

# O działaniu siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów VI.

## Siarkowodór i chlorek as-*o*-ksyloylu.

Sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chlorures d'acides VI.

(Otrzymano 12.IX.35).

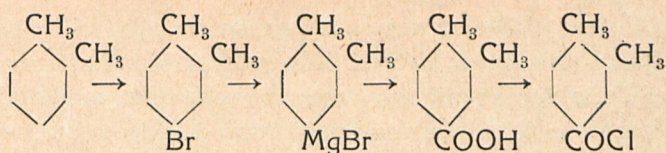
Praca niniejsza jest dalszym ciągiem szeregu studjów nad działaniem siarkowodoru na chlorki kwasów organicznych; dotyczy ona reakcji pomiędzy siarkowodorem i chlorobezwodnikiem kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego, inaczej as-*o*-ksyloylowego.

W celu otrzymania tego chlorobezwodnika należało przyrządzić sam kwas 1,2-dwumetylo-4-benzoowy. Jeżeli idzie o otrzymywanie go w większych ilościach, to z metod, opisanych w literaturze, można brać pod uwagę tylko kilka. Do nich należą sposoby, oparte na utlenianiu odpowiednich homologów benzenu, a także reakcje, mające za punkt wyjścia kwas *o*-ksyleno-*p*-sulfonowy. Sposoby powyższe nie wydały się nam jednak dogodnymi z tego powodu, że odpowiednie materiały wyjściowe są trudno dostępne, jak również dlatego, że wydajność tych reakcyj pozostawia wiele do życzenia. Syntezy kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego dokonaliśmy na drodze reakcji Grignarda, wychodząc z 1,2-dwumetylo-4-bromobenzenu. Związek ten otrzymaliśmy z dobrą wydajnością przez bezpośrednie bromowanie *o*-ksylenu, stosując przepisy, opracowane przez Jacobsena<sup>1)</sup>.

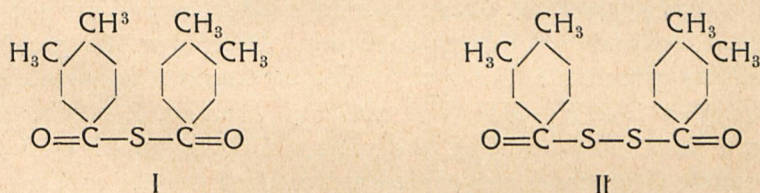
Przejsie od 1,2-dwumetylo-4-bromobenzenu do kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego drogą reakcji Grignarda nie jest opisane w literaturze, toteż w wykonaniu tej syntezy kierowaliśmy się wskazówkami, podanymi przez Gilmana<sup>2)</sup> w przypadku otrzymywania kwasu  $\alpha$ -naftoesowego. Stosując tę metodę, stwierdziliśmy, że 1,2-dwumetylo-4-bromobenzen dobrze reaguje z magnezem. Reakcja przyłączania się dwutlenku węgla do bromku magnezoorganicznego przebiega również w sposób zupełnie normalny. Wydajność kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego, wynosiła około 60%, była zatem zadowalająca.

Chlorobezwodnik kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego otrzymaliśmy przez działanie chlorku tionylu na ten kwas według wskazówek G. T. Morgana i A. Coulsona<sup>3)</sup>.





Reakcję chlorobezwodnika kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoesowego z siarkowodorem prowadzono, przepuszczając go przez wrzący roztwór chlorku w ksylenie. Wydzielanie się chlorowodoru trwało kilkadziesiąt godzin. W rezultacie otrzymaliśmy mieszaninę związków usiarczonych, z której, przez wielokrotną krystalizację frakcjonowaną (benzen + eter naftowy) wyodrębniliśmy w stanie chemicznie czystym tylko jednosiarczek dwu-as-*o*-ksyloylu (I).



Jest to bezbarwna substancja krystaliczna, topn. w t. 119° — 120°. Rozpuszcza się bardzo dobrze w siarczku węgla, w pirydynie; dobrze w benzenie, chloroformie, acetonie, gorzej w eterze i w alkoholu, a zupełnie źle w eterze naftowym. Ogrzana z odrobiną sody do temp. nieco wyższej od swego punktu topnienia zabarwia się na fioletowo.

Z pozostałej po wyodrębnieniu pewnej części jednosiarczku znacznej ilości materiału nie udało się drogą krystalizacji wydzielić żadnego produktu jednorodnego. W przypuszczeniu, że mamy do czynienia z mieszaniną jednosiarczku i dwusiarczku, działaliśmy na nią rozcieńczonym alkoholowym roztworem amonjaku. Pokazało się, że podczas krótkotrwałego działania tego odczynnika ulega rozkładowi tylko jednosiarczek dwu-as-*o*-ksyloylu, gdy natomiast dwusiarczek pozostaje w tych warunkach niezmienny. Wykorzystując tę różną odporność jednosiarczku i dwusiarczku na działanie rozcieńzonego alkoholowego roztworu amonjaku, wyodrębniliśmy również i dwusiarczek dwu-as-*o*-ksyloylu (II) w postaci bezbarwnego produktu krystalicznego o t. topn. 127 — 128°, zabarwiającego się od śladów sody, nieco powyżej tej temp., na kolor czerwony.

Próby powyższe pozwoliły również na stwierdzenie, że jednosiarczek dwu-as-*o*-ksyloylu, pod działaniem alkoholowego roztworu amonjaku, rozkłada się na aminę kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoesowego oraz na sól amonową kwasu 1,2-dwumetylo-4-tiobenzoesowego, co jest zgodne z danymi Engelhardta, Łacznynowa i Małyszewa<sup>4)</sup>, dotyczącymi skutków działania amonjaku na jednosiarczki kwasowe.



Aminę kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego zidentyfikowaliśmy przez przeprowadzenie jej w kwas 1,2-dwumetylo-4-benzoowy sposobem Gattermanna<sup>5)</sup>, polegającym na działaniu kwasu azotowego na aminy kwasowe. Utożsamienie soli amonowej kwasu 1,2-dwumetylo-4-tiobenzoowego dokonaliśmy na drodze utlenienia tej soli jodem na dwusiarczek dwu-as-o-ksyloylu.

Na podstawie otrzymanych wyników należy stwierdzić, że działanie siarkowodoru na chlorobezwodnik kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego prowadzi do utworzenia mieszaniny jednosiarczku i dwusiarczku ze zdecydowaną przewagą pierwszego.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Produkty wyjściowe.* Przyrządzanie produktów wyjściowych rozpoczęliśmy od 1,2-dwumetylo-4-bromobenzenu. Bromując 106 g *o*-ksylenu, otrzymywaliśmy przeciętnie 110 g czystego już, dwukrotnie przedestylowanego, wrzącego w t. 213°—215° (760 mm Hg) bromku. Z niego, używając go porcjami, kilka razy po 37 g (0,2 mola), a także po 40 i 50 g, przez właściwą reakcję Grignarda, nasycanie dwutlenkiem węgla i rozkład wytworzonego produktu 25%-m kwasem siarkowym, otrzymaliśmy odpowiednio 18 g (60% wydajności teoretycznej) oraz 20 i 25 g (56% i 61% wyd. teor.) kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego. Kwas ten krystalizowaliśmy z alkoholu, a następnie z ksylenu. W nim kwas jest lepiej rozpuszczalny, niż w alkoholu, co powodowało większe straty, lecz dawało możliwość szybszego oczyszczenia. Używany do dalszej przeróbki kwas 1,2-dwumetylo-4-benzoowy topniał w temp. 164,5 — 166°. Ogrzewany z chlorkiem tionylu przeszedł on w chlorobezwodnik, który wrzał w temp. 127° (17 mm Hg.). Z 65 g kwasu powstało 62 g chlorku as-*o*-ksyloylu, czyli 85,1% wydajności teoretycznej.

2. *Działanie siarkowodoru na chlorek as-*o*-ksyloylu i wyodrębnienie produktów reakcji.* W dwu dużych probówkach, opatrzonych chłodnicami odwróconymi, umieściliśmy po 30 g chlorku as-*o*-ksyloylu i po 35 cm<sup>3</sup> suchego ksylenu. Ustawwszy je szeregiem, przepuszczaliśmy przez roztwór w nich zawarty, ogrzewany do wrzenia, niezbyt silny strumień suszonego chlorkiem wapnia i pięciotlenkiem fosforu siarkowodoru z przyrządu Kippa. Reakcję prowadzono w ciągu 75 godzin, aż do prawie zupełnego zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Zawartość probówek miała wygląd ciemno czerwonej cieczy, w której, gdy ostygła, wytworzyła się pewna ilość produktu krystalicznego (22 g). Został on odessany od cieczy; z niej, po odparowaniu ksylenu, był otrzymany materiał o konsystencji mazistej, a ten, zarówno jak i produkt krystaliczny, został wyklócony z 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w celu usunięcia kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego (z materiału mazistego wydzielono ok. 1 g, z produktu krystalicznego — ślady). Po od-



czyszczeniu od sody materiał mazisty częściowo zakryształizował, a po odessaniu smolisty przesącz już nie nadawał się do dalszego opracowania; krystaliczny natomiast osad (13 g), gdy go przemyto niewielkimi ilościami benzenu i acetonu, wykazał temp. topn. 106—112°, zgodną z temp. topn. otrzymanego początkowo produktu krystalicznego. Złączyliśmy je razem i przystąpiliśmy do wyodrębnienia składników tej mieszaniny. Próby rozdzielenia za pomocą krystalizacji z benzenu, chloroformu, acetonu, alkoholu, eteru, siarczku węgla, pirydyny dały wynik ujemny. Dopiero przez krystalizację frakcjonowaną z mieszaniny benzenu z eterem naftowym udało się wyodrębnić bezbarwną frakcję krystaliczną o niezmienniej temp. topn. 119—120°.

Jej analiza dała wyniki następujące:

I.	Z 0,2122 g produktu otrzymano 0,5635 g CO <sub>2</sub> i 0,1135 g H <sub>2</sub> O	
II.	„ 0,1984 „ „ „ 0,5263 „ „ 0,1085 „ „	
III.	„ 0,1917 „ „ „ „ „ „	0,1548 g BaSO <sub>4</sub>
IV.	„ 0,2040 „ „ „ „ „ „	0,1617 „ „

Dla C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S wyliczono C — 72,48%; H — 6,04%; S — 10,74%.

Znaleziono: I C — 72,42%; H — 6,03%;

II C — 72,39%; H — 6,02%.

III S — 11,09%

IV S — 10,89%

Dane powyższe, wraz z opisaniami niżej rezultatami działania amonjaku na produkt badany, świadczą, że jest to jednosiarczek dwu-as-o-ksyloylu.

Z szeregu pozostałych frakcyj krystalicznych, pozornie zupełnie czystych, lecz topniejących w granicach kilku stopni, jedną w ilości 6 g (temp. topn. 89 — 98°), zadaną 15 cm<sup>3</sup> bezwodnego alkoholu i 10 cm<sup>3</sup> nienasyconego roztworu amonjaku w alkoholu, kłóciliśmy w ciągu 15-u minut; poczem zabarwiony na żółto roztwór odessaliśmy od pozostałego osadu. Po krystalizacji z benzenu, a następnie z acetonu substancja ta, otrzymana w ilości 1 g, wykazała temp. topn. 127 — 128°; stopiona z odrobiną sody zabarwiała się na czerwono.

Analiza dała rezultaty następujące:

I.	Z 0,1302 g substancji otrzymano 0,3112 g CO <sub>2</sub> i 0,0654 g H <sub>2</sub> O	
II.	„ 0,1676 „ „ „ 0,4020 „ „ 0,0834 „ „	
III.	„ 0,2022 „ „ „ „ „ „	0,2884 g BaSO <sub>4</sub>
IV.	„ 0,1676 „ „ „ „ „ „	0,2393 „ „

Dla C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OS wyliczono C — 65,45%; H — 5,45%; S — 19,39%

Znaleziono: I C — 65,18%; H — 5,57%;

II C — 65,41%; H — 5,52%.

III S — 19,58%

IV S — 19,62%

Porównanie wyników analizy z teoretyczną zawartością węgla, wodoru i siarki w cząsteczce dwusiarczku dwu-as-o-ksyloylu pozwala stwierdzić, że badana substancja jest nim w istocie.



3. *Produkty rozkładu jednosiarczku dwu-as-o-ksyloylu pod wpływem amonjaku.* Z żółtego alkoholowego przesączu, po odessaniu od niego dwusiarczku dwu-as-o-ksyloylu był odparowany do sucha rozpuszczalnik. Pozostałość ekstrahowaliśmy benzenem — część się rozpuściła; z tego roztworu, po wyparowaniu benzenu, otrzymaliśmy oprócz materiału stałego jeszcze niewielką ilość substancji oleistej żółtej o przykrym zapachu. Rozpuszczona w acetonie i poddana działaniu rozcieńczonego roztworu jodu w jodku potasu, uległa ona utlenieniu na dwusiarczek dwu-as-o-ksyloylu, który został wydzielony w sposób zwykły. To zachowanie się i wygląd substancji oleistej uprawnia do przypuszczenia, że był to wolny kwas 1,2-dwumetylo-4-tiobenzoesowy. Materiał stały rozpuścił się w znacznej części w gorącej wodzie — pozostałość nierozpuszczalna okazała się dwusiarczkiem — i krystalizował ze stygnącego roztworu w postaci długich igieł, topniejących w temp. 111—113,5°. Analiza jakościowa wykazała obecność w nim azotu oraz brak siarki. W przypuszczeniu, że mamy do czynienia z aminą kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoesowego, 0,4 g tej substancji zostały rozpuszczone w 20%-m kwasie siarkowym, roztwór ogrzany do wrzenia i odpowiednio potraktowany 10%-m roztworem 0,8 g azotynu sodowego. Wytworzony biały osad krystaliczny topniał w temp. 162—164° i posiadał inne cechy, zgodne z własnościami kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoesowego. Nie ulega tedy żadnej wątpliwości, że substancja o temp. topn. 111—113,5° była to amina tego kwasu, aczkolwiek jej temp. topn. odbiegała znacznie od podanej w literaturze<sup>6)</sup> (130—131°).

Drugi składnik przesączu alkoholowego, nierozpuszczalny w benzenie, mający wygląd jasno żółtej masy krystalicznej, okazał się dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Z wodnego roztworu jod w jodku potasowym wytrącił osad dwusiarczku dwu-as-o-ksyloylu. Wobec tego produkt badany uznaliśmy za sól amonową kwasu 1,2-dwumetylo-4-tiobenzoesowego.

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

W pracy niniejszej dokonano syntezy kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoesowego drogą reakcji Grignarda z 1,2-dwumetylo-4-bromobenzenu, opierając się na analogji z otrzymywaniem kwasu  $\alpha$ -naftoesowego z  $\alpha$ -bromonaftalenu. Chlorobezwodnik kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoesowego poddano działaniu siarkowodoru; powstała mieszanina nienotowanych dotychczas w literaturze: jednosiarczku i dwusiarczku dwu-as-o-ksyloylu z przewagą jednosiarczku — bezbarwnej substancji krystalicznej o temp. topn. 119—120°. Dwusiarczek dwu-as-o-ksyloylu, podobnie jak i jednosiarczek, bezbarwny i krystaliczny, topniejący w temp. 127—128°, został wyodrębniony z mieszaniny przez rozkład jednosiarczku alkoholowym roztworem amonjaku. Stwierdzono również, że jednosiarczek dwu-as-o-ksyloylu pod działaniem



alkoholowego roztworu amonjaku rozkłada się z wytworzeniem aminy kwasu 1,2-dwumetylo-4-benzoowego i soli amonowej kwasu 1,2-dwumetylo-4-tiobenzoowego.

Zakład Chemji Organicznej  
Politechniki Warszawskiej.

---

### R é s u m é.

Les auteurs ont obtenu l'acide 1,2-diméthyl-4-benzoïque par la méthode de Grignard en partant du 1,2-diméthyl-4-bromobenzène en analogie avec la synthèse de l'acide  $\alpha$ -naphtoïque en partant du  $\alpha$ -bromonaphtalène.

Le chlorure de cet acide donne sous l'action de  $H^2S$  un mélange de mono- et disulfure de di-*o*-xyloyle (asym.) où le monosulfure se trouve en quantité prépondérante. Ces sulfures, qui n'ont pas été décrits antérieurement, constituent des substances incolores, cristallines. F. 119—120° (monosulfure) et 127—128° (disulfure).

Pour isoler le disulfure du mélange des dérivés sulfurés, le monosulfure a été décomposé avec une solution alcoolique d'ammoniac. Sous son action ce monosulfure se transforme en amide 1,2-diméthyl-4-benzoïque ainsi qu'en 1,2-diméthyl-4-thiobenzoate d'ammonium.

Institut de Chimie Organique  
de l'Ecole Polytechnique.  
Warszawa.

---

### P R Z Y P I S Y:

- 1) Jacobsen, Ber. 17, 2372 (1884); 2) H. Gilman, Organic Syntheses 11, 80 (1931); 3) G. T. Morgan i A. Coulson, J. Chem. Soc. London 2326 (1931); 4) Engelhardt, Latschinoff, Malyscheff, Z. 4, 354 (1868); 5) Gattermann, Ber. 32, 1118 (1899); 6) Gattermann, A. 244, 52 (1888).
-