

O zastosowaniu glinu metalicznego do syntez węglowodorów aromatycznych.

Przez

Kornela Radziewanowskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. z d. 6. maja 1895 r.
ref. czł. Bandrowski.

W roku 1870 zauważył Zinke, że po dodaniu do mieszaniny chlorku benzylu i benzolu małej ilości pyłku cynkowego wydziela się kwas solny i tworzy się dwufenilometan¹⁾. Dalsze badania pod tym względem doprowadziły do ogólnej zasady tworzenia się wielu węglowodorów aromatycznych, która polega na tem, że chlor z chlorków rodni tłuszczowych wraz z wodorem drobiny benzolowej wydziela się jako kwas solny, a pozostałe rodnie łączą się ze sobą w nową drobinę. Podobnie jak cynk, jednak mniej energicznie, zachowuje się żelazo, a w niektórych przypadkach także miedź i srebro. Większa część cynku pozostaje po ukończonej reakcyi zupełnie niezmieniona i tylko mała jego ilość zamienia się na chlorek cynkowy. Na czem polega mechanizm działania pyłku cynkowego, pozostaje dotychczas kwestyą niewyjaśnioną.

Wszystkie węglowodory aromatyczne, które się tworzą pod działaniem pyłku cynkowego na mieszaninę chlorków rodni tłuszczowych

¹⁾ Ann. 159, 347.

z benzolem, dają się otrzymywać nierównie łatwiej z tego samego materiału zapomocą chlorku glinowego. Metoda ta otrzymywania węglowodorów aromatycznych, wprowadzona w 1877 roku przez Friedla i Craft'sa została następnie szeroko opracowana przez rozmaitych chemików i postawiona na równi z pierwszorzędnymi metodami syntez chemicznych. Miejsce pyłku cynkowego w syntezach węglowodorów aromatycznych zastąpił więc chlorek glinowy. Techniczne jednak zastosowanie chlorku glinowego bywa zazwyczaj połączone z trudnościami, których usunięcie stanowiłoby ważny krok w dziedzinie praktyki laboratoryjnej. Pomijając już wygórowane ceny handlowe, należy chlorek glinowy do preparatów bardzo nietrwałych. Wilgoć, w czasie przechowywania i podczas doświadczeń wpływa na jego własności chemiczne i nieraz zamienia go na materiał zupełnie nieprzydatny do użytku. Na oko trudno jednak ocenić, jak daleko zabiana ta już postąpiła. W wątpliwych przypadkach używa się zazwyczaj świeżego chlorku glinowego. Jednak przy ilościowych próbach, wyłania się w razie zastosowania go do syntez pewna dowolność, która wynika ze zmiennych własności handlowego chlorku glinowego. W celu usunięcia tych trudności przeprowadziłem szereg doświadczeń co do otrzymywania węglowodorów aromatycznych zapomocą strużek glinowych i gazowego kwasu solnego, względnie strużek glinowych i chlorku rtęciowego. Użyte w tym celu materiały można mieć zawsze w stanie dokładnej czystości, a wpływ wilgoci w razie zachowania należytej ostrożności, nie wywiera na nie tak głębokich zmian. Z doświadczeń tych wynika, że podczas otrzymywania węglowodorów aromatycznych można chlorek glinowy zastąpić strużkami glinowymi i suchym kwasem solnym, względnie strużkami glinowymi i chlorkiem rtęciowym, przyczem wydajność syntezy wcale się nie zmniejsza. Strużki glinowe działają na mieszaninę chlorków i bromków rodni tłuszczowych z benzolem zupełnie podobnie, jak pyłek cynkowy. Wskutek zamiany glinu na chlorek glinowy następuje znany proces odszczepiania się kwasu solnego i kondensacji pozostałych rodnów, — tłuszczowych z aromatycznymi. Taki sam przebieg reakcyi znajdujemy podczas fermentacyjnego działania pyłku cynkowego. Nasuwa się więc pytanie, czy chlorek cynkowy, który powstaje przytem, nie odgrywa tej samej pośredniczącej roli, jaka przypada w podobnych warunkach chlorkowi glinowemu? Analogia działania w obydwu tych przypadkach jest uderzająca, jakto wykażą przeprowadzone doświadczenia.

I. Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych zapomocą strużek glinowych i kwasu solnego.

W jednym z doświadczeń co do zachowania się chlorków rodnii tłuszczowych w benzolowym roztworze w obecności strużek glinowych, ogrzewałem: 50 g. chlorku benzylu, 70 g. benzolu i 3 g. strużek glinowych do temperatury wrzenia płynu w naczyniu z chłodnicą odwróconą do góry. Wkrótce zauważyłem żywe wydzielanie się baniek kwasu solnego, a po kilku minutach reakcja przebiegała już tak gwałtownie, że część płynu wraz ze strużkami została wyrzuconą do chłodnicy. Gdy gaz przestał się wydzielać, rozłożyłem masę wodą, a po przemyciu i osuszeniu nad chlorkiem wapniowym, otrzymałem, zapomocą cząsteczkowej destylacji, 21 g. dwufenilometanu, obok znacznej ilości produktów maziastych, wrzących powyżej 300°C. Część strużek glinowych pozostała w czasie reakcji niezmieniona.

Dalsze badania pod tym względem wykazały, że działanie strużek glinowych na mieszaninę chlorku benzylu i benzolu rozpoczyna się już w zwykłej ciepłocie pokojowej, jeżeli tylko benzol został poprzednio nasycony gazowym kwasem solnym. Inne chlorki i bromki rodnii tłuszczowych zmieszane z benzolem zachowywały się w obecności strużek glinowych zupełnie analogicznie do chlorku benzylu. Używając znacznego nadmiaru benzolu, reakcja przebiegała spokojnie, a obfite wywiązywania się kwasu solnego wskazywało, że miałem do czynienia z procesem podobnym do działania pyłku cynkowego. Energia działania strużek glinowych jest jednak nierównie większa i prawie dorównywa energii działania chlorku glinowego. Przeprowadzone następnie doświadczenia z większą ilością materiału wykazały, że strużki glinowe, użyte w celach syntetycznych do otrzymywania węglowodorów aromatycznych, dają taki sam prawie wydatek, jaki otrzymuje się, stosując chlorek glinowy. Pod tym względem przeprowadziłem szczegółowe doświadczenia, które szczegółowo opiszę.

I. Otrzymywanie dwufenilometanu.

Do naczynia, w którym się znajdowało 325 g. benzolu i 2 g. strużek glinowych, wprowadzałem w ciągu 20 minut gazowy kwas solny. Otrzymany roztwór benzolowy kwasu solnego pozostawiłem na parę godzin w spokoju i obserwowałem w tym czasie zachowanie się strużek glinowych. Kwas solny działa początkowo na strużki glinowe bardzo

słabo, dopiero po upływie 1—2 godzin następuje żywe wydzielanie się baniek wodoru, glin traci swój połysk metaliczny i zabarwia się na brunatno, benzol współcześnie żółknieje. Skoro zmiana ta już nastąpiła, wlewałem do benzolu kroplami zapomocą lejka z kranem 50 g. chlorku benzylu, chłodząc równocześnie naczynie zimną wodą. Reakcyja rozpoczyna się natychmiast z obfitem wydzielaniem się baniek kwasu solnego. Strużki glinowe ciemnieją coraz bardziej i przechodzą do rozczynu. Po ukończonej reakcyi otrzymałem płynną masę o dwóch wyraźnie rozgraniczonych warstwach, z których dolna była znacznie ciemniejszą niż górna, a po zamieszaniu płynu warstwy na nowo się oddzielały. Po 18 godzinach, gdy wydzielanie się kwasu solnego zupełnie ustało, rozłożyłem produkt reakcyi zimną wodą, przemyłem i osuszyłem nad chlorkiem wapniowym. Zapomocą cząsteczkowej destylacji otrzymałem 42 g. dwufenilometanu, czyli 63% ilości teoretycznie obliczonej.

2. Otrzymywanie etylobenzolu.

Syntezę etylobenzolu z bromku etylu i benzolu wobec strużek glinowych i kwasu solnego prowadziłem początkowo w takich samych warunkach, w których poprzednio otrzymywałem dwufenilometan. W tym celu 400 g. benzolu, po dodaniu 3 g. strużek glinowych, nasyciłem gazowym kwasem solnym i pozostawiłem na pewien czas w spokoju. Gdy strużki glinowe straciły częściowo pod wpływem kwasu solnego swój połysk metaliczny i zabarwiły się na brunatno, wlewałem do tej mieszaniny kroplami 200 g. bromku etylu, chłodząc równocześnie naczynie zimną wodą. Żywe wywiązywanie się kwasu bromowodorowego było wskazówką przebiegu reakcyi.

W mojej poprzedniej pracy nad otrzymywaniem etylobenzolu¹⁾ zapomocą chlorku glinowego wykazałem, że używając znacznego nadmiaru benzolu w stosunku do bromku etylu, reakcyja w zwykłej ciepłocie pokojowej nie dobiega całkowicie do końca i część bromku etylu pozostaje niezmienną. Nadmiar benzolu jest jednak niezbędnym warunkiem wydajności syntezy podczas otrzymywania węglowodorów aromatycznych o jednym łańcuchu bocznym. Wychodząc więc z tego założenia, — w celu zwiększenia i w tym przypadku wydajności syntezy, działałem najpierw 48 godzin na zimno, a następnie dodałem do poprzedniej ilości jeszcze 200 g. benzolu, 1 g. strużek glinowych i ogrze-

¹⁾ Rozpr. Wydz. mat. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie. T. XXVII. (p. rów. Ber. XXVII, 3235).

wałem tę mieszaninę na łaźni wodnej przez przeciąg dwu godzin, początkowo słabo, później do temperatury wrzenia benzolu. Podobnie, jak podczas otrzymywania dwufenilometanu, przeszły i tu strużki glinowe do rozczynu, a płynny produkt reakcyi zawierał dwie wyraźnie rozgraniczone warstwy. Późniejsze badania każdej z tych warstw z osobna wykazały, że dolna zawiera przeważnie węglowodory o kilku łańcuchach bocznych, podczas gdy w górnej znajduje się etylobenzol z małą stosunkowo ilością dwu- i trójetylobenzolów. Surowy produkt reakcyi rozłożyłem wodą, przemyłem i osuszyłem nad chlorkiem wapniowym. Z pomocą cząsteczkowej destylacji otrzymałem z niego 136 g. etylobenzolu, czyli 70% ilości teoretycznie obrachowanej, obok 22 g. produktów wyżej wrzących.

3. Otrzymywanie izopropilobenzolu.

Izopropilobenzol otrzymywałem takim samym sposobem, jak dwufenilometan.

Wziąwszy 300 g. benzolu, 3 g. strużek glinowych i 77 g. chlorku izopropilu otrzymałem 78 g. izopropilobenzolu, czyli 66% ilości teoretycznie obliczonej.

Z doświadczeń tych nad otrzymywaniem dwufenilometanu, etylobenzolu i izopropilobenzolu można sądzić, że i inne węglowodory aromatyczne o jednym łańcuchu bocznym dadzą się również w ten sposób otrzymywać. Rzecz się jednak zmienia, stosując strużki glinowe do otrzymywania połączeń z innych szeregów węglodorów aromatycznych. Tak n. p., dotychczasowe próby otrzymywania trójfenilometanu z chloroformu, benzolu i strużek glinowych zupełnie mi się nie powiodły; tak samo jak i otrzymywanie antracenu z chlorku benzylu z pomocą strużek glinowych. W pierwszym przypadku następuje prawdopodobnie częściowa redukcya chloroformu i zamiast trójfenilometanu otrzymuje się dwufenilometan obok znacznej ilości ciał maziastych. Otrzymując zaś antracen z chlorku benzylu i małej ilości benzolu¹⁾, reakcya nie dobiega do końca, a znaczna część strużek glinowych pozostaje niezmieniona. Zamiast antracenu powstają w tym przypadku produkta oleiste, wrzące powyżej 300°C.

¹⁾ Rozpr. Wydz. mat. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, tom XXV str. 332 (p. rów. Ber. 26, 1706).

Opisując wszystkie te doświadczenia, uwzględniałem dotychczas tylko techniczną stronę otrzymywania węglowodorów.

Zwracam się teraz do mechanizmu, jaki zachodzi pod działaniem strużek glinowych i kwasu solnego na chlorki rodni tłuszczowych zmieszanych z benzolem. Otrzymując węglowodory aromatyczne, mamy najprzód do czynienia z działaniem benzolowego roztworu kwasu solnego na strużki glinowe. Ponieważ badania Gattermana i jego uczniów¹⁾ wykazały, że strużki glinowe łatwo się zamieniają pod działaniem suchego kwasu solnego na chlorek glinowy, można na pewne przypuszczać, że taki sam fakt zachodzi, otrzymując węglowodory aromatyczne: że pod działaniem benzolowego roztworu kwasu solnego na strużki glinowe tworzy się chlorek glinowy i wydziela się wodór. Utworzony chlorek glinowy działa następnie na mieszaninę chlorków, lub bromków rodni tłuszczowych i benzolu jak zwykle, t. j. odszczepia kwas solny i łączy rodnie tłuszczowe z aromatycznymi. Kwas solny odszczepiony w czasie reakcyi, działa następnie na niezmienną jeszcze część strużek glinowych i daje nową ilość chlorku glinowego, a ten powoduje dalszy przebieg reakcyi. Widzimy więc, że działanie strużek glinowych i kwasu solnego na mieszaninę chlorków, lub bromków rodni tłuszczowych z benzolem jest właściwie działaniem chlorku glinowego, który się przy samej reakcyi wytwarza.

Pod działaniem kwasu solnego na strużki glinowe wydziela się w czasie procesu reakcyi wodór. Redukujący wpływ wodoru na chlorki i bromki rodni tłuszczowych podczas otrzymywania węglowodorów aromatycznych o jednym łańcuchu bocznym jest bardzo słaby i nie zmniejsza wydajności syntezy. Jednak w niektórych przypadkach, jak n. p. podczas otrzymywania trójfenilometanu, działanie wodoru jest już tak silne, że związek ten wcale się nie tworzy.

W celu zastosowania strużek glinowych i kwasu solnego do destrukcyi węglowodorów aromatycznych o kilku łańcuchach bocznych na węglowodory o jednym łańcuchu wprowadzałem w jednym z doświadczeń do wrzącej mieszaniny dwu- i trójetylobenzolów w roztworze benzolowym, po dodaniu odpowiedniej ilości strużek glinowych, dłuższy czas gazowy kwas solny. Po kilku godzinach znalazłem jednak użyte do destrukcyi węglowodory, a również i strużki glinowe w stanie niezmiennym. Pod warstwą wrzącego benzolu nie działa kwas solny na strużki glinowe, a chlorek glinowy zupełnie się w tym przypadku nie tworzy; w nieobecności zaś chlorku glinowego destrukcyja nie następuje.

¹⁾ Ber. 25, 3521.

W innym doświadczeniu, nasyciłem roztwór benzolowy dwu- i trójetylobenzolów, po dodaniu strużek glinowych, gazowym kwasem solnym na zimno i pozostawiłem na parę godzin w spokoju. Tensam proces powtórzyłem następnie jeszcze parę razy, wskutek czego strużki glinowe zamieniły się na masę galaretowatą chlorku glinowego. Zawartość naczynia ogrzewałem w dalszym ciągu doświadczenia 2 godziny na łaźni wodnej do temperatury wrzenia benzolu, rozłożyłem wodą, przemyłem i osuszyłem nad chlorkiem wapniowym. Zapomocą cząsteczkowej destylacji otrzymałem, obok małej ilości dwu- i trójetylobenzolów, przeważnie etylobenzol.

Metoda otrzymywania węglowodorów aromatycznych zapomocą strużek glinowych i kwasu solnego daje w niektórych przypadkach bardzo dobry wydatek i łatwo mogłaby znaleźć techniczne zastosowanie. W praktyce jednak laboratoryjnej, szczególnie podczas wykonywania doświadczeń z małymi ilościami materiału, wymaga ciągłego używania aparatu do wywiązywania kwasu solnego i wymaga więcej czasu, jak otrzymywanie tychże połączeń zapomocą chlorku glinowego. Łatwiej w tym przypadku chlorek glinowy zastąpić mieszaniną strużek glinowych i chlorku rtęciowego, a jak widać z opisanych niżej doświadczeń, sposób ten otrzymywania węglowodorów aromatycznych, może znaleźć szersze zastosowanie, gdyż jest bardzo wygodny.

II. Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych zapomocą strużek glinowych i chlorku rtęciowego.

Ogrzewając małą ilość strużek glinowych i chlorku rtęciowego w epruwetce, następuje gwałtowna reakcja z objawami ciepła i światła. Rtęć wydziela się przytem w formie metalu, a chlor łączy się z glinem na chlorek glinowy. Mieszanina strużek glinowych i chlorku rtęciowego wprowadzona do benzolowego roztworu chlorków, lub bromków rodnitłuszczowych zachowuje się podobnie jak chlorek glinowy, to znaczy odszczepia kwas solny, względnie bromowodorowy i wiąże pozostałe rodnie — tłuszczowy i aromatyczny, w nową drobinę. Procesy te polegają na redukcji chlorku rtęciowego pod działaniem strużek glinowych, wskutek czego wytwarza się chlorek glinowy. Powolny przebieg reakcji w benzolu nadaje mieszaninie strużek glinowych i chlorku rtęciowego cenne własności syntetyczne, wskutek czego, jak to widać z dalszych doświadczeń, może ona znaleźć praktyczne na równi z chlorkiem glinowym zastosowanie.

1. Otrzymywanie etylobenzolu.

W celu otrzymania etylobenzolu wlewałem powoli do naczynia, zawierającego 410 g. benzolu, 6 g. strużek glinowych i 90 g. chlorku rtęciowego, zapomocą lejka z kranem 205 g. bromku etylowego i chłodziłem starannie lodem. W czasie reakcyi, która się rozpoczyna wkrótce po dodaniu pierwszych kropel bromku etylowego, wydzielają się żywo kwas solny i bromowodorowy.

Po upływie 24 godzin, gdy gazy przestały się wydzielać, pozostawiłem produkt reakcyi na parę dni w zwykłej ciepłocie pokojowej, a następnie rozłożyłem zawartość naczynia zimną wodą, przemyłem i osuszyłem chlorkiem wapniowym. Zapomocą cząsteczkowej destylacyi otrzymałem z produktu reakcyi: 106 g. etylobenzolu (zamiast 199 g.), czyli 53% ilości teoretycznie obliczonej, 14 g. węglowodorów wrzących w temp. 170 — 200° C., oraz 20 g. węglowodorów wrzących powyżej 200°C. Chlorek rtęciowy zostaje w czasie reakcyi zredukowany tylko częściowo, na chlorek rtęciawy i na rtęć metaliczną, reszta pozostaje niezmieniona.

Węglowodory wrzące wyżej od etylobenzolu poddałem destrukcyi. W tym celu 34 g. dwu- i trójetylobenzolów zmieszałem z 180 g. benzolu, dodałem 0·8 g. strużek glinowych i 10 g. chlorku rtęciowego i ogrzewałem w ciągu kilku godzin na łaźni wodnej do temp. wrzenia benzolu. Po rozłożeniu masy wodą, przemyciu i osuszeniu nad chlorkiem wapniowym, otrzymałem zapomocą cząsteczkowej destylacyi 40 g. etylobenzolu, co wraz z poprzednio otrzymaną ilością (106 g.) wynosi 146 g., czyli 73% ilości teoretycznie obliczonej. Liczby te wykazują, że używając strużek glinowych i chlorku rtęciowego do otrzymywania węglowodorów aromatycznych, wydajność syntezy nie tylko się nie zmniejsza, lecz nawet nieco zwiększa.

2. Otrzymywanie dwufenilometanu.

Dwufenilometan otrzymywałem takim samym sposobem, jak etylobenzol. Z 350 g. benzolu, 2 g. strużek glinowych, 30 g. chlorku rtęciowego i 50 g. chlorku benzylu otrzymałem 40 g. dwufenilometanu, czyli 60% ilości teoretycznie obliczonej.

Pod działaniem strużek glinowych na mieszaninę chloroformu i benzolu otrzymałem trójfenilometan. Reakcyja dobiega do końca w zwykłej ciepłocie pokojowej. Do otrzymywania antracenu metoda ta nie nadaje się, gdyż reakcyja przebiega nadto gwałtownie.

Wszystkie reakcyje otrzymywania węglowodorów aromatycznych zapomocą strużek glinowych i chlorku rtęciowego odznaczają się większą stosunkowo energią jak działanie samego chlorku glinowego, wskutek czego często zupełnie odmienny wywołują skutek (patrz otrzym. antracenu). Pochodzi to stąd, że chlorku glinowego nie mamy zazwyczaj w stanie zupełnej czystości. W czasie przechowywania, jakoteż w czasie samych doświadczeń chlerek glinowy zmienia łatwo swoje własności już pod wpływem wilgoci. Najważniejsza jednak różnica polega na tem, że używając mieszanin strużek glinowych i chlorku rtęciowego, wskutek tworzenia się chlorku glinowego w czasie samej reakcyi, wytwarza się znaczna ilość ciepła, które wywiera niemały wpływ na kierunek syntezy. Naprzykład podczas otrzymywania trójfenilometanu działaniem strużek glinowych i chlorku rtęciowego reakcyja dobiega do końca w zwykłej już ciepłocie pokojowej, podczas gdy używając chlorku glinowego niezbędnem jest ogrzewanie na łaźni wodnej. O techniczmem zastosowaniu tej metody do otrzymywania węglowodorów aromatycznych nie na razie nie da się powiedzieć, dopóki nie zostaną przeprowadzone obszerniejsze badania w tej mierze.

W zakończeniu winienem oświadczyć, że wykonanie niniejszej pracy zawdzięczam radom i uprzejmej pomocy prof. Dra J. Schramma, któremu składaam w tem miejscu moje najszczerze podziękowanie.

