

# O połączeniach styrolu z kwasem solnym i bromowodorowym

przez

**Juliana Schramma.**

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu wydziału matem.-przyr. dnia 1. maja 1893 r.,  
ref. czł. Olszewski.



Berthelot stwierdził, że węglowodory nienasycone wzoru  $C_n H_{2n}$ , łączą się łatwo z kwasami chlorowodorowymi i dają chlorki, bromki i jodki rodników alkoholowych <sup>1)</sup>. Etylen daje w tych warunkach chlorek, bromek i jodek etylu, jako jedyne możebne połączenia, jednak z połączeń homologicznych etylenu otrzymuje się tą drogą chlorki, bromki i jodki drugo i trzeciorzędne, gdyż chlorowiec przyłącza się w tym razie do węgla, znajdującego się w najniższym stopniu uwodorodnienia. Prawo to, wykryte przez Markownikoffa <sup>2)</sup>, wyjaśnił Kablukow <sup>3)</sup> za pomocą danych termochemicznych dostarczonych przez Thomsena i Luginina. Okazuje się z nich bowiem, że tak alkohole trzeciorzędne, jak i odpowiadające im chlorki, bromki i jodki, wydzielają podczas tworzenia się więcej ciepła, jak izomeryczne połączenia drugo i pierwszorzędne. Podczas łączenia się węglowodorów nienasyconych tłuszczowych

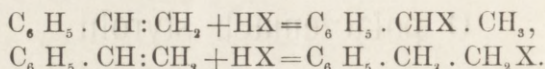
<sup>1)</sup> Ann. 104, 184; 115, 114.

<sup>2)</sup> Ann. 153, 256; Ber. 2, 666, por. także Saytzeff Ann. 179, 296.

<sup>3)</sup> Ж. 1887 [1] 566; Ber. 21. Ref. 179.

z kwasami chlorowcowodorowymi chlorowiec przyłącza się więc do węgla najmniej uwodorodnionego, gdyż w tym razie wydziela się podczas reakcji największa możliwa ilość ciepła.

Przez połączenie węglowodorów aromatycznych o łańcuchu bocznym nienasyconym wzoru  $C_6H_5.C_nH_{2n}$  z kwasami chlorowcowodorowymi można otrzymać dwa różne połączenia, zależnie od tego, jakie miejsce w drobinie zająłby chlorowiec. Pierwszy węglowódor tego szeregu, feniloetylen czyli styrol, mógłby więc dać w tych warunkach połączenia  $\alpha$ , albo też  $\omega$ , według wzorów:



Jeżeli prawo Markownikoffa powyżej przytoczone stosuje się także i do aromatycznych węglowodorów o łańcuchu bocznym nienasyconym, to przez połączenie styrolu z kwasem solnym lub bromowodorowym winien się utworzyć według wzoru pierwszego  $\alpha$ -chloro lub  $\alpha$ -bromoetylobenzol, a nie  $\omega$ , gdyż chlorowiec powinien i tutaj przyłączyć się do węgla, znajdującego się w najniższym stopniu uwodorodnienia. Połączenia styrolu z kwasem solnym dotychczas niebadano, a praca A. Bernthseny i F. Bendera o połączeniu tego węglowodoru z kwasem bromowodorowym<sup>1)</sup> sprzeciwia się temu pogładowi. Badacze ci twierdzą bowiem, że styrol łączy się z tym kwasem, jeżeli nie wyłącznie, to przynajmniej przeważnie na  $\omega$ -bromoetylobenzol. Dowody przez nich przytoczone nie są jednak wystarczające, a ostateczny wniosek błędny, wykaże bowiem, że styrol daje tak przez połączenie z kwasem solnym, jak i bromowodorowym, wyłącznie połączenia  $\alpha$ , a nie  $\omega$ .

### Połączenie styrolu z kwasem solnym.

Do doświadczeń poniżej opisanych używałem styrolu, otrzymanego z kwasu cynamonowego. Z gazowym kwasem solnym łączy się styrol bardzo chętnie, a podczas działania tego wydziela się znaczna ilość ciepła. Jeżeli się więc za pomocą rurki szklanej doprowadza wprost do styrolu strumień gazowego kwasu solnego, może styrol bardzo łatwo zostać wciągniętym do aparatu, z którego się kwas solny wydziela, a zbyt silny strumień kwasu solnego powoduje znów silne podwyższenie temperatury. Dlatego pomieściłem styrol w naczyniu, zawierającym podwójną objętość kwasu solnego dymiącego, a gazowy kwas solny dopuszczałem

<sup>1)</sup> Ber. 15, 1982.

za pomocą rurki szklanej, której otwór znajdował się poniżej warstwy styrolu. Ten bowiem tworzył warstwę górną, jako płyn o mniejszym ciężarze właściwym. W ten sposób przechodził gazowy kwas solny swobodnie przez dolną warstwę kwasu solnego dymiącego i łączył się z górną warstwą styrolu. Dopływ kwasu solnego można było dowolnie regulować i utrzymać w ciągu działania temperaturę niską, chłodząc naczynie zimną wodą. Po skończonej reakcyi, gdy styrol wcale już nie pochłaniał kwasu solnego, przemyłem produkt działania rozcieńczonym roztworem sody żrącej, następnie wodą i osuszyłem go za pomocą chlorku wapniowego. Produkt ten posiadał zapach taki sam, jak  $\alpha$ -chloroetylobenzol, który się tworzy działaniem chloru na etylobenzol pod wpływem światła <sup>1)</sup>, a tak samo, jak ten ostatni, destylował w temp. 190—205°C, przyczem się częściowo napowrót rozkładał na kwas solny i na styrol. W celu zbadania jego budowy drobinowej robiłem z nim następujące próby:

1. Ogrzewałem go z obliczoną ilością sinku potasowego w roztworze alkoholowym przez dwie godziny, następnie odsączyłem od wydzielonego bromku potasowego i ogrzewałem powtórnie za dodaniem obliczonej ilości potażu żrącego. Jeżeliby produkt ten był  $\omega$ -chloroetylobenzolem, to w powyższych warunkach zamieniłby się na sól potasową kwasu hydrocynamonowego. Jednak po oddestylowaniu alkoholu i za dodaniem wody do otrzymanego produktu wydzielił się tylko płyn oleisty, wrzący w temp. 185—187°C, i to jako jedyny produkt działania. Był to eter etylowy metylofenylokarbinolu  $C_6H_5.CH(O.C_2H_5).CH_3$ , opisany pod nazwą eteru styrolyloetylowego przez Thorpego <sup>2)</sup>, który w takich samych warunkach tworzy się z  $\alpha$ -chloroetylobenzolu <sup>3)</sup>. Wodny roztwór nie wydzielał za dodaniem kwasu solnego w nadmiarze wcale żadnego kwasu.

2) Działałem nań sodem metalicznym w eterycznym roztworze. Reakcyą przeprowadziłem powolnie w temperaturze pokojowej, a po upływie trzech dni, gdy chloroetylobenzol całkowicie się już rozłożył, oddestylowałem eter. Z pozostałości wydzieliła się znaczna ilość węgłowodoru stałego, który się z alkoholu krystalizował w igiełki i topił w temp. 123·5°C. Był to więc dwumetylodwufenilobetan, który już poprzednio otrzymał Radziszewski działaniem pyłku cynkowego na  $\alpha$ -bro-

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Acad. Wien 1887, 389.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, 131.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Acad. Wien 1887, 390.

moetylobenzol<sup>1)</sup>, a Engler i Bethge z  $\alpha$ -chloro i  $\alpha$ -bromoetylobenzolu działaniem sodu metalicznego<sup>2)</sup>. Węglowodór ten mógł się więc utworzyć tylko z  $\alpha$ -chloroetylobenzolu, nie zaś z  $\omega$ -chloroetylobenzolu. Obok węglowodoru stałego utworzyła się wprawdzie także pewna ilość ciała oleistego, ale ta okoliczność wcale nie dowodzi, że produkt połączenia styrolu z kwasem solnym zawiera obok  $\alpha$ -chloroetylobenzolu także  $\omega$ -chloroetylobenzol. Już Engler i Bethge zauważyli bowiem w wspomnianej pracy, że węglowodór oleisty tworzy się w tych warunkach zawsze obok stałego dwumetylodwufeniloetanu z czystego  $\alpha$ -chloroetylobenzolu, otrzymanego działaniem kwasu solnego na metylofenylokarbinol (alkohol feniloizoetylowy). Toż samo stwierdził także autor przy działaniu sodu metalicznego na czysty  $\alpha$ -chloroetylobenzol, otrzymany działaniem chloru na etylobenzol w świetle słonecznym<sup>3)</sup>. Jestto prawdopodobnie połączenie stereoisomeryczne, gdyż drobina dwumetylodwufeniloetanu zawiera dwa asymetryczne atomy węgla.

3) Udowodniłem już poprzednio, że czysty  $\alpha$ -chloroetylobenzol, otrzymany działaniem chloru na etylobenzol pod wpływem światła, zamienia się pod działaniem chlorku glinowego w obecności benzolu częściowo na niesymetryczny dwufeniloetan, a częściowo na symet. mezodwumetylohydroantracen<sup>4)</sup>. Zupełnie tak samo zachowuje się także produkt połączenia styrolu z kwasem solnym. Pod działaniem chlorku glinowego w obecności benzolu otrzymałem z niego dwufeniloetan, który wrzał w temp. 268—269° C, a przez utlenienie zamienił się na benzenofenon, i symet. mezodwumetylohydroantracen, który się z alkoholu krystalizował w żółte połyskujące blaszki i topił w temp. 181° C. Więc i to doświadczenie udowadnia, że ciało, które się tworzy przez połączenie styrolu z kwasem solnym, jest  $\alpha$ -chloroetylobenzolem.

### Połączenie styrolu z kwasem bromowodorowym.

Styrol łączy się z gazowym kwasem bromowodorowym równie łatwo, jak z gazowym kwasem solnym, dla tego postąpiłem w celu otrzymania tego połączenia zupełnie tak samo, jak to opisałem przy otrzymywaniu połączenia styrolu z kwasem solnym. Produkt działania przemity i osuszony posiadał barwę żółtawą i rozkładał się podczas desty-

<sup>1)</sup> Ber. 7, 142.

<sup>2)</sup> Ber. 7, 1126.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der Kais. Acad. Wien. 1887, 390.

<sup>4)</sup> Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie t. 25.

lacyi bardzo łatwo napowrót na styrol i na kwas bromowodorowy. W celu zbadania, czy połączenie to jest  $\alpha$ -bromoetylobenzolem, czy też  $\omega$ -bromoetylobenzolem, robiłem z niem następujące próby:

1) Ogrzewałem go z obliczoną ilością sinku potasowego w roztworze alkoholowym, a następnie, po odsączeniu od bromku potasowego, jeszcze z potażem żrącym. Po oddestylowaniu alkoholu wydzielił się za dodaniem wody jako jedyny produkt działania eter etylowy metylofenylokarbinolu  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$  (Thorpego eter styrolyloetylowy), wrzący w temp. 185—187° C. I w tym przypadku nie zawierał roztwór wodny weale kwasu hydrocynamonowego. Ciało otrzymane przez połączenie styrolu z kwasem bromowodorowym zachowywało się więc zupełnie tak samo, jak  $\alpha$ -chloroetylobenzol.

2) Ogrzewałem go z obliczoną ilością octanu potasowego w roztworze alkoholowym przez 2 godziny, następnie odsączyłem od wydzielonego bromku potasowego i ogrzewałem powtórnie przez przeciąg czterech godzin za dodaniem obliczonej ilości potażu żrącego. Po oddestylowaniu alkoholu wydzielił się za dodaniem wody znowu jako jedyny produkt działania eter etylowy metylofenylokarbinolu, wrzący w temp. 185—187° C. Opisane doświadczenie przeprowadziłem właściwie w tym celu, aby w miejsce atomu bromu w badanym połączeniu wprowadzić grupę wodorotlenową i otrzymać odpowiedni alkohol, podobnie jak Radziszewski otrzymał z  $\alpha$ -bromoetylobenzolu działaniem octanu srebrnego, a następnie sody żrącej metylofenylokarbinol (alkohol feniloizotypowy) <sup>1)</sup>. W skutek zmiany rozczynnika podstawia się jednak w tym przypadku atom bromu grupą etoksyłową. W każdym jednakże razie tworzy się produkt pochodny  $\alpha$ -bromoetylobenzolu, nie zaś  $\omega$ -bromoetylobenzolu.

3) Działałem nań sodem metalicznym w tych samych warunkach, jakie opisałem przy działaniu sodu na połączenie styrolu z kwasem solnym, to jest w roztworze eterycznym i w temperaturze pokojowej. Po oddestylowaniu eteru otrzymałem, obok wspomnianego wyżej ciała oleistego, znaczną ilość dwumetylodwufenyloetanu, który się z alkoholu krystalizował w igły i topił w temp. 123·5° C.

Jeżeli Bernthsen i Bender pod działaniem pyłku cynkowego na połączenie styrolu z kwasem bromowodorowym zmieszane z benzolem nie zdołali otrzymać niesymetrycznego dwufeniloetanu, który w tych samych warunkach otrzymał Radziszewski z  $\alpha$ -bromoetylobenzolu, to dowód taki jest co najmniej za słabym, aby wspomniane po-

<sup>1)</sup> Ber. 7, 141.

łączenie uważać można za  $\omega$ -bromoetylobenzol. Zresztą obydwaj ci badacze wspominają w pracy swojej, że otrzymali w tych warunkach małą ilość stałego węglowodoru, topiącego się w temp.  $123^{\circ}\text{C}$ ., który niezawodnie był dwumetylodwufenylloetanem, a który się mógł utworzyć tylko z  $\alpha$ -bromoetylobenzolu. Natomiast udowadniają opisane powyżej doświadczenia, że przez połączenie styrolu z kwasem solnym i bromowodorowym tworzy się wyłącznie  $\alpha$ -chloro i  $\alpha$ -bromoetylobenzol, że więc prawo Markownikoffa stosuje się także i do pierwszego z nienasyconych węglowodorów aromatycznych szeregu  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Otrzymuje się więc tą drogą też same ciała, jakie się tworzą pod działaniem chloru lub bromu na etylobenzol pod wpływem światła, lub w temperaturze wrzenia tego węglowodoru. Nieznany dotychczas  $\omega$ -chloro i  $\omega$ -bromoetylobenzol możnaby otrzymać tylko działaniem kwasu solnego lub bromowodorowego na piewszorzędny alkohol feniloetylowy  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

