ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Tadeusz Mazoński, Stefan Goszczyński

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

Siarkowe pochodne kwasu stearynowego

Streszczenie. Otrzymano pochodne kwasu stearynowego zawierające siarkę dwuwartościową przy węglu alfa: kwas α-merkaptostearynowy, odpowiadający mu dwusiarczek oraz kwas dwukarboksylowy siarczku dwu-n-heptadecylowego. Produktem wyjściowym był kwas stearynowy, który w pierwszym stadium poddawano bromowaniu. Atom bromu w położeniu alfa wymieniano na siarkę przez działanie kwaśnym siarczkiem potasowym (kwas α-merkaptostearynowy), oraz siarczkiem obojętnym (kwas dwukarboksylowy siarczku-dwu-n-heptadecylowego). Kwas dwukarboksylowy dwusiarczku dwu-n-heptadecylowego otrzymano przez utlenienie kwasu α-merkaptostearynowego jodem w roztworze alkoholowym. Identyfikację nie opisanego dotyhczas dwukarboksylowego kwasu siarczku dwu-n-heptadecylowego uzupełniono otrzymaniem soli S-benzylo-izotiouroniowej podając jej temperaturę topnienia.

Tematem niniejszej pracy jest otrzymanie siarkowych pochodnych kwasu stearynowego zawierających siarkę dwuwartościową przy węglu alfa, a w szczególności dwukarboksylowego kwasu siarczku dwu-n-heptadecylowego. Substancje te jako ewentualne inhibitory, przeznaczono do badań nad ich zdolnością hamowania rozpuszczalności żelaza w kwasach mineralnych.

Jako materiału wyjściowego użyto do syntezy czystego kwasu stearynowego otrzymanego przez bardzo staranne oczyszczenie technicznej stearyny w drodze krystalizacji oraz wydzielania w postaci soli magnezowej i wreszcie przez frakcjonowaną destylację próżniową.

Drogą do zamierzonej syntezy było otrzymanie najpierw kwasu α-bromostearynowego, z którego działaniem kwaśnego albo obojętnego siarczku potasowego uzyskiwano pożądane pochodne.

Reakcja chlorowcowania kwasów tłuszczowych przebiega stosunkowo łatwo, przy czym najłatwiej zachodzi substytucja wodoru przy węglu bezpośrednio związanym z grupą karboksylową, tj. przy węglu alfa. I tak przy bezpośrednim oddziaływaniu bromem na kwas stearynowy w obecności czerwonego fosforu reakcja przebiega z wytworzeniem α-bromopochodnej i równoczesnym przekształceniem grupy karboksylowej na grupę —CO · Br według równania [1].

$$3\ C_{16}H_{33}CH_2COOH + P + 11Br \longrightarrow 3\ C_{16}H_{33}\underset{\underset{Br}{|}}{CH} \cdot CO \cdot Br + HPO_3 + 5HBr$$

Wytwór reakcji bromowania traktowany następnie wodą ulega łatwo hydrolizie odszczepiając brom z kwasowej grupy —CO · Br w formie bromowodoru. W rezultacie otrzymuje się wolny kwas α-bromostearynowy.

$$C_{16}H_{33}CH \cdot Br \cdot CO \cdot Br + H_2O \longrightarrow C_{16}H_{33}CH \cdot Br \cdot COOH + HBr$$

Proces bromowania kwasu stearynowego przeprowadzono w oparciu o dwie publikacje, w których podane przepisy dla otrzymania jego α-bromopochodnej znacznie różniły się między sobą pod względem ilości używanego do reakcji bromu. W jednej z nich [2] przepis poleca stosowanie bromu prawie ze 100% nadmiarem, w drugiej [3] autor wprowadza do reakcji tylko około 10% nadmiar. Sprawdzono oba przepisy na próbkach 10-gramowych, które poddawano bromowaniu w aparaturze ze szlifami szklanymi. Przepis zalecający 10% nadmiar bromu nie dawał jednak dobrych wyników, reakcja prowadzona w świetle rozproszonym zachodziła dość opornie i trudno było doprowadzić ją do momentu zupełnego zaniku bromu. Przy naświetlaniu lampą kwarcową albo nawet zwykłą 200-watową żarówką reakcja co prawda przebiegała nieco lepiej, a brom przereagowywał niemal zupełnie, lecz mimo to wyniki były niezadowalające. Wydajność reakcji była mała, a produkt bromowania był bardzo silnie zanieczyszczony, wykazywał zbyt niską temperaturę topnienia i nie dawał się łatwo oczyścić nawet przez kilkakrotną krystalizację z lodowatego kwasu octowego.

Przy próbach prowadzonych ze 100% nadmiarem bromu stwierdzono że reakcja w świetle rozproszonym przebiega ze znacznie lepszym rezultatem w czasie krótszym, bo w ciągu 5 godzin i w temperaturze 80 °C. Po tym okresie praktycznie zanika wydzielanie się bromowodoru, choć znaczna jeszcze ilość bromu pozostaje w mieszaninie reakcyjnej. W tak zachowanych warunkach reacji, uzyskuje się daleko lepszą wydajność surowego kwasu α-bromostearynowego, który już po jednokrotnej krystalizacji z lodowatego kwasu octowego wykazuje temperaturę topnienia leżącą w granicach 57 ° — 58 °C. W bromowaniu z równoczesnym naświetlaniem promieniami ultrafioletowymi i przy zachowaniu pozostałych parametrów, otrzymano surowy produkt z wydajnością przekraczającą obliczoną, co — jak później stwierdzono — było spowodowane wytworzeniem się produktów wyżej zbromowanych. Jednakże i w tym przypadku oczyszczanie surowego monobromokwasu nie nastręczało większych trudności, ponieważ wyżej zbromowane pochodne są znacznie łatwiej rozpuszczalne w kwasie octowym. Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń,

zarówno użycie 10% jak i stosowanie 100% nadmiaru bromu nie prowadzi do oczekiwanych rezultatów. W przypadku pierwszym produkt reakcji jest zbyt zanieczyszczony, gdyż zawiera znaczne ilości wyjściowego, niezbromowanego surowca, co wręcz uniemożliwia otrzymanie dostatecznie czystej α-bromopochodnej. W drugim znowu wypadku uzyskuje się co prawda czysty związek, lecz przy dużym rozchodzie bromu wydajność pożądanego związku obniża się, a nadto kilkakrotna krystalizacja pociąga za sobą dodatkowe straty.

Doświadczenia prowadzone w dalszym ciągu pozwoliły ostatecznie na opracowanie przepisu, według którego przy 50% nadmiarze bromu otrzymywano kwas α-bromostearynowy z dobrą wydajnością.

Otrzymywanie kwasu α-bromostearynowego

Do kolby (ze szlifami), umieszczonej na łaźni wodnej i wyposażonej w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadzono starannie roztartą w moździerzu mieszaninę kwasu stearynowego z czerwonym fosforem, w stosunku 1 g fosforu na 25 g kwasu stearynowego. Następnie ostrożnie ogrzewano kolbę do stopienia się zawartości i nie przerywając ogrzewania wkroplono przy ciągłym mieszaniu 38 g bromu (około 50% nadmiaru) w okresie 45 minut. Po wkropleniu całej ilości reaktywu podnoszono stopniowo temperaturę łaźni wodnej aż do wrzenia i w tych warunkach prowadzono reakcję do chwili, kiedy wywiązywanie się bromowodoru praktycznie ustało. Przeciętny czas ogrzewania wynosił 4 do 5 godzin. Po zakończeniu ogrzewania, przelewano oleistą zawartość kolby do wody przy stałym mieszaniu, w celu przeprowadzenia hydrolizy wytworzonego w czasie reakcji bromku kwasowego. Podczas mieszania z wodą tworzy się na pół stała emulsja, którą po wielokrotnym przemywaniu wodą należy pozostawić na kilka godzin w spokoju, aby hydroliza przebiegła do końca, przy czym w tym okresie emulsja krzepnie na twardą masę. Skrzepły produkt rozpuszczono w benzenie przez ostrożne ogrzewanie na łaźni wodnej. Uzyskany ciemno zabarwiony roztwór benzenowy wytrząsano najpierw z wodnym tiosiarczanem sodowym, a następnie z wodą uzyskując ostatecznie roztwór prawie bezbarwny i zupełnie pozbawiony wolnego bromu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika na łaźni wodnej przy zmniejszonym ciśnieniu pozostałość krystalizowano z lekkiej benzyny, przy czym otrzymano drobno krystaliczny związek topniejący w 47°—58° C. Produkt ten w celu dalszego oczyszczenia poddano następnie dwukrotnej krystalizacji z lodowatego kwasu octowego. W rezultacie otrzymano czysty kwas α-bromostearynowy krystalizujący w dużych i dobrze wykształconych blaszkach, które wykazują temperaturę topnienia 59,5° — 60,5 °C (zgodnie z danymi literatury).

Wydajność czystego związku 70%
Analiza: $C_{18}H_{35}O_2Br$
obliczono: 22,00% Br;
znaleziono: 21,93% Br.

Kwas α-merkaptostearynowy

Opierając się na przepisie podanym przez A. Eckerta i O. Hallę [4] otrzymywano kwas α-merkaptostearynowy przez ogrzewanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną soli potasowej kwasu α-bromostearynowego z świeżo przyrządzonym alkoholowym roztworem kwaśnego siarczku potasowego.

$$C_{16}H_{33}CH \cdot Br \cdot COOK + KHS \longrightarrow C_{16}H_{33}\underset{\underset{SH}{|}}{CH} \cdot COOK + KBr$$

Opisany przez Eckerta i Hallę sposób prowadzenia reakcji wzbudzał od razu pewne zastrzeżenia, np. w odniesieniu do zalecanego przez autorów czasu ogrzewania ((22 godziny). Wiadomo przecież, że u łańcuchowych pochodnych chlorowcowych wiązanie między węglem a chlorowcem jest na ogół dosyć labilne, dzięki temu zaś wymiana chlorowca na inne grupy charakterystyczne przebiega raczej łatwo. Tego typu reakcje wymiany biegną zwykle z dość dużą szybkością jako zbliżone do procesów jonowych. I rzeczywiście w czasie przeprowadzanych doświadczeń nad realizacją wymiany bromu w kwasie α-bromostearynowym na grupę sulfhydrylową zaobserwowano, że wypadanie osadu trudno rozpuszczalnej w alkoholu soli potasowej kwasu α-merkaptostearynowego zachodzi przede wszystkim w początkowej fazie ogrzewania, tj. w okresie pierwszych 30 min. Należy jednak zaznaczyć, że w tak krótkim czasie reakcja nie przebiega w zupełności do końca, ponieważ w ostatecznym produkcie nawet po jednogodzinnym ogrzewaniu stwierdzano zawsze obecność wyjściowej bromopochodnej, co prawda w niewielkich ilościach. Natomiast w produktach otrzymywanych przy dwugodzinnym prowadzeniu reakcji stwierdzano jedynie ślady chlorowca.

Chcąc jednak sprawdzić dokładność wspomnianego przepisu przeprowadzono kilka prób w warunkach zalecanych przez autorów. W wyniku stwierdzono, że:

1) otrzymywany produkt końcowy wykazywał zbyt niską temperaturę topnienia i dopiero po wielokrotnie przeprowadzonej krystalizacji z lodowatego kwasu octowego udawało się otrzymać substancję topniejącą w 74 °C (ale nie ostro),

2) przy miareczkowaniu oczyszczonego w ten sposób związku 0,5 n

alkoholowym roztworem jodu w celu utlenienia merkaptanu do dwusiarczku zużycie jodu było o około 40% za niskie.

Wobec powyższego postanowiono przepis zmodyfikować wprowadzając dwie zasadnicze zmiany w przepisie:

1) skrócenie czasu ogrzewania do 2 godzin,

2) prowadzenie reakcji w atmosferze beztlenowej, aby uniknąć ewentualnego utlenienia się merkaptanu do dwusiarczku.

Dla przeprowadzenia doświadczeń w atmosferze beztlenowej, zastosowano kolbę, wyposażoną w chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Aparatura była szczelna, a komunikacja z otoczeniem następowała poprzez chłodnicę, dołączone do niej 2 płuczki z roztworem pirogallolu i wreszcie rurę szklaną, ogniotrwałą, w której umieszczono siatkę miedzianą. Do kolby opisanego zestawu wlewano kilkanaście ml eteru i po włączeniu pompki wodnej ewakuowano zestaw do chwili wyparowania wprowadzonej cieczy. Następnie wypełniano aparaturę azotem uwolnionym od śladów tlenu przez przepuszczanie gazu nad rozżarzoną siatką miedzianą. Dopiero do tak przygotowanej aparatury wlewano najpierw alkoholowy roztwór soli potasowej kwasu α-bromostearynowego, a następnie świeżo przyrządzony roztwór kwaśnego siarczku potasowego w alkoholu, po czym zawartość kolby ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 2 godzin.

Rezultatem przeprowadzonych doświadczeń w warunkach zmodyfikowanego przez nas przepisu było otrzymanie ostatecznej substancji z zadowalającą wydajnością. Uzyskany produkt siarczkowania już po jednokrotnym przekrystalizowaniu z lekkiej benzyny topnieje w temperaturze 75° — 78 °C. Wydajność wynosi 85%. Przy dalszym oczyszczaniu produktu o temperaturze topnienia 75° — 78 °C w drodze krystalizacji z lodowatego kwasu octowego otrzymano czysty kwas α-merkaptostearynowy topniejący w temperaturze 78° — 79 °C.

Analiza

$$C_{16}H_{33}\underset{\underset{SH}{|}}{C}H \cdot COOH = C_{18}H_{36}O_2S;$$

Obliczono: 10,13% S;

Znaleziono: 9,86%;

3,2917 g. substancji zużyło 18,9 ml 0,5 n jodu,

obliczono: 20,8 ml 0,5 n jodu.

Kwas αα-dwukarboksylowy dwusiarczku dwu-n-heptadecylowego

Związek ten otrzymano według przepisu Eckerta i Halli [4] na drodze utlenienia kwasu α-merkaptostearynowego jodem w roztworze alkoholowym.

W kolbie pojemności 250 ml przyrządzono alkoholowy roztwór kwasu α-merkaptostearynowego (10 g kwasu na 150 ml alkoholu etylowego), do którego wkraplano następnie przy intensywnym mieszaniu obliczoną ilość mianowanego, alkoholowego roztworu jodu. Początkowo barwa roztworu zanikała bardzo szybko, niemal natychmiast; dopiero przy końcu zabarwienie znikało coraz wolniej, a po wkropleniu całej ilości jodu zabarwienie rotworu utrzymało się. Po dalszym 2-godzinnym, ale bardzo łagodnym ogrzewaniu na łaźni wodnej, roztwór oziębiono i odmiareczkowano nie przereagowany jod roztworem tiosiarczanu sodowego. Następnie oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość przekrystalizowano z lekkiej benzyny otrzymując substancję bardzo jeszcze zanieczyszczoną, na co wskazywała niska temperatura topnienia 71° — 74 °C. Dalsze oczyszczanie tej substancji w drodze krystalizacji najpierw jej soli potasowej z alkoholu etylowego, a następnie wolnego kwasu początkowo z benzyny, a później z lodowatego kwasu octowego, doprowadziło w rezultacie do otrzymania czystego związku topniejącego w temperaturze 77° — 78 °C.

Analiza: $C_{36}H_{70}O_4S_2$;
Obliczono: 10,16% S;
Znaleziono: 10,04% S.

Kwas αα-dwukarboksylowy siarczku dwu-n-heptadecylowego

W dążeniu do otrzymania nie opisanego dotychczas αα-dwukwasu siarczku dwu-n-heptadecylowego postanowiono oprzeć się na analogicznej reakcji jak przy kwasie α-merkaptostearynowym, zastępując w tym przypadku kwaśny siarczek potasowy siarczkiem obojętnym (K_2S). Takie postępowanie było uzasadnione znanymi z literatury [5], [6], [7] syntezami siarczków o podobnej budowie, które otrzymywane były również w oparciu o pochodne chlorowcowe związków tłuszczowych: [5], [6], [7].

Do alkoholowego roztworu 10 g kwasu α-bromostearynowego dokładnie zobojętnionego (po łagodnym ogrzaniu) alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego wkroplono świeżo przygotowany roztwór obojętnego siarczku potasowego w alkoholu. Ilość dodanego siarczku potasowego stosowana do reakcji wynosiła 150% ilości teoretycznie potrzebnej. Po 2-godzinnym ogrzewaniu substratów pod chłodnicą zwrotną oddestylowano

rozpuszczalnik, a pozostałość rozłożono kwasem octowym do całkowitego rozpuszczania się osadu. Roztwór wlano do rozcieńczonego, około 5% kwasu solnego, przy czym wydzielił się olej natychmiast krzepnący. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu przekrystalizowano surowy produkt z lekkiej benzyny uzyskując ogólną wydajność 80% teorii. Produkt po pierwszej krystalizacji topniał w temperaturze 82° — 86 °C. Przez ponowną przemianę wolnego kwasu w roztworze alkoholowym na jego sól potasową, trudno w nim rozpuszczalną i kolejne rozłożenie soli oraz krystalizację wolnego kwasu ponownie z benzyny, a następnie z lodowatego kwasu octowego, otrzymano w wyniku substancję topniejącą w temperaturze 90° — 91,5 °C.

Analiza: $C_{36}H_{70}O_4S$.

Przez miareczkowanie w roztworze alkoholowym wobec fenoloftaleiny znaleziono równoważnik 305,80;

Obliczono: 299,49;

Znaleziono: 5,46, 5,40, 5,39% S;

Obliczono: 5,36% S.

Ponadto przez działanie chlorku S-benzylo-izotiomocznika na sól potasową otrzymanego siarczku uzyskano pochodną S-benzylo-izotiomocznikową w postaci soli krystalizującej w formie cienkich, długich, jedwabistych igiełek o temperaturze topnienia 155 °C.

Analiza: $C_{36}H_{68}O_4\ S(C_6H_{11}N_2S)_2 = C_{52}H_{90}O_4N_4S_3$.

Znaleziono: 5,83% N.

Obliczono: 6,01% N.

Bibliografia

[1] F. Krafft, A. Beddies, Ber., **25**, 482.
[2] K. Auwers, R. Bernhardi, Ber., **24**, 2227.
[3] C. Hell, J. Sadomsky, Ber., **24**, 2390.
[4] A. Eckert, O. Halla, M. **34**, 1811.
[5] J. M. Lovèn, Ber., **27**, 3059.
[6] J. M. Lovèn, J. pr. Ch., **32**, 102.
[7] J. M. Lovèn, J. pr. Ch., **33**, 113.

РЕЗЮМЕ

Серные производные стеариновой кислоты

Получено производные стеариновой кислоты содержающие двухвалентную серу при атоме угля альфа: альфа-меркаптостеариновой кислоту, соответствующий ей дисульфид и дикарбоновую кислоту ди-н-гептадецилового сульфида.

Исходним продуктом была стеариновая кислотн, которую в первой стадии бромировано. Атом брома в положении альфа заменяли серой действием кислого сульфида калия (альфа-меркоптостеаринования кислота) и сул:фида калия (дикарбоновая кослота ди-н-гептедецилового сульфида).

Дикарбоновую кислоту ди-н-гептедецилового дисульфида получено окислением альфа-меркаптостеариновой кислоты йодом в растворе этилового спирта. Характеристику неописанной до сех пор дикарбоновой кислоты ди-н-гоптедецилового сульфида дополнено получением s-бензило-изотиоуреидовой соли и определением её температуры плавления.

ZUSAMMENFASSUNG

Schwefelderivate der Stearinsäure

Es wurden Derivate von Stearinsäure erhalten, die zweiwertigen Schwefel bei dem α-Kohlenstoffatom erhalten, und zwar: die αMercaptostearinsäure, ihr Bisulfid und die Bis-Heptadecylsulfid-1-1′-dicarbonsäure. Als Ausgangsmaterial diente Stearinsäure, die zuerst bromiert wurde. Das α-Bromatom wurde durch Schwefel ersetzt mit Hilfe von Kaliumbisulfid (1-Marcaptostearisäure) und von Kaliumsulfid (Bis-n-Heptadecylsulfid-1-1′-dicarbonsäure).

Die bis-n-Heptadecylsulfid-1-1′-dicarbonsäure wurde durch Oxydation von α-Mercaptostearinsäure mit Jod in Alkohollösung erhalten.

Um die bis jetzt in der Literatur noch nicht beschriebene bis-n-Heptadecysulfid-1-1′-dicarbonsäure näher zu bestimmen, wurde ihr Iso-thioureid-S-benzylsalz hergestellt. Es wurde Schmelzpunkt dieses Salzes bestimmt.