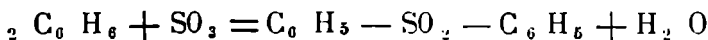


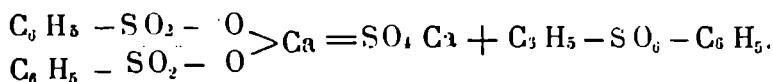
SULFOBENZIDA

Prin acțiunea anhidridei sulfurice asupra benzolului, *Mitscherlich* obține în 1835 *Sulfobenzida*, conform următoarei reacțiuni :

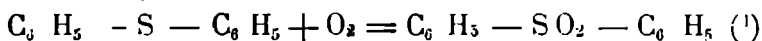


În anul 1862, *Freund*, găsi același corp în produsele distilațiunii uscate al derivatului monosulfonic de la benzol.

Reacțiunea poate fi reprezentată în modul următor, plecând de la sarea sulfonică a calciului :

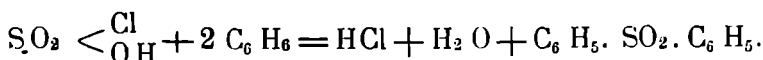


Stenhouse în 1867 ajunse la același rezultat oxidând sulfura de phenyl în diferite moliuri. Oxigenul în acest caz se alipește numai la moleculă.



Și în acest caz, e curios de observat, că înainte de a se căuta cel mai simplu și practic mijloc pentru a obține *sulfobenzida*, s'a mai indicat trei synthese, pentru a căror realizare trebuie se plecăm de la corpi destul de greu de obținut.

Astfel *Knapp*, au obținut'o puind în prezență, corpii următori :

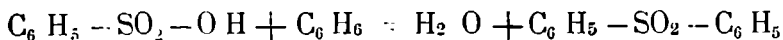


Michaël și *Adair* (2) ajunseră la același rezultat, înfierbântând la 150° corpii următori, în un tubu închis :

1) Wurtz. Diction. de Chimie. T. I. pagina 539.

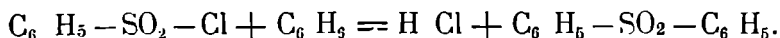
idem Suplem. au Diction. pag. 274.

(2) Handbuch der Organ. Chemie, von F. Beilstein Band II Lieferung 7 - 1887 pagina 505.



În fine *Beckurtz* și *Otto* în 1878, obținură Sulfobenzida, profitând de acțiunea chlorurului de Aluminiu, pe care o descoperiseră puțin mai înainte D-nii *Friedel* și *Crafts*.

Et plecară de la Chlorura Sulfoniului benzolului :

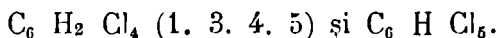
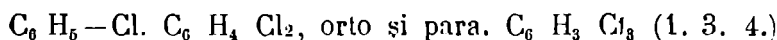


Iată acum în ce condițiuni facile și simple se obține Sulfobenzida, în destul de mare cantitate.

Este aproape un an de când am început un studiu relativ la acțiunea acidului sulfuric concentrat ($D = 1.83$ la $14^{\circ} R$) asupra benzolilor chlorurați superiori, în mersul căruia am constatat că adesea alătura cu derivatul sulfonic corespundent, se obține și un alt corp, prin o reacțiune concomitentă, care e o materie colorantă. Grupului total al acestor nouă materii colorante, le-am dat numirea de *Franceine* (1).

Am găsit în urmă că prin acțiunea acidului sulfuric asupra numeroșilor corpi, fie din seria aromatică, fie din cea grasă, cu catenă închisă, se obține tot-d'a-una o Franceină (2).

S'a studiat cu deosebire Franceinele ce derivă de la benzinele chlorurate următoare :



Astfel am putut constata că dacă Franceinele se produc cu atât mai ușor și în cantitate mare cu cât corpul e

(1) Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées supérieures, par M. Istrati. Bul. de la Soc. Chimique de Paris. 5 Juillet 1887.

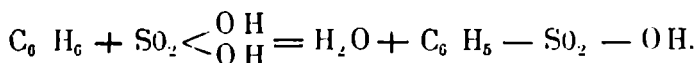
(2) Les Franceines. M. Istrati. Comptes Rendus de l'academie des sciences. Janvier 1888. No. 3.

mai avut în chlor, din contră derivatul sulfonic corespondent descrește, sau chiar dispăre cu totul.

În urma obținerii acestui rezultat, am căutat să ved dacă nu s'ar obține o franceină plecând direct de la Benzol.

Se știe că cu puțin mai înainte de descoperirea sulfobenzidei, Mitschelich, obținuse derivatul sulfonic al benzolului, punându'l pe acesta în contact cu acidul sulfuric, câte-va ore.

Reacțiunea următoare se petrece în acest caz și ea aș servit de tip la nenumărate altele mai în urmă :



Fată modul cum am procedat, neschimbând nimic din procedeul lui Mitscherlich, de cât că durata contactului aș fost prelungită și aș avut loc la o temperatură ceva mai înaltă.

Am introdus în un balon cu gâtul lung, de o capacitate de 600—700^{cc.} două sute centimetri cubi de benzol absolut pur, și 300^{cc.} acid sulfuric (D = 1,84 la 14° R.)

Deschiderea balonului era în raport cu un refrigerent Liebig, dispus ca pentru distilațiunile ordinare, și introdusă prin partea terminală în o sticlă goală, pentru a culege tot ce ar putea distila, dacă temperatura ar crește din întâmplare prea mult.

Dacă refrigerentul nu s'a pus ascendent, cauza e că mă așceptam la producerea de apă pe care voiam să o sustragă din amestecul pus se reacționeze.

Balonul era așezat pe două pânze metalice și încălzit prin o mică flacără — ardătorul Bunzen — atât de slabă însă, în cât amestecul nu ajungea la o temperatură mai înaltă de + 80° pentru ca benzolul se nu destile. Acel ce distila din întâmplare era îndată adunat în sticlă

dinpreună cu apa, de care separat fiind prin o pâlnie cu robinet, era reintrodus în balon.

Benzolul începe îndată a fi dizolvat și e complet dizolvat în acidul sulfuric după 2—3 zile, sau aproximativ 35 ore de încălzire.

Acidul sulfuric de asemenea, începe îndată a se înegri, și această culoare devine cu atât mai intensivă cu cât se încălzește mai mult timp.

Presupunând că această materie colorantă neagră ar fi o franceină, am continuat a încălzi sperând a crește cantitatea sa.

Franceine negre mai obținusem și cu derivații puțin chlorurați ai benzolului.

În aceste condițiuni se poate ușor vedea, că se produce și destila apă și ca bioxydul de sulf se produce ca și la celelalte franceine, însă mai puțin.

Ceia ce m'a surprins mai mult, e că după câte-va zile de fierbere de la disparițiunea benzolului — a 6 sau 7^o zile de la începutul reacțiunii — am observat puține cristale mici, incolore, ce se formau pe partea superioară a gâtului balonului.

Se producea dar în timpul reacțiunii, un corp solid, cristalisabil, și care se sublima la o temperatură ce nu putea trece în ori-ce caz + 150^o.

Am oprit atunci reacțiunea și conținutul balonului a fost turnat în un pahar de reacție, cu multă apă (2—3 litri).

Imediat liquidul lua o colorație neagră, în care însă se vedea formațiunea unui abundant precipitat cenușiu, cristalin.

S'a filtrat în urmă. Filtratul colorat în negru destul de intens, conținea, afară de această materie colorantă neagră, solubilă în apă, ca toate franceinele benzolului puțin chlo-

rurat, și o mare cantitate de acidul sulfonic: obținut de Mitscherlich, cu care s'a preparat sarea de calciu, și s'a și isolat acidul sulfonic pur, ferit de acidul sulfuric și materia colorantă.

Substanța de pe filtru se vedea că este un amestec de un corp în color și altul negricios.

Tratat acest amestec cu o leșie slabă de hidrat de potasiu, pe filtru rămâne numai substanța cristalină în coloră, și materia colorantă trece cu totul în soluția alcalină. Din această soluție ea este reprecipitată prin acidul chlorhidric concentrat.

Despre această substanță însă nu voi da nici un detaliu acum cu toată importanța sa, rămâne să ne ocupăm cu substanța cristalină.

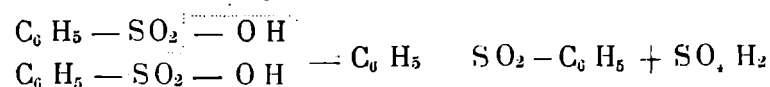
Ea este puțin solubilă în apă fierbinte din care cristalisă în formă de ace fine. Este cu deosebire solubilă în alcoolul fierbinte, când fiind decolorată perfect prin cărbune animal, cristalisă în splendide table romboidale.

Acest corp se topește la $+ 130^{\circ}$ și se sublimă cu ușurință. El conține sulfu, și analiza elementară ne a dat la sută: C — 66,74; H — 4,87.

Acest corp nu este altul de cât *Sulfo'benzida*; $C_6 H_5 - SO_2 - C_6 H_5$.

Ea se produce în aceste condiții în cantitate destul de mare, având în vedere înlesnirea cu care se găsesc corpi din care s'a produs, cred că este cel mai eficient și practic mijloc spre a o produce.

Cum putem însă a ne explica formațiunea sa? Lucrul pare foarte simplu. Sub influența excesului de acid sulfuric și a temperaturii rădicate — 150° — derivatul sulfonic se descompune în modul următor:



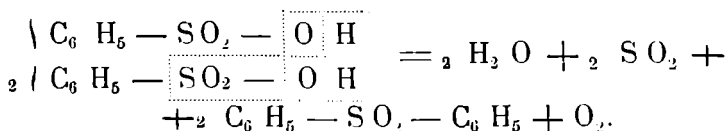
Există însă vre-o relațiune între sulfobenzida și materia colorantă ?

Cred că da. — Fierberea durând mai mult sulfobenzida se obține în cantitate mai mică și materia colorantă în cantitate mai mare.

Un elev al meu, studiază acum dacă se obține Sulfobenzida plecând de la derivatul sulfonic și acid sulfuric; precum și dacă se obține materia colorantă — franceina corespondentă — plecând de la sulfobenzidă, ceea-ce cred că și putem afirma deja.

În acest caz această franceină ar fi un product de oxydație — quinonă condensată — după cum am anunțat pentru Cl_5 — Franceina (1) și sper a o proba și pentru cele-l'alte.

Reacțiunea s'ar explica în modul următor și am avea și cheia producțiunii bioxydului de sulf și a oxygenului ce va oxyda sulfobenzida formată :



Asupra acestei chestiuni însă vom reveni în urmă. Pentru moment însă rămâne probat, că atunci când tratăm benzolul pur la +75) cu acid sulfuric ($D = 1,84$ la 140 R), afară de derivatul sulfonic obținut în 1834 de Mitscherlich, se mai obține o Franceină și Sulfobenzida. Acest mijloc este cred cel mai practic pentru obținerea acestui corp.

Trebue se adăogă, că Sulfobenzide, chlorurate însă, am obținut și cu următoarele benzoluri: $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Cl}$, $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl}_2$ ortho și para, precum și cu corpul $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl}_2 - \text{C}_2 \text{H}_5$ ($\text{Cl}_2 : 1.4$), — fapt ce intră foarte bine în deslegarea generală a reacțiunii prin care se obțin franceinele.

Dr. Istrati

18 Ianuarie 1888.

(1) Vezi același număr din Comptes Rendus.