tematu p. mag. J. Sawlewiczowi. Mimo to jesteśmy przekonani, że otrzymana substancja jest pochodną tiofenu i że jej budowa odpowiada jednemu z trzech niżej podanych wzorów izomerycznych:



Przekonanie nasze gruntujemy na podstawach następujących: dane literatury pouczają, że w warunkach naszego doświadczenia siarka na wodory pierścienia benzenowego nie działa; wysoka temp. topn. otrzymanej

substancji w porównaniu z kumaryną świadczy o wytworzeniu się nowego pierścienia, którego ogniwem jest atom siarki, gdyż nie odszczepia się on od całości cząsteczki nawet podczas długotrwałego gotowania z ługiem — słowem, kumaryna pod działaniem siarki zachowuje się tak, jak wiele związków, posiadających wiązanie etylenowe, które przechodzą w pochodne tiofenu. Próba hydrolitycznego rozszczepienia laktonu i wytworzenia soli sodowej przez gotowanie produktu z 2n NaOH oraz następne strącenie kwasem dała w rezultacie substancję wyjściową, świadcząc o powstaniu spowrotem układu laktonowego podobnie, jak to cechuje t. zw. kwas kumarynowy.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

43,8 g kumaryny o temp. topn. 66—67°, mieszane z 32 g siarki, było ogrzewane w łaźni ze stopu Wooda w temp. 220—230° (termometr w łaźni) do czasu wyraźnego zmniejszenia się wydzielania siarkowodoru. Ogrzewanie trwało 48 godzin. Otrzymana ciemno brunatna twarda masa została sproszkowana. Pozostałość kumaryny (4 g) usunęliśmy drogą dwukrotnego wygotowania produktu reakcji z alkoholem; poczem, wyklócając również dwukrotnie z siarczkiem węgla, pozbyliśmy się siarki. Po tych operacjach pozostało 30 g surowego materiału. Oczyszczenie tego materiału nastąpiło dosyć znaczne trudności, jest on bowiem naogół źle rozpuszczalny w zwykłe używanych rozczynnikach; tak np. rozpuszczalność we wrzącym absolutnym alkoholu etylowym wynosi ok. 0,075 g, we wrzącym chloroformie — ok. 0,229 g, w pirydyinie natomiast — 5,91 g. Próby krystalizacji z acetonu, z gliceryny, z bromku etylenu nie dały dobrych wyników; dopiero ekstrakcja ksylenem w aparacie Soxhleta posuwała sprawę naprzód, pozwalając na otrzymanie żółtych kryształków. Po kilkakrotnej krystalizacji z wrzącego chloroformu produkt miał wygląd bezbarwnych, błyszczących blaszek, które po wysuszeniu w temp. niżej 100°, zmieniły się na biały proszek bez połysku, topniejący w temp. 331—331,5°.

Analizy dały wynik następujący:

| | |
|--|--|
| I. Z 0,2045 g substancji | otrzymano 0,5045 g CO ₂ i 0,0473 g H ₂ O |
| II. Z 0,2060 g " " | 0,5090 g CO ₂ i 0,0478 g H ₂ O |
| III. Z 0,1055 g " " | 0,0770 g BaSO ₄ |
| IV. Z 0,1427 g " " | 0,1031 g BaSO ₄ |
| Dla C ₁₈ H ₈ O ₄ S obliczono: | C—67,50%, H—2,50%, S—10,00% |
| znaleziono: | I C—67,28%, H—2,58%, |
| | II C—67,38%, H—2,59%, |
| | III S—9,95% |
| | IV S—9,88% |

Pomiar wielkości cząsteczki wykonaliśmy metodą ebuljoskopową w przyrządzie Świątosławskiego. Jako rozczynnika użyliśmy pirydyny Mercka, którą oczyściliśmy w sposób następujący: zgodnie ze wskazówkami Waldena i Centnerszvera²⁾ ogrzewaliśmy ją do wrzenia

w ciągu 14 godzin z chemicznie czystym wodorotlenkiem potasu, a następnie przez 3 dni z tlenkiem barowym, jak to podaje Ullmann³⁾. Do pomiaru służyła frakcja, wrząca w temp. 114,7—114,9° (751 mm Hg).

0,9149 g substancji w 71,35 g rozczynnika dało podwyższenie 0,104°, stąd ciężar cząsteczkowy 334. Wyliczony dla $C_{18}H_8O_4S$ —320.

Ponieważ powstające przez krystalizację naszego produktu z chloroformu lśniące kryształki blaszkowate na powietrzu z biegiem czasu stopniowo matowiały, zostały poddane badaniu na zawartość krystalizacyjnego chloroformu. Umieszczono pewną ich ilość w eksykatorze próżniowym i oznaczano co pewien czas ich ciężar aż do zupełnego jego ustalenia się.

Ciężar początkowy—1,3448 g, ciężar końcowy—0,9798 g, strata—0,3650 g.

Obliczony % chloroformu w $C_{18}H_8O_4S \cdot CHCl_3$ — 27,16

Znaleziony % " " " — 27,14

W celu przekonania się, czy otrzymany produkt posiada tak, jak kumaryna budowę laktonową, poddaliśmy 5 g niezupełnie jeszcze oczyszczonej substancji gotowaniu ze znaczną ilością 2n NaOH; w przeciągu niespełna 2 godzin produkt rozpuścił się w zupełności. Po zakwaszeniu roztworu 2n H_2SO_4 wytrącił się biały osad (po wysuszeniu 4,8 g), który zarówno pod względem zdolności rozpuszczania się w różnych rozczynnikach, jak i pod względem swej temp. topn. wykazał dostateczną zbieżność z produktem wyjściowym.

Streszczenie.

Przez ogrzewanie kumaryny z siarką został otrzymany, oprócz siarkowodoru, bezbarwny produkt krystaliczny, topniejący w t. 331—331,5°, o wzorze cząsteczkowym $C_{18}H_8O_4S$. Jest to niewątpliwie jedna z trzech możliwych w tym przypadku odmian izomerycznych pochodnych tiofenu, których wzory znajdują się w tekście, powstała z odpowiednio odwodornionych dwóch reszt kumaryny.

Zakład Chemji Organicznej
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

En chauffant la coumarine avec du soufre, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et on obtient une substance incolore, cristalline, de la composition $C_{18}H_8O_4S$ (F. 331 — 331,5°). Ce produit est évidemment un des trois dérivés isomériques du thiophène, qui peuvent se former dans ces conditions en partant de deux molécules de coumarine déhydrogénée (cf. les formules dans le texte).

P R Z Y P I S Y.

- 1) H. Mayer, Beer, Lasch, M. 34, 1672 (1913), 2) P. Walden i M. Centnerszwer, Ph. Chem. 55, 921 (1906), 3) Ullmann, Enz. techn. Chem. 2 Aufl. 8, 575.