

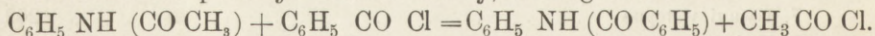
O działaniu chlorku benzoilowego na kwasy i bezwodniki kwasowe.

Podał

Ferd. Edw. Polzeniusz.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu 13 kwietnia 1896 r.:
ref. czł. Bandrowski.

Amé Pictet¹⁾ wykazał, że anilidy wymieniają swą grupę kwasową na inną, posiadającą więcej atomów węglowych, jeżeli się je ogrzewa z chlorkami takichże kwasów, a równocześnie grupa kwasowa anilid łączy się podczas tej reakcyi z chlorem chlorku kwasowego. Acetamid np. zamienia się pod wpływem chlorku benzoilowego na benzanilid, a równocześnie powstaje chlorek octowy, według równania:



Interesującym było wobec tego pytanie, jak będą działały chlorki kwasowe, o większej ilości atomów węglowych w drobinie, na wolne kwasy i ich bezwodniki, posiadające mniej atomów węglowych. Rozwiązanie tego pytania mogłoby mieć nawet znaczenie praktyczne, gdyż dałoby ono w danym razie możliwość otrzymywania całego szeregu chlorków kwasowych z kwasów, względnie ich bezwodników, pod wpływem

¹⁾ Ber. XXIII. 3011.

chlorku kwasowego o większej ilości atomów węglowych, np. pod wpływem tak łatwo przystępnego chlorku benzoilowego.

Zachęcony przez prof. Bandrowskiego, zająłem się odpowiednimi doświadczeniami, których wyniki niniejszem opiszę.

I. Chlorek benzoilowy i kwasy tłuszczowe.

1) Chlorek benzoilowy i kwas octowy ogrzewano w stosunku drobinowym (30 gr. CH_3COOH i 70 gr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 110° . Wywiązywały się podczas tego ogrzewania małe ilości chlorowodoru i równocześnie przedestylowało 30 gr. cieczy; ciecz ta, po trzykrotnej destylacji, podczas której wydzielał się chlorowódór, a w retorcie pozostawały małe ilości chlorku benzoilowego, dała 25 gr. ($=64\%$) czystego chlorku octowego, który wrzał stale w 55° i zawierał 45.78% Cl (obliczona ilość chloru $=45.19\%$).

Pozostałość w retorcie składała się z małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego, kwasu benzoesowego (22 gr.) i bezwodnika benzoesowego.

2) Chlorek benzoilowy i kwas propionowy ogrzewano w stosunku drobinowym (20 gr. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ i 39 gr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 110° . Wydzielały się małe ilości chlorowodoru i równocześnie przedestylowało 18 gr. cieczy; ciecz ta, po trzykrotnej destylacji, podczas której wydzielały się małe ilości chlorowodoru, a w retorcie pozostawało cokolwiek chlorku benzoilowego, dała 16 gr. ($=57\%$) chlorku propionowego, wrzącego w 78° i zawierającego 38.89% Cl (teoretyczna ilość chloru $=38.34\%$).

W retorcie znaleziono, oprócz małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego, kwas benzoesowy i 29 gr. bezwodnika benzoesowego.

3) Chlorek benzoilowy i kwas izomasłowy ogrzewano w stosunku drobinowym (25 gr. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ + 39 gr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) w retorcie, zaopatrzonej w chłodnicę, w łaźni parafinowej, do 110° . Podczas ogrzewania wydzielały się małe ilości chlorowodoru i równocześnie przedestylowało 19 gr. cieczy; ciecz ta dała po trzykrotnej destylacji, podczas której wydzielały się małe ilości chlorowodoru, a w retorcie pozostawało cokolwiek chlorku benzoilowego, 17 gr. ($=56\%$) chlorku izomasłowego; otrzymany chlorek izomasłowy wrzał stale w 92° i zawierał 33.9% Cl (teoretyczna ilość chloru $=33.37\%$).

W retorcie znaleziono, oprócz małych ilości chlorku benzoilowego, kwas benzoesowy i bezwodnik benzoesowy.

4) Chlorek benzoilowy i kwas walerianowy ogrzewano w stosunku drobinowym (25 gr. $C_5H_{10}O_2$ i 35 gr. $C_6H_5 CO Cl$) w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 140° . Podczas ogrzewania uchodziły małe ilości chlorowodoru i równocześnie przedestylowało 15 gr. cieczy, która po czterokrotnej destylacji dała 7 gr. (= 25%) chlorku walerianowego, wrzącego stale w 115° i zawierającego $30\cdot6\%$ Cl (teoretyczna ilość chloru = $29\cdot48\%$); podczas oczyszczania chlorku walerianowego wydzielaly się małe ilości chlorowodoru, a w retorcie pozostawały znaczne ilości chlorku benzoilowego.

W retorcie znaleziono obok nieznacznych ilości chlorku benzoilowego, kwas benzoesowy i bezwodnik benzoesowy.

5) Chlorek benzoilowy i kwas chlorooctowy ogrzewano w stosunku drobinowym (25 gr. $CH_2 Cl. COOH$ i 37 gr. $C_6H_5 COCl$) w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 140° . Podczas ogrzewania uchodziły małe ilości chlorowodoru i równocześnie przedestylowało 10 gr. cieczy, która po kilkakrotnej destylacji dała 5 gr. (= 17%) chlorku chlorooctowego.

W retorcie znaleziono, oprócz małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego, kwas benzoesowy i bezwodnik benzoesowy.

II. Chlorek benzoilowy i bezwodniki kwasów tłuszczowych.

1) Chlorek benzoilowy i bezwodnik kwasu octowego, w stosunku 2 drobin na 1 (55 gr. $C_6H_5 CO Cl$ i 20 gr. $(CH_3 CO)_2O$) ogrzewano w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 110° . Chlorowódor nie wydzielal się wcale; przedestylowało 30 gr. cieczy, która po dwukrotnej destylacji dała, obok małych ilości chlorku benzoilowego i bezwodnika kwasu octowego, 25 gr. (= 83%) czystego chlorku octowego.

W retorcie znaleziono, obok małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego i bezwodnika kwasu octowego, bezwodnik kwasu benzoesowego.

To doświadczenie, jak również doświadczenie z kwasem octowym, wykonywano również w ten sposób, że początkowo ogrzewano je w retorcie, połączonej ze stojącą chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 110° przez kilka godzin, a dopiero następnie poddano destylacji, ogrzewając również do 110° . Przebieg reakcyi i ilość otrzymanego chlorku octowego były zupełnie takie same, jak przy bezpośredniej destylacji.

W celu przekonania się, czy chlorek benzoilowy działa na bezwodnik kwasu octowego bezpośrednio w stosunku dwóch drobin

na jedną, wytwarzając chlorek octowy i zamieniając się sam na bezwodnik: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \text{CO Cl} + (\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO})_2 \text{O} + 2 \text{CH}_3 \text{CO Cl}$, czy też początkowo działa tylko jego jedna drobina na jedną drobinę bezwodnika kwasu octowego: $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO Cl} + (\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO CH}_3 + \text{CH}_3 \text{CO Cl}$, w którym to przypadku powinienby obok chlorku octowego powstawać mieszany bezwodnik benzoeso-octowy, wykonano następujące doświadczenia:

a) W retorcie, połączonej z chłodnicą, ogrzewano w łaźni parafinowej do 110° chlorek benzoilowy i bezwodnik kwasu octowego w stosunku drobinowym (20 gr. $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O}$ i $27\frac{1}{2}$ gr. $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO Cl}$). Otrzymano 17 gr. cieczy, która po dwukrotnej destylacji dała 15 gr. czystego chlorku octowego. W retorcie znaleziono obok małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego, bezwodnik benzoesowy i znaczne ilości bezwodnika kwasu octowego; oczekiwanego mieszanego bezwodnika benzoeso-octowego nie znaleziono wcale. Wynika z tego, że na bezwodnik kwasu octowego działają bezpośrednio 2 drobinny chlorku benzoilowego, i że od razu powstaje bezwodnik benzoesowy.

b) W retorcie, połączonej z chłodnicą, ogrzewano w łaźni parafinowej do 110° , chlorek benzoilowy i bezwodnik kwasu octowego, w stosunku drobinowym (20 gr. $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O}$ i $27\frac{1}{2}$ gr. $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO Cl}$). Przedestylowało $16\frac{1}{2}$ gr. cieczy, która po dwukrotnej destylacji dała 14 gr. chlorku octowego. Do retorty dodano $27\frac{1}{2}$ gr. chlorku benzoilowego i ogrzewano znów do 110° ; przedestylowało 13 gr. cieczy, która po dwukrotnej destylacji dała $10\frac{1}{2}$ gr. chlorku octowego. Chlorek benzoilowy działa zatem na bezwodnik octowy, zamieniając obie jego połowy na chlorek octowy, a nie wytwarza z jedną połową chlorku octowego, łącząc się równocześnie z drugą połową na mieszany bezwodnik, który dopiero z nadmiarem chlorku benzoilowego ulegałby dalszemu rozkładowi, wytwarzając drugą drobinę chlorku octowego i zamieniając się sam na bezwodnik benzoesowy.

2) Chlorek benzoilowy i bezwodnik kwasu propionowego ogrzewano w stosunku 2 drobin na 1. (20 gr. $(\text{C}_3\text{H}_5 \text{O})_2 \text{O}$ i 43 gr. $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO Cl}$) w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 110° . Chlorowódór nie wydzielał się wcale; przedestylowało 21 gr. cieczy, która po rektyfikacji dała 20.5 gr. ($= 73\%$) chlorku propionowego, wrzącego w 78° i zawierającego 38.46% Cl.

W retorcie znaleziono, obok małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego, bezwodnik benzoesowy.

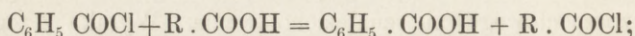
3) Chlorek benzoilowy i bezwodnik kwasu izomasłowego ogrzewano w stosunku 2 drobin na 1 (20 gr. $(\text{C}_4\text{H}_7 \text{O})_2 \text{O}$ i 39 gr. $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CO Cl}$), w retorcie, połączonej z chłodnicą, w łaźni parafinowej, do 110° .

Chlorowódor nie wydzielal się weale; przedestyloowało 17 gr. cieczy, która po rektyfikacyi dała 16 gr. (=58%) chlorku izomasłowego.

W retorcie znaleziono, obok małych ilości niezmienionego chlorku benzoilowego, bezwodnik kwasu benzoesowego.

Z doświadczeń tych wynika, że chlorek benzoilowy działa na kwasy tłuszczowe i ich bezwodniki, posiadające mniej atomów węglowych, zupełnie tak, jak na ich anilidy. Chlor wytwarza zawsze z mniejszą grupą kwasową chlorek kwasowy, a resztką benzoilowa zamienia się zawsze na bezwodnik benzoesowy i częściowo, z kwasami tylko, wytwarza kwas benzoesowy.

Pomiędzy chlorkiem benzoilowym i kwasami tłuszczowymi przebiega zatem reakcja według równania:



powstały kwas benzoesowy zamienia się jednak pod wpływem chlorku kwasowego, w danym przypadku chlorku benzoilowego, jak to wykazał Anschütz¹⁾, na bezwodnik benzoesowy: $C_6H_5 COOH + C_6H_5 COCl = (C_6H_5 CO)_2 O + HCl$, co jest również powodem wydzielania się chlorowodoru podczas ogrzewania chlorku benzoilowego z kwasami.

Ilość chlorków, otrzymywanych w ten sposób, jest w widocznym stosunku do ciężaru drobinowego użytego kwasu: zmniejsza się ona w miarę większego ciężaru drobinowego kwasu. I tak: z kwasu octowego otrzymano 64% chlorku octowego; z kwasu propionowego 57% chlorku propionowego; z kwasu izomasłowego 56% chlorku izomasłowego; z kwasu walerianowego 25% chlorku walerianowego, a z kwasu chlorooctowego — 17% chlorku chlorooctowego.

Pomiędzy chlorkiem benzoilowym i bezwodnikami kwasów tłuszczowych przebiega reakcja w ten sam sposób, jak pomiędzy chlorkiem benzoilowym i kwasem: $2C_6H_5 COCl + (R \cdot CO)_2 O = (C_6H_5 CO)_2 O + 2RCOCl$. powstaje tu jednak bezpośrednio bezwodnik benzoesowy, a nie kwas benzoesowy, niema więc następnego działania chlorku benzoilowego na kwas benzoesowy, nie wydziela się zatem chlorowódor; prawdopodobnie, wskutek nieobecności tej drugorzędnej reakcyi jest również ilość chlorku kwasowego stale większa od ilości takiegoż chlorku otrzymanego z kwasu, jak to widać z następujących liczb, które równocześnie wykazują, że i tu ilość otrzymanego chlorku zmniejsza się w miarę wzrastania ciężaru drobinowego, użytego bezwodnika kwasowego.

¹⁾ Ann. 226, 1.

Z bezwodnika octowego otrzymano 88⁰/₀ chlorku octowego
 „ propionowego „ 73⁰/₀ „ propionowego
 „ izomasłowego „ 58⁰/₀ „ izomasłowego.

Doświadczenia te były wykonywane ze ztosunkowo małemi ilościami, i dla tego też otrzymywano po rektyfikacyi przedestylowanej cieczy dość znaczne straty. Straty te były również bardzo znaczne wskutek tego, że w retorcie pozostawały jeszcze chlorki kwasowe, których jednak nie można było odpędzić przez podwyższenie temperatury, gdyż w takim razie destylował równocześnie chlorek benzoilowy, od którego dopiero przez wielokrotną destylację można było oddzielić odpowiedni chlorek kwasowy. Pracując ze znacznemi ilościami chlorku benzoilowego i bezwodników tłuszczowych, a nawet samych kwasów, można oczekiwać prawie ilościowych wyników, szczególnie dla chlorku octowego.

Bezwodnik benzoesowy, otrzymywany przy tych doświadczeniach, badano za każdym razem dokładnie. Punkt topliwości jego leży, zgodnie z dotychczasowemi danemi, koło 39¹/₂⁰, punkt wrzenia jego znalazłem znacznie niżej, niż Anschütz ¹⁾, gdyż nie koło 360⁰ lecz koło 341⁰. Wskutek tej różnicy, poddałem go rozbirowi i otrzymałem następujące wyniki:

Kilkakrotnie przedestylowany zawierał
 $C = 74.72\%$, obliczone: $C = 74.34$
 $H = 4.47\%$, $H = 4.42.$

Poddany rozbirowi bezwodnik benzoesowy był żółty; podczas destylacyi ulega on widocznie częściowemu rozkładowi, gdyż w miarę destylowania ciemnieje on i ostatecznie pozostaje w retorcie ciemnobronzowa masa; temu częściowemu rozkładowi przypisuję też cokolwiek większe ilości węgla, otrzymane przy rozbirowie. Przypuszczenie to znajduje potwierdzenie w tem, że bezwodnik benzoesowy, przekrystalizowany z eteru i stopiony dał przy rozbirowie następujące wyniki:

$C = 74.47\%$,
 $H = 4.34\%$.

Oznaczyłem również jego ciężar drobinowy metodą wrzenia (w eterze) i otrzymałem liczbę 228, co z jego teoretycznym ciężarem drobinowym 226 zgadza się bardzo dobrze.

¹⁾ l. c.