

O wpływie światła na chemiczne podstawianie.

Przez

Kornela Radziewanowskiego i Juliana Schramma.

Wnosił na posiedzeniu 7. lutego 1898 roku członek K. Olszewski.

W kilku pracach, które jeden z nas ogłosił jużto pod powyższym tytułem, jużto pod tytułem: „O wpływie światła na przebieg reakcyj chemicznych przy działaniu chlorowców na węglowodory aromatyczne“¹⁾, udowodniono, że przy działaniu bromu na węglowodory aromatyczne za atomy wodoru w różnych miejscach drobiny podstawiają się atomy bromu, a to mianowicie albo w rdzeniu benzolowym, albo w łańcuchach bocznych węglowodoru, zależnie od tego, czy działanie odbywa się w ciemności, czy też na świetle słonecznym. Te doświadczenia przeprowadzono z całym szeregiem węglowodorów aromatycznych i z niektórymi ich połączeniami pochodniami głównie z bromem, a przy doświadczeniach z chlorem ograniczono się wówczas tylko do toluolu²⁾ i etylobenzolu³⁾. Sprawdzono przy tem, że podobnie jak brom, podstawia się także i chlor pod wpływem światła za atomy wodoru w bocznych łańcuchach węglowodoru aromatycznego, ale zarazem zauważono, że działanie chloru jest energiczniejsze i dalej idące, jak działanie bromu, jak

¹⁾ Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Um. w Krakowie XVI, 90. Tamże t. XXII, 172. — Również Ber. d. d. chem. Ges. 18, 350, 606 i 1272; 19, 212; 24, 1332. — Sitzungsber. d. K. Acad. d. W. in Wien XCV, 388. XCVI, 8 i XCVII, 723.

²⁾ Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Ak. Um. t. XVI, 101; również Ber. 18, 608.

³⁾ Sitzungsber. d. Acad. d. W. in Wien, XCV, 388.

to zresztą należało się spodziewać z powodu silniejszego powinowactwa chloru do wodoru. Albowiem gdy brom podstawia się pod wpływem światła tylko za jeden atom wodoru w bocznym łańcuchu toluolu, tworząc bromek benzyłu, to chlor podstawia się w tych warunkach kolejno za wszystkie trzy atomy wodoru łańcucha bocznego, dając połączenia $C_6H_5 - CH_2Cl$, $C_6H_5 - CHCl_2$ i $C_6H_5 - CCl_3$. Postanowiliśmy obecnie rozciągnąć doświadczenia te z chlorem także na inne węglowodory aromatyczne, a względnie uzupełnić je. Wybraliśmy do tego celu: orto-, meta- i paraksylol, mesitylen i etylobenzol.

Otrzymywano w tym celu chlor, działając kwasem solnym na wapno chlorowe, zarobione z gipsem i uformowane w kostki, znajdujące się obecnie w handlu, a do węglowodoru wprowadzano go po przemyciu wodą i osuszeniu kwasem siarkowym. Aby ułatwić działanie promieni słonecznych i uniknąć zetknięcia się gazów z korkami, urządzono aparat do chlorowania o ścianach koniecznych w formie kolbki Erlenmeyera w ten sposób, że tak rurka doprowadzająca chlor, jak i rurka odprowadzająca wydzielający się kwas solny, były wtopione w szyjkę aparatu ¹⁾. W celu uniknięcia zbytniego ogrzewania się węglowodorów chłodzono aparat, w którym odbywało się działanie, zimną wodą, a wydzielający się kwas solny wprowadzano do wody, zawartej w flaszcze Woulf'a. Proces chlorowania odbywał się pod wpływem bezpośrednich promieni słonecznych w czasie pięknej pogody w czerwcu, pomiędzy godziną 11 a 3, kiedy działanie światła jest najsilniejsze.

Ortoksylol.

Wprowadzano chlor do ortoksylolu, w warunkach powyżej opisanych, tak długo, dopóki przybytek na wadze nie odpowiadał podstawieniu jednego atomu wodoru chlorem. Produkt działania pozostaje przez cały czas reakcyi bezbarwny i nie krzepnie w temperaturze pokojowej, tylko wewnętrzna i zewnętrzna powierzchnia rurki, doprowadzającej chlor do ortoksylolu, pokrywa się białą krystaliczną skorupką. Skoro produkt działania bez poprzedniego przemywania wodą podda się destylacyi, osiada w górnych częściach kolbki destylacyjnej ponad wrzącą masą pynu dość znaczna ilość ciała krystalicznego w postaci skorupki, która jednak następnie ciemnieje i znika. Podczas destylacyi zebrano frakeye w następujących granicach temperatur: 1) Największą część de-

¹⁾ Takie aparaty do chlorowania i podobne do bromowania węglowodorów w świetle słonecznem sporządza firma M. Kaehler i Martini w Berlinie.

stylatu w temp. 150—240° C.; 2) niewielką ilość w temp. 240—260, i 3) małą ilość produktów w temp. 260—265° C. Mała ilość produktu wrzącego powyżej 265° C. rozkładała się podczas destylacji, dając mieszaninę produktów rozkładowych wrzących powyżej 300° C.

Pierwszą największą część destylatu przemyto wodą, osuszono chlorem wapniowym i poddano cząstkowej destylacji. Obok części niezmiennego ortoksylolu zebrano po wielokrotnej destylacji jako główny produkt działania płyn wrzący w granicach temp. 195—203° C., który nie krzepł w mieszaninie oziębiającej śniegu i soli kuchennej i drażnił w wysokim stopniu oczy, oraz błony śluzowe. Analiza tego ciała, wykonana metodą Schultza ¹⁾, przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego, dała następujące wyniki: 0·3806 gr. substancji, dały 0·3884 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0·09608 gr. chloru; czyli 25·24 pCt. chloru, zamiast 25·19 pCt. obliczonych według wzoru C₈H₉Cl.

Analiza badanego ciała, jego temperatury wrzenia i zachowanie się względem alkoholowego roztworu azotanu srebrowego, wykazują, że jest to chlorek ortoksylilu CH₃—C₆H₄—CH₂Cl o położeniu łańcuchów bocznych 1:2, otrzymany już przez Reymanna przez działanie chloru na ortoksylol w temperaturze wrzenia tego węglowodoru ²⁾. Chlor przedstawia więc w ortoksylolu pod wpływem promieni słonecznych atom wodoru w łańcuchu bocznym, zachowuje się więc w tych warunkach zupełnie tak samo, jak brom.

Produkt wrzący w temp. 240—260° C. rozkłada się podczas destylacji, nie jest więc korzystnie oczyszczać go tym sposobem; natomiast jeżeli się go pozostawi w spokoju przez kilka dni, to krzepnie na szklistą masę, którą od domieszki produktów płynnych można uwolnić przez osuszenie na płytkach glinianych. Otrzymane w ten sposób ciało stałe rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzolu, chloroformie, kwasie octowym i eterze naftowym. Podczas krystalizacji w naczyniach otwartych wydostaje się łatwo na zewnątrz i pokrywa wykwittem całą zewnętrzną powierzchnię naczynia. Podczas szybkiej krystalizacji ze zgęszczonego roztworu w eterze naftowym otrzymuje się go w postaci cienkich, białych, jedwabistych igiełek, z krystalizacji w rozcieńczonym roztworze w postaci długich słupków. Jeżeli zaś roztwór jego w eterze naftowym zawiera nieco izomerycznych oleistych produktów, otrzymuje się go w razie powolnej krystalizacji w dużych ściętych ostrosłupach, dochodzących do wagi kilku gramów. Wszelkie czynności z tem ciałem

¹⁾ Ber. 17, 1675.

²⁾ Bl. 26, 534.

są bardzo uciążliwe, z powodu jego gryzących własności. Małe jego ilości ulatniają się także z roztworów i drażnią w wysokim stopniu oczy i błony śluzowe.

Ciało to topi się w temp. 55° C., a jego analiza, wykonana metodą Schultza, przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego, dała wynik następujący: 0.3356 gr. substancji dały 0.5490 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.13575 gr. chloru; czyli 40.45 pCt. chloru zamiast 40.48 pCt. obliczonych według wzoru $C_8H_8Cl_2$.

Tak analiza otrzymanego ciała, jak jego temperatura topienia się i zachowanie się względem alkoholowego roztworu azotanu srebrowego, wykazują, że jest to chlorek ortoksylicenu $C_6H_4[CH_2Cl]_2$, o względnym ułożeniu łańcuchów bocznych 1:2. To połączenie otrzymał już Hessert, działając kwasem solnym na alkohol ortoksylicenowy (phtalowy)¹⁾, a następnie Colson i Gautier przez ogrzewanie ortoksylicenu z pięciochlorkiem fosforu²⁾. Działając chlorem na ortoksylicen w ilościach odpowiadających stosunkom drobinowym otrzymuje się go naturalnie tylko jako produkt uboczny, natomiast jeżeli się działa dwoma drobinami chloru na drobinę ortoksylicenu pod wpływem promieni słonecznych, otrzymuje się chlorek ortoksylicenu jako główny produkt, jak to stwierdziliśmy doświadczeniem. Po osuszeniu na płytkach glinianych od niewielkiej ilości ubocznych płynnych produktów otrzymuje się go w ten sposób w stanie bardzo czystym.

Z małej frakcyi wrzącej w temp. 260 — 265° C. a otrzymanej podczas pierwszej destylacji surowego produktu chlorowania ortoksylicenu, wydzielili się po pewnym czasie drobne rombościenne kryształki, posiadające do pewnego stopnia odmienne własności od produktów podstawienia wodoru chlorem w węglowodorach aromatycznych. Ciało to nie rozpuszcza się prawie zupełnie w alkoholu i eterze, rozpuszcza się natomiast w benzolu, chloroformie i dwusiarczku węgla. Topi się w temp. 194.5° C. Podczas ogrzewania z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego nie daje chlorku srebrowego, a więc nie zawiera chloru w łańcuchach bocznych ortoksylicenu. Analiza tego ciała, wykonana metodą Cariusa przez ogrzewanie z kwasem azotowym i azotanem srebrowym w zatopionych rurach do 220° C., dała następujący wynik: 0.1847 gr. substancji dały 0.5000 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.12364 gr. czyli 66.94 pCt. chloru.

Taka zawartość chloru odpowiada produktowi dodania sześciu atomów chloru do drobin ortoksylicenu, t. j. produktowi składu $C_6H_4Cl_6[CH_3]_2$,

¹⁾ B. 12, 648.

²⁾ A. ch. [6] 6, 109. 11, 22.

który zawiera 66·69 pCt. chloru, a za taką budową drobinową tego połączenia przemawia także zachowanie się jego wobec alkoholowego roztworu azotanu srebrowego i wobec rozczynników. To połączenie nie jest dotychczas znane w literaturze chemicznej, a także w całym szeregu doświadczeń, które przeprowadził jeden z nas nad działaniem bromu na węglowodory aromatyczne w świetle słonecznym, nie napotykamy analogicznego produktu dodania bromu. Z pomiędzy produktów dodania chloru do węglodorów aromatycznych lub ich pochodnych poznano dotychczas tylko produkt dodania 6 atomów chloru do benzolu, jedno-, dwu- i trójchlorobenzolu, i do dwuchlorotoluolu. Jest to więc jeden z tych nielicznych produktów dodania, interesujących ze względu na teoryę budowy drobinowej benzolu.

Paraksylol.

Działanie chloru na paraksylol w ilościach, odpowiadających stosunkom drobinowym, przeprowadziliśmy zupełnie podobnie, jak przy ortoksylolu. Tylko przy końcu doświadczenia nagromadza się w rurce, doprowadzającej chlor i odprowadzającej kwas solny, produkt stały, o większej zawartości chloru, który zatyka otwory rurek i tamuje dopływ chloru. Dla usunięcia tej niedogodności potrzeba więc było przy końcu doświadczenia tak aparat, w którym odbywało się działanie, jak i rurkę odprowadzającą kwas solny, ogrzewać ciepłą wodą. Z produktu działania wydzielita się po pewnym czasie stosunkowo dość znaczna ilość gruboziarnistych kryształków, które oddzielono od płynu.

Płynny produkt reakcyi ulega w czasie destylacyi pod ciśnieniem atmosferycznym powolnemu, ale ciągłemu rozkładowi. Po wielokrotnej cząstkowej destylacyi zebrano główny produkt jako płyn wrzący w temperaturze 199—203° C. Po przemyciu wodą i osuszeniu za pomocą chlorku wapniowego dała analiza tego ciała, wykonana przez ogrzewanie go z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego, następujący wynik: 0·3624 gr. substancyi dały 0·3566 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0·08822 gr. chloru, czyli 24·34 pCt. chloru, zamiast 25·19 pCt., obliczonych według wzoru C_8H_9Cl .

Jest to więc chlorek paraksylylu $CH_3—C_6H_4—CH_2Cl$, o położeniu łańcuchów bocznych 1:4. Mała różnica pomiędzy obliczoną a znaną ilością chloru pochodzi od małej domieszki produktów rozkładu badanego ciała, tworzących się podczas destylacyi. To połączenie otrzymali już Lauth i Grimaux, działając chlorem na wrzący paraksylol ¹⁾ i po-

¹⁾ Z 1867, 381.

dają jego temp. wrzenia równą 192° C. Nasz chlorek paraksylylu wrzał po przeprowadzonej wielokrotnej cząstkowej destylacji w temperaturze $200-202^{\circ}$ C. (term. w parach).

Ciało stałe, które wydziela się w dość znacznej stosunkowo ilości z surowego produktu działania jednej drobiny chloru na paraksylyl, rozpuszcza się łatwo w benzolu, chlороformie, eterze i ligroinie, a krystalizuje się najlepiej z alkoholu w postaci rombów tabliczek. Podczas destylacji rozkłada się łatwo z wydzieleniem kwasu solnego. Topi się w temp. 100° C. Podczas ogrzewania z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego wydziela dwa atomy chloru, jak to udowadniają daty analityczne: 0.2911 gr. substancji dały 0.4742 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.117314 gr. chloru, czyli 40.30 pCt. chloru, zamiast 40.48 pCt. obliczonych według wzoru $C_8H_8Cl_2$.

Jest to więc chlorek paraksylylenu $C_6H_4[CH_2Cl]_2$ o położeniu łańcuchów bocznych 1:4, otrzymany po raz pierwszy przez Lautha i Grimauz przez działanie chloru na wrzący paraksylyl¹⁾. Później otrzymał go Grimauz także podczas destylacji alkoholu paraksylylenowego z kwasem solnym²⁾, a Colson i Gautier działając pięciochlorkiem fosforu na paraksylyl w temp. 190° C.³⁾ Podczas działania chloru na paraksylyl w ilościach odpowiadających stosunkom drobinowym tworzy się chlorek paraksylylenu naturalnie w niewielkiej ilości, jako produkt uboczny; natomiast otrzymuje się go bardzo łatwo z wydatkiem prawie ilościowym w czasie działania dwóch drobin chloru na drobinę paraksylylu pod wpływem światła słonecznego. Ponieważ w tym przypadku produkt została się w aparacie, w którym odbywa się działanie, trzeba go utrzymywać w stanie płynnym przez ogrzewanie gorącą wodą, a pod koniec działania podgrzewać go także lampką gazową. Produkt działania jest po jednorazowej krystalizacji tak czysty, jak przygotowany z alkoholu paraksylylenowego i kwasu solnego.

Metaksylyl.

Chlorek metaksylylu otrzymał po raz pierwszy Gundelach, działając chlorem na wrzący metaksylyl⁴⁾; ten sposób otrzymywania tego połączenia ma do walczenia z trudnościami z powodu produktów ubocznych,

¹⁾ Z. 1867, 381.

²⁾ Z. 1870, 394.

³⁾ A. ch. [6] 11, 22.

⁴⁾ Bl. 26, 43.

jakie się tworzą w czasie procesu chlorowania w wysokiej temperaturze. Ze względu na łatwość tworzenia się chlorków orto i paraksylilu podczas działania chloru na odpowiednie węglowodory w świetle słonecznym można było przypuszczać, że i chlorek metaksylilu można będzie tą drogą równie łatwo i w stanie czystym otrzymać, jednak doświadczenie nie zupełnie potwierdziło to przypuszczenie.

Już w ciągu procesu chlorowania metaksylolu pod wpływem światła słonecznego można zauważyć różnicę pomiędzy zachowaniem się tego węglowodoru, a zachowaniem się orto i paraksylolu. Tak w silnym, jak i w słabym oświetlaniu, pochłania bowiem metaksylol chlor bardzo chciwie, a produkt działania pozostaje stale bezbarwnym, podczas gdy orto i paraksylol żółknieją natychmiast od rozpuszczonego chloru, gdy natężenie światła słabnie. Skoro przybytek na wadze odpowiadał podstawieniu jednego atomu wodoru chlorem, przemyto produkt działania wodą i osuszono za pomocą chlorku wapniowego. W czasie cząstkowej destylacji otrzymano z niego, obok małej ilości niezmienionego metaksylolu, frakcye w następujących granicach temperatury: 1) Produkt główny wrzący w temp. 193—198° C. 2) Małą ilość destylatu wrzącego w temp. 245—260° C.

Analiza głównego produktu, wykonana metodą Schultza, dała następujący wynik: 0.3742 gr. substancji dały 0.2925 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0.07261 gr. chloru, czyli 19.40 pCt. chloru, zamiast 25.19 pCt. obliczonych według wzoru C_6H_5Cl .

Ponieważ połączenia, zawierające chlor w rdzeniu benzolowym, nie wydzielają go podczas ogrzewania z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego, więc z różnicy między znalezioną a teoretycznie obliczoną ilością chloru dla chlorku metaksylilu wynika, że produkt działania jednej drobinę chloru na drobinę metaksylolu w świetle słonecznym jest mieszaniną chlorku metaksylilu $CH_3-C_6H_4-CH_2Cl$ i chloroksylolu $C_6H_5Cl[CH_3]_2$ o położeniu łańcuchów bocznych 1:3. Stosunek procentowy tych obydwu ciał, obliczony z powyższych dat analitycznych, wynosi w przybliżeniu 77:23. Metaksylol jest więc nierównie mniej czułym na wpływ światła podczas działania chloru, jak orto i paraksylol, gdyż pomimo intensywnego działania światła podstawia się w nim przecie częściowo wodór w rdzeniu benzolowym.

Część produktu działania wrząca w temp. 245—260° C. wydzielala z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego obfity osad chlorku srebrowego, ale wskutek oziębienia do temp. —20° C. nie wydzielala żadnego ciała stałego. W tej części produktu działania należało przypuszczać obecność chlorku metaksylilenu $C_6H_4[CH_2Cl]_2$, który otrzymał

Colson, działając kwasem solnym na alkohol metakсылilenu¹⁾; a Colson i Gautier podczas działania pięciochlorku fosforu na metakсылol w temp. 190° C.²⁾ Ponieważ jednak chlorek metakсылilenu topi się już w temp. 34·2° C., a łatwo się rozpuszcza w izomerycznym dwuchlorokсылolu, nie można go było wydzielić przez oziębienie. Obecność jego w produkcie wrzącym w temp. 245—260° C. sprawdzono natomiast w następujący sposób:

Produkt ten ogrzewano przez dłuższy czas z wodnym roztworem węglanu potasowego, przyczem znaczna jego część rozpuściła się, zamieniając się na alkohol metakсылilenuowy $C_6H_4[CH_2—OH]_2$. Po wytrawieniu otrzymanego roztworu eterem i oddestylowaniu eteru, pozostał alkohol metakсылilenuowy w postaci na pół krystalicznej masy, która podczas ogrzewania z wodnym roztworem kwasu bromowodorowego zamieniła się na bromek metakсылilenu. Ten ostatni topił się w temp. 77° C. i posiadał także inne własności, podane w literaturze o bromku metakсылilenu, a jego analiza, wykonana metodą Schultza, dała wynik następujący: 0·5133 gr. substancji dały 0·7280 gr. bromku srebrowego, co odpowiada 0·31044 gr. bromu, czyli 60·45 pCt. bromu, zamiast 60·60 pCt. obliczonych dla wzoru $C_8H_8Br_2$.

Jako główny produkt działania otrzymuje się chlorek metakсылilenu wskutek działania dwóch drobin chloru na drobinę metakсылilenu pod wpływem światła słonecznego, jednak ciało otrzymane w tych warunkach także nie krzepło przez oziębienie do —20° C. Analiza jego, wykonana metodą Schultza, dała następujący wynik: 0·2393 gr. substancji dały 0·3377 gr. chlorku srebrowego, co odpowiada 0·08351 gr. chloru, czyli 34·90 pCt. chloru, zamiast 40·48 pCt. obliczonych według wzoru $C_8H_8Cl_2$.

Z tych dat analitycznych wynika, że badany produkt jest mieszaniną chlorku metakсылilenu z dwuchlorometakсылolem, i że zawartość chlorku metakсылilenu w tej mieszaninie wynosi w przybliżeniu 86 pCt. Czystego chlorku metakсылilenu nie zdołano tą drogą otrzymać, chociaż działanie odbywało się pod wpływem bardzo intensywne światła słonecznego w dniu bardzo pogodnym.

Mesitylen.

Mesitylen jest jeszcze mniej czuły na światło słoneczne pod działaniem chloru, jak metakсылol. Nie zabarwia się weale w ciągu całego

¹⁾ A. ch. [6] 6, 113.

²⁾ A. ch. [6] 11, 23.

czasu działania chloru, i pochłania go tak chętnie, jak gdyby światło żadnego nie miało wpływu na to działanie. Ażeby przynajmniej w przybliżeniu wywnioskować, jakie produkta podstawienia tworzą się w czasie tej reakcji, wykonaliśmy następujące doświadczenia pod wpływem światła słonecznego:

- 1) Działaliśmy na mesitylen chlorem w ilości odpowiadającej stosunkom drobinowym.
- 2) Działaliśmy nań chlorem w stosunku dwóch drobin chloru na drobinę mesitylenu.

Po wymyciu wodą kwasu solnego i osuszeniu za pomocą chlorku wapniowego wydzielił pierwszy produkt działania wskutek ogrzewania z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego tylko 8·8 pCt. chloru, a drugi tylko 14·3 pCt., podczas gdy obliczone ilości chloru produktów podstawienia jednego i dwóch atomów wodoru chlorem w bocznych łańcuchach mesitylenu powinny wynosić 22·9 i 37·5 pCt. Znalezione daty odstępują więc bardzo daleko od ilości teoretycznie obliczonych, a więc chlor podstawia w mesitylenie w tych warunkach przeważnie wodór w rdzeniu benzolowym.

Ta obojętność mesitylenu na wpływ światła podczas działania chloru wydaje się nam interesująca. Orto i paraksylol są bowiem czułe na wpływ światła w razie chlorowania, metaksylol jest już mniej czuły, a najmniej czuły jest mesitylen. Jest więc rzeczą widoczną, że węglowodór aromatyczny jest tem mniej czuły na wpływ światła w czasie chlorowania, im więcej zawiera bocznych łańcuchów metylowych w położeniu meta. Jeden z nas udowodnił już poprzednio ¹⁾, że mesitylen jest także nieczuły na wpływ światła podczas działania bromu. Jeżeli mianowicie brom działa na mesitylen pod wpływem światła w ilościach odpowiadających stosunkom drobinowym, to połowa mesitylenu pozostaje niezmienioną, podczas gdy w drugiej połowie podstawiają się równocześnie dwa atomy wodoru bromem, i to jeden w rdzeniu benzolowym, a drugi w łańcuchu bocznym, znajdującym się w położeniu para do pierwszego atomu bromu. Mesitylen zachowuje się więc w tym przypadku tak, jak gdyby dopiero przez podstawienie bromem jednego atomu wodoru w rdzeniu zmieniła się jego nieczułość na światło, wskutek jakiejś zmiany stosunków między atomami w jego drobinie. Jest rzeczą prawdopodobną, że podobne stosunki zachodzą także podczas działania chloru na mesitylen, co wyjaśnia bliżej dopiero późniejsze badania.

¹⁾ Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, XVI, 114; również Ber. 19, 212.

Etylobenzol.

Podczas działania bromu na etylobenzol pod wpływem światła podstawia się bromem pierwszy atom wodoru w łańcuchu bocznym, na węglu sąsiadującym z rdzeniem benzolowym, i tworzy α -bromoetylobenzol $C_6H_5 - CHBr - CH_3$. Drugi atom bromu podstawia w tych warunkach wodór w tem samym miejscu drobiny i tworzy α_2 -dwubromoetylobenzol $C_6H_5 - CBr_2 - CH_3$ ¹⁾. Co do działania chloru na etylobenzol pod wpływem światła udowodniono już poprzednio, że podczas tego działania podstawia się pierwszy atom wodoru chlorem także w łańcuchu bocznym w miejscu α , że się więc tworzy α -chloroetylobenzol $C_6H_5 - CHCl - CH_3$ ²⁾. Doświadczenia z etylobenzolem postanowiliśmy więc o tyle uzupełnić, aby się przekonać, w jakim miejscu drobiny podstawia się drugi atom wodoru chlorem.

W tym celu działaliśmy na etylobenzol chlorem w ilościach odpowiadających dwóm drobinom chloru na drobinę etylobenzolu pod wpływem światła słonecznego. Ponieważ przekonaliśmy się za pomocą oddzielnego doświadczenia, że woda nie rozkłada tego produktu działania w temperaturze pokojowej, przemyliśmy go wodą od kwasu solnego, i osuszyli za pomocą chlorku wapniowego. Analizy tego produktu, wykonane metodą Schultza z dwoma próbkami, pochodzącymi z dwóch oddzielnych doświadczeń, dały następujące wyniki:

- | | | |
|---------------------|---|---|
| 1) 29.7 pCt. chloru | } | zamiast 40.6 pCt. chloru, |
| 2) 28.3 pCt. „ | | obliczonych dla $C_6H_5 - C_2H_3Cl_2$. |

Produkt działania nie wydziela więc całej ilości chloru podczas ogrzewania z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego, a przyczyna różnicy między teoretycznie obliczoną a znalezioną ilością chloru może być dwójaka: Albo chlor podstawia częściowo atomy wodoru także w rdzeniu benzolowym, albo też tworzy się pod wpływem światła α - ω -dwuchloroetylobenzol $C_6H_5 - CHCl - CH_2Cl$. Badania J. Riegera wykazały bowiem, że metody Schultza można użyć tylko do rozbioru takich połączeń aromatycznych, które zawierają atomy chlorowca na jednym atomie węgla w łańcuchu bocznym, gdyż połączenia, zawierające dwa atomy chlorowca na dwóch różnych atomach węgla w łańcuchu bocznym, wydzielają chlorowiec w razie zastosowania tej metody tylko częściowo³⁾.

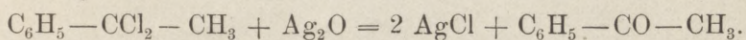
¹⁾ Tamże, 95; również Ber. 18. 350.

²⁾ Sitzungsber. d. K. Acad. d. W. in Wien, II. A. XCV, 388.

³⁾ P. Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie t. XXII, przypisek na str. 178; również Ber. 24, 1332.

Ponieważ chodziło nam przedewszystkiem o przekonanie się, czy powyższy produkt działania zawiera α_2 -dwuchloroetylobenzol, zrobiliśmy z nim następujące doświadczenie:

Do tego produktu dodano świeżo strąconego tlenku srebrowego w ilości odpowiadającej stosunkom drobinowym. W celu uniknięcia zbyt żywego działania dodawano tlenku srebrowego częściami, w znaczniejszych odstępach czasu, tak że działanie trwało 36 godzin. Następnie wytrawiono otrzymany produkt działania eterem, a po osuszeniu eterowego roztworu za pomocą chlorku wapniowego eter oddestylowano. Pozostałość okazała się identyczną z acetophenonem, reakcyja odbyła się więc według wzoru:



Produkt otrzymany podczas działania dwóch drobin chloru na drobinę etylobenzolu pod wpływem światła zawiera więc rzeczywiście α_2 -dwuchloroetylobenzol. Czy obok niego zawiera on częściowo także α - ω -dwuchloroetylobenzol, czy też produkta podstawione chlorem w rdzeniu benzołowym, pozostaje jeszcze nierozstrzygnięte.

