

LUDWIK SZPERL.

O działaniu siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów II.

Sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chloroanhydrides d'acides II.

Siarkowodór i chlorek *o*-ftalilu.

(Otrzymano 16.IX.30).

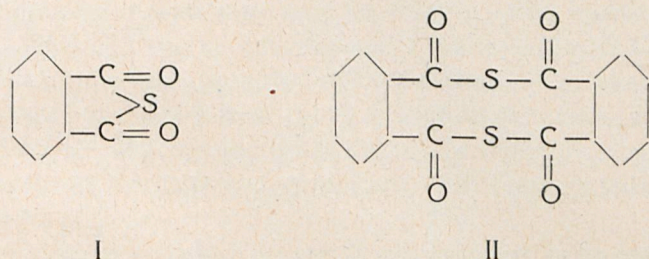
W dalszym ciągu rozpoczętej pracy nad działaniem siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów organicznych został poddany badaniom w tym kierunku chlorek *o*-ftalilu.

Ogrzewając go do temp. 195—200° z jednoczesnem przepuszczeniem suchego siarkowodoru w ciągu 25 godzin, otrzymano, oprócz chlorowodoru, stałą masę krystaliczną. Z niej, po usunięciu niewielkiej ilości kwasu *o*-ftalowego, wyodrębniono dwa produkty.

Jeden z nich, krystalizujący w bezbarwne igły, topnieje w temp. 113 — 114°. Dobrze rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, ksylenie, w gorącym alkoholu i w kwasie octowym. Jak świadczą rezultaty analizy i pomiaru ciężaru cząsteczkowego, dokonane w benzenie metodą krioskopową, związek ten posiada wzór cząsteczkowy — $C_8H_4O_2S$.

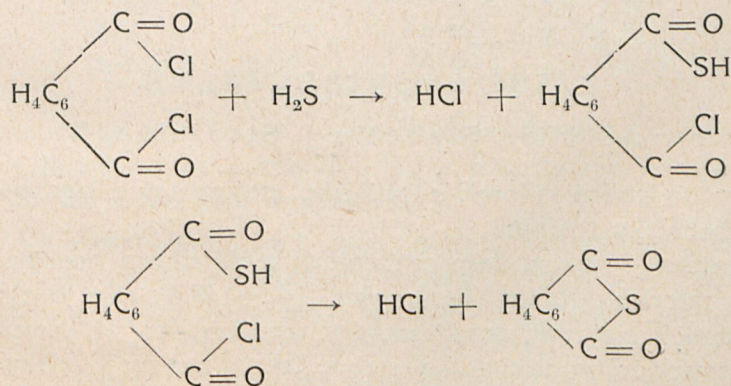
Drugi produkt, krystalizujący również w długie cienkie igielki barwy jasno żółtej, względnie łatwo sublimujący, po starannem oczyszczeniu, wykazał temp. topn. 330—331,5°. Jest on słabo rozpuszczalny w zwykłe używanych rozczynnikach, jak również i w dekalinie, dosyć dobrze rozpuszcza się w gorącej pirydynie i we wrzącym ksylenie. Z analizy wynika dla niego wzór empiryczny — $C_8H_4O_2S$.

Opierając się na danych literatury, pierwszy produkt należy uznać za identyczny z siarczkiem *o*-ftalilu czyli tiobezwodnikiem kwasu *o*-ftalowego (I), drugi — z dwusiarczkiem dwu-*o*-ftalilu (II).



Charakterystyka siarczku *o*-ftalilu, jaką podają J. Schreder¹⁾, C. Graebe i B. Zschokke²⁾ oraz Gopâl Chandra Chakravarti³⁾, zgadza się zupełnie z cechami substancji, otrzymanej w pracy niniejszej. Podobnie rzecz się ma z opisem dwusiarczku dwu-*o*-ftalilu, dokonany przez Chakravarti'ego, z tą różnicą, że nie wspomina on o zdolności dwusiarczku do sublimowania i nie oznaczył jego temp. topnienia, ograniczając się spostrzeżeniem, że produkt ten nie ulega rozkładowi w temp. 320°.

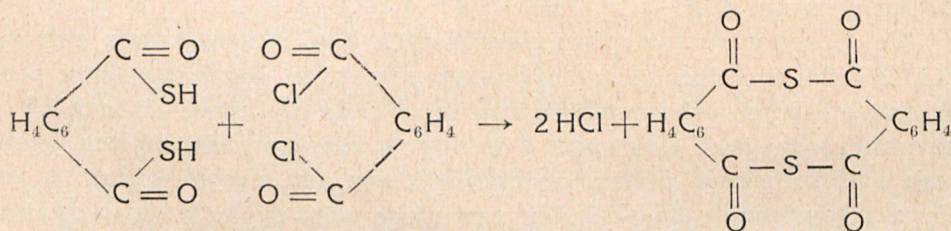
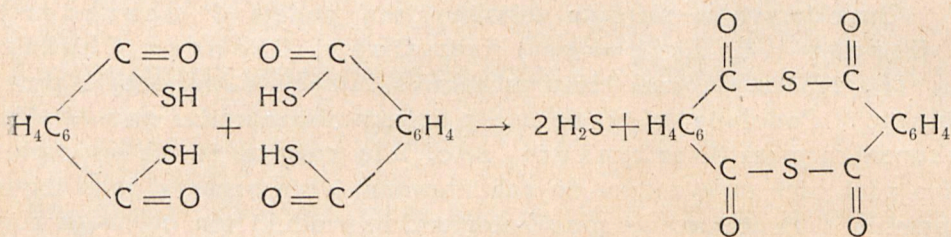
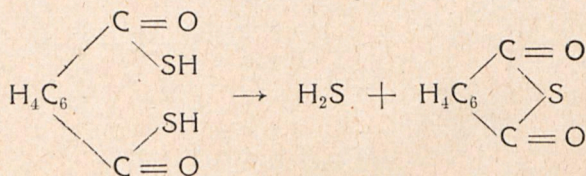
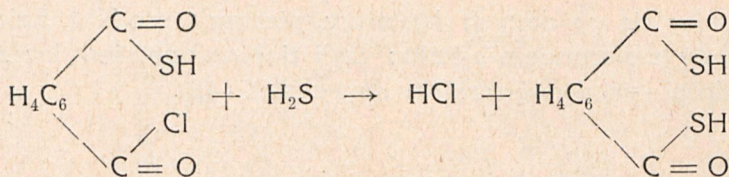
Co dotyczy sprawy powstawania tych dwóch związków z chlorku *o*-ftalilu i siarkowodoru, to należy przypuszczać, że bezpośrednimi produktami, z których wytwarza się siarczek *o*-ftalilu, może być zarówno kwas *o*-dwutioftalowy, jak i taki kwas *o*-ftalowy, w którego karboksylach jedna grupa wodorotlenowa została zastąpiona przez SH, druga — przez atom chloru. Dwusiarczek dwu-*o*-ftalilu natomiast powstaje z kwasu *o*-dwutioftalowego. Całość reakcyj przedstawia się, jak następuje:



1) J. Schreder, B. 7, 706 (1874).

2) C. Graebe i B. Zschokke, B. 17, 1175 (1884).

3) G. C. Chakravarti, Ind. Chem. Soc. 5, 409 (1928).



Badania nad działaniem siarkowodoru na chlorek *m* i *p*-ftalilu są w toku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Współpracownicy: Mira Fiedotin i Stanisław Słoniewski.

Użyty do badań chlorek *o*-ftalilu był otrzymany z kwasu *o*-ftalowego i pięciochlorku fosforu.

Aparatura — jak w doświadczeniach z chlorkiem benzoylu¹⁾.

75 g chlorku *o*-ftalilu (temp. wrz. 140—140,5⁰, ciśn. 5 mm.) ogrzewano w kąpeli olejowej, przepuszczając siarkowodor. Ponieważ w temp. 180⁰ chlorowódor wydzielał się słabo, jak to wskazały próby, dokonywane bibułą zwilżoną amonjakiem, przeto po 1 godzinie podwyższono

¹⁾ L. Szperl, R. Ch. 10, 514 (1930). Przy sposobności prostuję omyłkę, która zakradła się na str. 511, wiersz 3-ci od dołu; powinno być: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HCl} + \text{S} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO.H}$.

temp. do 195—200°, uzyskując znacznie silniejsze wydzielanie się chlorowodoru. Gdy po 25 godzinach wydzielanie się tego gazu zmniejszyło się znacznie, ogrzewanie zakończono.

Po ostygnięciu otrzymany materiał miał wygląd ciemno brązowej masy stałej. Roztarto ją w moździerzu i zadano 2n Na₂CO₃; po kilku godzinach odessano na pompie ciecz od osadu i przemyto go wodą. Z cieczy tej kwas solny wytrącił ok. 5 g kwasu *o*-ftalowego. Wyszuszony osad ważył 39,5 g. Wyciągając go kilkakrotnie wrzącym alkoholem absolutnym, oddzielono produkt w tym rozpuszczalniku rozpuszczalny (A) od nierozpuszczalnego (B).

(A). Po oddestylowaniu alkoholu z wyciągów pozostał surowy produkt krystaliczny (11,6 g) barwy żółto - pomarańczowej. Oczyszczono go drogą krystalizacji z alkoholu z dodatkiem węgla aktywnego.

Produkt ten krystalizuje w bezbarwne igły, topn. w temp. 113—114°, rozpuszcza się dobrze w chloroformie, benzenie, ksylenie, gorącym alkoholem i kwasie octowym. Analiza jego dała rezultaty nast.:

I z 0,1732 g produktu otrzymano	0,3684 g CO ₂	i 0,0413 g H ₂ O	
II „ 0,2070 „ „ „	0,4418 „ „ „	0,0484 „ „	
III „ 0,1864 „ „ „			0,2716 g BaSO ₄
IV „ 0,1836 „ „ „			0,2585 „ „
Dla C ₈ H ₄ O ₂ S wyliczono: C — 58,54; H — 2,47; S — 19,51			
znaleziono: I „ 57,98; „ 2,68;			
II „ 58,21; „ 2,62;			
III „ „ 20,01			
IV „ „ 19,34			

Pomiar wielkości cząsteczki był wykonany w benzenie metodą krioskopową.

Rozczyn.	Związek.	Obniż.	Cięż. cząst.
14,72	0,1969	0,425°	157,4
14,72	0,3501	0,811°	146,6
Ciężar cząsteczkowy C ₈ H ₄ O ₂ S = 164.			

Z powyższego wynika, że badana substancja jest to siarczek *o*-ftalilu, gdyż wymienione dane zgadzają się w dostatecznej mierze z cechami tego związku, opisanymi w literaturze.

(B). Po stwierdzeniu, że produkt prawie nierozpuszczalny w alkoholu, źle rozpuszcza się we wrzącym kwasie octowym, acetonie, chloroformie, dekalinie, lepiej w gorącym benzenie, a względnie najlepiej w ksylenie i w pirydynie, przystąpiono do jego oczyszczania. Zastosowanie pirydyny, jako rozpuszczalnika nie dało dostatecznie dobrych rezultatów, natomiast po kilkakrotnej krystalizacji z wrzącego ksylenu z dodatkiem węgla aktywnego produkt miał postać długich, cienkich igielek barwy jasno żółtej. Topniał on w temp. 328,5—330°. Po sublimacji, której ulega dosyć łatwo, jego temp. topn. podniosła się do 330—331,5°.

Analiza dała wyniki nast.:

I	z 0,1512 g produktu otrzymano	0,3267 g CO ₂	i 0,0372 g H ₂ O
II	„ 0,1495 „ „ „	0,3229 „ „ „	0,0320 „ „
III	„ 0,1508 „ „ „	0,2152 „ BaSO ₄	
IV	„ 0,1488 „ „ „	0,2119 „ „	

Dla C₈H₄O₂S wyliczono: C — 58,54; H — 2,47; S — 19,51

znaleziono: I C — 58,91; H — 2,72.

II C — 58,90; H — 2,40

III S — 19,59

IV S — 19,55

Opierając się na powyższych rezultatach analizy i porównywając cechy otrzymanego związku z odpowiednimi wskazówkami literatury, dochodzimy do wniosku, że jest on identyczny z dwusiarczkiem dwu-*o*-ftalilu.

Streszczenie.

Jako rezultat współdziałania siarkowodoru z chlorkiem *o*-ftalilu w temp. 195—200° zostały wyodrębnione, oprócz chlorowodoru i kwasu *o*-ftalowego, dwa związki, a mianowicie: siarczek *o*-ftalilu i dwusiarczek dwu-*o*-ftalilu o temp. topn. 330—331,5°.

Warszawa. Politechnika.
Zakład Chemji Organicznej.

Résumé.

En faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'orthophtalyle à la température de 195—200° on a éliminé outre le gaz chlorhydrique et l'acide orthophtalique deux composés: le sulfure d'orthophtalyle, et le disulfure de diorthophtalyle p. f. 330°—331,5°.

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