

PRZYCZYNKI  
do znajomości działania chlorku glinowego.

Przez

**Kornela Radziewanowskiego.**

~~~~~  
Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. dnia 7. maja 1894 r.;  
ref. czł. Olszewski.



Prace Friedla i Craftsa, Gustavsona, Anschütza, Schramma i innych wykazały, jak znakomitym środkiem do otrzymywania węglowodorów aromatycznych jest chlorek glinowy. Zapomocą tego środka można bowiem z chlorków lub bromków rodników alkoholowych zmieszanych z benzolem otrzymywać w odpowiednich warunkach rozliczne węglowodory aromatyczne o łańcuchach bocznych nienormalnych, które w inny sposób nie łatwo powstają.

Obok dawnej metody Fittiga otrzymywania węglowodorów aromatycznych o łańcuchach bocznych normalnych, ta metoda jest dotychczas jedyną praktyczną drogą otrzymywania innych węglowodorów aromatycznych, jako bardzo cennych materiałów do dalszych badań. Dotychczasowa literatura chemiczna, tycząca się tego przedmiotu, wykazuje jednak, że chlorek glinowy działa tutaj w dwojaki sposób, wywierając skutki wprost sobie przeciwne. Jak bowiem z jednej strony łączy rodniki tłuszczowe z grupą fenilową, z wydzieleniem kwasu solnego lub bromowodorowego, i tworzy węglowodory aromatyczne o łańcuchach bocznych, tak z drugiej również może rozszczepiać też same utworzone już węglowodory napowrót na chlorki rodników tłuszczowych i na węglowodory aromatyczne o mniejszej liczbie łańcuchów bocznych, a nawet na sam benzol. W ostatnim przypadku mogą chlorki rodników tłuszczowych napowrót wchodzić w reakcyę i podstawiać więcej atomów



wodoru w benzolu rodnikami alkoholowymi, tworząc w wielu przypadkach niepożądane węglowodory aromatyczne o większej liczbie łańcuchów bocznych, a jeżeli są łatwo lotne, jak np. chlorki metylowy i etylowy, mogą także ujsć w powietrze, nie biorąc udziału w dalszem działaniu, szczególnie wówczas, gdy ilość rozczynnika jest za małą.

Udowadniają to prace Jacobsena<sup>1)</sup> i Anschütza i Immendorffa<sup>2)</sup>. Pierwszy z wymienionych chemików wykazał np., że pod działaniem chlorku glinowego na mezytylen wydziela się znaczna ilość chlorku metylowego i tworzy się benzol, toluol, metaksyloł, pseudokumol, izoduroł i duroł. Wprawdzie chlorek glinowy działa syntetycznie przeważnie w temperaturach niskich, a rozszczepiająco najłatwiej w temperaturach wyższych, jednakże ścisła granica temperatury, któraby odgraniczała od siebie obydwie te działania chlorku glinowego, nie istnieje, przebiegają one równocześnie, a pomiędzy utworzonymi produktami działania utrwała się tylko pewna równowaga, zależna od ilości użytych materiałów, ilości rozczynnika, temperatury i czasu działania. Wszystkie powyższe dane wskazują, że, otrzymując węglowodory aromatyczne o jednym łańcuchu bocznym zapomocą chlorku glinowego, należy:

- 1) Używać znacznego nadmiaru benzolu.
- 2) Utrzymywać podczas działania temperaturę możliwie niską.
- 3) Zwiększyć wydatność syntezy zapomocą rozszczepienia czyli rozkładu utworzonych węglowodorów aromatycznych o dwóch lub więcej łańcuchach bocznych.

Szczególnie na ten ostatni punkt nie zwrócono dotychczas uwagi. Zachęcony przez prof. Schramma zająłem się więc tym przedmiotem i wykazę niżej, jak ważne usługi może oddać rozkład podczas otrzymywania takich węglowodorów i jak dalece, działając w odpowiednich warunkach, może on zwiększyć wydatność syntezy. Wykażę także, że przez rozkład niektórych węglowodorów aromatycznych można otrzymywać węglowodory, należące do szeregu antracenu.

### Otrzymywanie etylobenzolu.

Do otrzymania tego węglowodoru użyłem metody zastosowanej poprzednio już przez Sempotowskiego<sup>3)</sup> i Schramma<sup>4)</sup>, uwzględniając warunki powyżej przytoczone. Do 2 kg. benzolu, znajdujących się

<sup>1)</sup> Ber. 18, 338.

<sup>2)</sup> Ber. 18, 657.

<sup>3)</sup> Ber. 22, 2662.

<sup>4)</sup> Rozpr. Wydz. mat. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie. T. XXII. str. 177. również Ber. 24, 1333.



w kolbie zaopatrzonej lejkiem z kurkiem i rurką do odprowadzania gazów, wsypałem 150 gr. chlorku glinowego, a do mieszaniny tej, oziębionej poprzednio lodem do  $0^{\circ}\text{C}$ , wlałem 1 kg. bromku etylowego, również oziębionego. W  $0^{\circ}\text{C}$  nie spostrzega się żadnego wydzielania się gazu, dopiero w temperaturze nieco wyższej rozpoczyna się żywo wydzielać kwas solny. Reakcyja trwa kilka dni i musi być regulowaną w ten sposób, że temperaturę wody, oziębiającej kolbę, podtrzymuje się mniej więcej w temperaturze  $7^{\circ}\text{C}$ , dorzucając od czasu do czasu kilka kawałków lodu. Gdy ustało wydzielanie się kw. solnego, pozostawiłem masę jeszcze przez dwa dni w zwykłej ciepłocie pokojowej, a następnie rozłożyłem ją wodą, oziębioną do  $0^{\circ}\text{C}$ , przemyłem i osuszyłem zapomocą chlorku wapniowego. Zapomocą cząsteczkowej destylacyi wydzieliłem z produktu działania:

Etylobenzolu 510 gr., czyli 52% teoretycz. oblicz. ilości.

Dwuetylobenzolów 74 gr.

Trójetylobenzolów 51 gr.

Węglowodorów, wrzących powyżej  $220^{\circ}\text{C}$ , 10 gr.<sup>1)</sup>

Wszystkie węglowodory wyżej wrzące od etylobenzolu poddałem następnie działaniem chlorku glinowego rozkładowi, jednak wobec znacznego nadmiaru benzolu, wychodząc z tego założenia, że w tych warunkach odszczepione rodniki etylowe w postaci chlorku etylowego utworzą z benzolem ponownie znaczną ilość etylobenzolu. W tym celu zmieszałem całą ilość wydzielonych w powyższem doświadczeniu dwu-, trójetylobenzolów i węglowodorów wrzących powyżej  $220^{\circ}\text{C}$  z 500 gr. benzolu, dodałem 12 gr. chlorku glinowego i ogrzewałem przez 5 godzin do temperatury blizkiej wrzenia benzolu. Po rozłożeniu wodą, przemyciu i wysuszeniu nad chlorkiem wapniowym wydzieliłem z produktu działania zapomocą cząsteczkowej destylacyi:

Etylobenzolu 188 gr.

Dwuetylobenzolów 19 gr.

Trójetylobenzolów 3 gr.

Węglowodorów, wrzących wyżej  $220^{\circ}\text{C}$ , 5 gr.

Liczby te wykazują, że z pierwotnej ilości uległo w tych warunkach destrukcyi 55 gr. dwuetylobenzolów, 48 gr. trójetylobenzolów i 5 gr. produktów wrzących wyżej  $220^{\circ}\text{C}$ , że więc przeważna część użytych do doświadczenia węglowodorów, o dwóch i więcej łańcuchach bocznych zamieniła się pod działaniem chlorku glinowego w obecności

<sup>1)</sup> Należy też nadmienić, że reakcyja w powyższych warunkach nie dobiega całkowicie do końca, gdyż z oddestylowanego benzolu, zawierającego jeszcze małą ilość bromku etylowego, otrzymałem za dodaniem chlorku glinowego jeszcze 8 gr. etylobenzolu.



benzolu na etylobenzol. Stosunkowa ilość trójetylobenzolów zmniejszyła się przytem bardziej jeszcze, aniżeli dwuetylobenzolów, z czego należy wnosić, że węglowodory aromatyczne ulegają w tych warunkach tem łatwiej rozkładowi, im większą liczbę łańcuchów bocznych zawierają. Pomijam tutaj węglowodory wrzące wyżej 220°C, z których tylko połowa uległa destrukcyi, gdyż obok wieloetylobenzolów mogły one zawierać także obce domieszki, pochodzące ze znacznej ilości benzolu użytego do doświadczenia.

Ponieważ każda drobina dwuetylobenzolu powinna podczas rozkładu, w obecności benzolu, dać dwie drobinę etylobenzolu, a każda drobina trójetylobenzolu trzy drobinę etylobenzolu, więc:

|                         |         |     |         |               |
|-------------------------|---------|-----|---------|---------------|
| 55 gr. dwuetylobenzolów | powinny | dać | 87 gr.  | etylobenzolu  |
| 48 „ trójetylobenzolów  | „       | „   | 94 „    | „             |
| Razem                   |         |     | 181 gr. | etylobenzolu. |

Podczas doświadczenia otrzymałem 188 gr. etylobenzolu, t. j. więcej o 7 gr., a te pochodzą z rozkładu owych 5-ciu gramów węglowodorów, wrzących wyżej 220°C, a zawierających wieloetylobenzole. Liczby te udowadniają więc zarazem, że rozkład odbywa się w powyższych warunkach bez straty rodników alkoholowych.

Sumarycznie otrzymałem więc z 1 kg. bromku etylowego:

|                                                                      |  |  |         |               |
|----------------------------------------------------------------------|--|--|---------|---------------|
| 1) Działaniem chlorku glinowego na bromek zmieszany z benzolem . . . |  |  | 510 gr. | etylobenzolu  |
| 2) Przez rozkład węglowodorów wyżej wrzących . . . . .               |  |  | 188 „   | „             |
| Razem                                                                |  |  | 698 gr. | etylobenzolu, |

zamiast 972 gr., czyli 71% ilości obliczonej teoretycznie.

Jest rzeczą naturalną, że pozostała od rozkładu mieszaninę węglowodorów wyżej wrzących od etylobenzolu można ponownie jeszcze zużyć w opisany sposób do otrzymywania nowych ilości etylobenzolu, a w ten sposób można bardziej jeszcze zwiększyć wydatność syntezy, otrzymując ten węglowódor w większej ilości.

### Otrzymywanie dwufenilometanu.

Metodę otrzymywania dwufenilometanu działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku benzylu z benzolem podali już Friedel i Balsohn<sup>1)</sup> i otrzymywali tą drogą 37—44% tego węglowodoru. Ponie-

<sup>1)</sup> Ber. 13, 1241.



waż dwufenilometan można także uważać za węglowodór aromatyczny o jednym łańcuchu bocznym, należało się spodziewać, że, otrzymując i to połączenie, da się zwiększyć wydajność syntezy, jeżeli się zastosuje warunki przytoczone już powyżej. Chlorek glinowy rozkłada jednak nierównie łatwiej chlorek benzylu, jak bromek etylu, dlatego było wskazaniem użyć przy tej syntezie bardzo znacznego nadmiaru benzolu i utrzymywać najstaranniej możliwie niską temperaturę. Mniej korzystny, jak przy otrzymywaniu etylobenzolu, okazał się tu rozkład połączeń wyżej wrzających od dwufenilometanu, jednak i w tym przypadku zwiększył on ilość głównego produktu działania. Szczegóły doświadczeń były następujące:

Do 1 kg. benzolu dodałem 80 gr. chlorku glinowego, a po oziębieniu lodem wlewałem 200 gr. chlorku benzylu bardzo powolnie kroplami, zapomocą lejka z kranem. Pomimo tak powolnego dodawania chlorku benzylu i starannego chłodzenia przebiegało działanie bardzo żywo i wydzielala się znaczna ilość kwasu solnego. Po upływie 24 godzin, gdy wydzielanie się baniek gazu zupełnie ustało, utworzyły się, jak zwykle przy syntezach z chlorkiem glinowym, dwie warstwy płynów: A) warstwa górna ruchliwa, zawierająca węglowodory w roztworze benzolowym i B) warstwa dolna oleista, zawierająca chlorek glinowy. Obydwie te warstwy rozdzieliłem i badałem oddzielnie, aby się przekonać, w której z nich znajduje się dwufenilometan i w jakich ilościach.

A. Warstwa górna. Po oddestylowaniu benzolu otrzymałem z tej części produktu działania 152 gr. zupełnie czystego dwufenilometanu zamiast 265 gr., więc 56 pCt ilości teoretycznie obliczonej. Powyżej 300°C destylował się płyn oleisty, z którego po oziębieniu wydzielilo się około 10 gr. ciała stałego w postaci ziarnistych kryształów, a następnie destylował się antracen. O ciele stałym, które się destyluje powyżej 300°C, a poniżej temp. wrzenia antracenu, nie wspominają inni badacze, którzy się tą syntezą zajmowali. Krystalizuje się ono z alkoholu w dużych przezroczystych listkach, które się topią w temp. około 84°C. Badając dokładniej okazało się, że jest ono mieszaniną dwóch izomerycznych dwubenzylbenzoli, które otrzymał już Zincke działaniem pyłku cynkowego na mieszaninę chlorku benzylu z benzolem<sup>1)</sup>, a Baeyer działaniem kwasu siarkowego, na mieszaninę metylalu z benzolem<sup>2)</sup>. Podobnie, jak pierwszy z tych badaczy, rozdzieliłem to ciało zapomocą cząsteczkowej krystalizacji najpierw

<sup>1)</sup> Ber. 6, 119. i 9, 30.

<sup>2)</sup> Ber. 6, 221.



z eteru, a następnie z alkoholu na  $\alpha$  i  $\beta$  dwubenzylbenzol. Pierwszy z nich krystalizował się w łuski i topił w temperaturze  $86^{\circ}\text{C}$ , drugi w długie płaskie igiełki, które się topiły w temperaturze  $78^{\circ}\text{C}$ . Podczas utlenienia  $\alpha$ -dwubenzylbenzolu obliczoną ilością kwasu chromowego w roztworze kwasu octowego otrzymałem ciało, które po trzyczkrotnej krystalizacji z alkoholu topiło się w temp.  $159\text{--}160^{\circ}\text{C}$ . Był to więc keton  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ , otrzymany tym samym sposobem przez Zinckego. Chociaż tworzenie się dwubenzylbenzoli w powyższych warunkach jest rzeczą zupełnie naturalną, gdyż przedstawia tylko analogię do tworzenia się dwuetylobenzoli w podobnej syntezie etylobenzolu, otrzymałem dla porównania obydwie te węglowodory jeszcze metodą Baeyera. Tak pod względem formy krystalizacyjnej, jak i temperatury topienia się okazały się one identyczne z węglowodorami powyżej opisanymi.

*B. Warstwa dolna.* W warstwie dolnej znalazłem tylko bardzo małą ilość dwufenilometanu, tak że wydzielanie go z tej warstwy, nie miałyby żadnej praktycznej wartości. Podczas destylacji jednej próbki tej warstwy otrzymałem prawie wyłącznie produkta wrzące powyżej  $300^{\circ}$ , a zawierające znaczną ilość antracenu. Ponieważ chodziło mi głównie o zwiększenie wydajności syntezy zapomocą destrukcji, więc pojedynczych składników tej warstwy dokładniej już nie badałem, ale całą jej ilość, wynoszącą 20 gr., poddałem wprost rozkładowi zapomocą chlorku glinowego. W tym celu rozcieńczyłem ją dziesięciokrotną objętością benzolu, dodałem 16 gr. chlorku glinowego i ogrzewałem na łaźni wodnej przez 6 godzin. Po rozłożeniu produktu działaniem wodą i osuszeniu otrzymałem z części wyżej wrzącej 19 gr. dwufenilometanu, obok małej ilości ubocznych produktów.

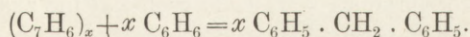
Sumarycznie otrzymałem więc z 200 gr. chlorku benzylu 171 gr. dwufenilometanu zamiast 265 gr., czyli 63 pCt teoretycznie obliczonej ilości.

Jeżeli się do syntezy użyje jeszcze znaczniejszej ilości benzolu, w stosunku do chlorku benzylu, otrzymuje się jeszcze większą ilość dwufenilometanu. Tak np. otrzymałem w innym doświadczeniu ze 100 gr. chlorku benzylu, 18 gr. chlorku glinowego i 650 gr. benzolu, z zachowaniem warunków powyżej opisanych, 100 gr. dwufenilometanu, czyli 75 pCt. ilości teoretycznie obliczonej. Produkta wrzące powyżej  $300^{\circ}\text{C}$  poddałem rozkładowi w sposób opisany w pierwszym doświadczeniu i otrzymałem z nich jeszcze 11 gr. dwufenilometanu. Razem otrzymałem więc ze 100 gr. chlorku benzylu 111 gr. dwufenilometanu, zamiast 134 gr., czyli 83 pCt ilości teoretycznie obliczonej.



### Otrzymywanie dwubenzylolobenzolów.

Ponieważ dwubenzylolobenzole tworzą się jako produkta uboczne tylko w małej ilości podczas otrzymywania dwufenilometanu, starałem się zbadać warunki, w których możnaby działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku benzylu z benzołem otrzymywać znaczniejsze ilości tych węglowodorów. W tym celu przeprowadziłem cały szereg doświadczeń w temperaturach 0°C, 10°C, i w zwykłej temperaturze pokojowej, a zmieniałem przytem stosunkową ilość benzolu do chlorku benzylu, jednakże otrzymywałem zawsze tylko małą ilość dwubenzylolobenzolów w stosunku do tworzącego się równocześnie dwufenilometanu. Takież sam wynik otrzymałem także, gdy na mieszaninę dwóch drobin chlorku benzylu z jedną drobiną benzolu, rozpuszczoną w znacznej ilości dwusiarczku węgla, działałem chlorkiem glinowym. Większą nieco ilość dwubenzylolobenzolów zdołałem dopiero otrzymać działaniem chlorku glinowego na mieszaninę drobinowych ilości dwufenilometanu z chlorkiem benzylu, rozpuszczoną w dwusiarczku węgla. Jednakże i w tym przypadku tworzy się dość znaczna ilość ciała stałego, nierozpuszczalnego w zwykłych rozczynnikach, które Perkin i Hodgkinson otrzymali pod bezpośrednim działaniem chlorku glinowego na chlorek benzylu<sup>1)</sup>. Jest rzeczą interesująca, że ciało to ogrzewane z nadmiarem benzolu i równą ilością, na wagę, chlorku glinowego, zamienia się w dwufenilometan. Friedel i Crafts nadają mu wzór  $(C_7H_6)_x$ <sup>2)</sup>, a zachowuje się ono w opisanem doświadczeniu rzeczywiście tak, jak benzylen zachowywać się powinien w tych warunkach. Reakcyę, według której z tego ciała tworzy się dwufenilometan, działaniem chlorku glinowego i benzolu, możnaby przedstawić wzorem:



Zachowuje się ono więc zupełnie analogicznie, jak etylen, który w takich samych warunkach tworzy z benzołem etylolobenzol.

Najlepszy wydatek podczas otrzymywania dwubenzylolobenzolów działaniem chlorku glinowego uzyskałem, używając nadmiaru dwufenilometanu w stosunku do ilości chlorku benzylu, jak to wykazuje następujące doświadczenie. Do naczynia, zawierającego 120 gr. dwufenilo-

<sup>1)</sup> Ber. 14, 261. p. także Schramm, Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie. T. XXV. str. 231.

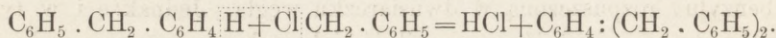
<sup>2)</sup> Bl. 43, 53.



metanu i 7 gr. chlorku glinowego, wlewałem kroplami 30 gr. chlorku benzylu, rozcieńczonego 30 gr. dwufenilometanu. Ponieważ dwufenilometan topi się w temp. 27°C, a więc w zwykłej temperaturze pokojowej jest ciałem stałym, prowadziłem początkowo przez kilka minut reakcyę w temperaturze 30—40°C, podgrzewając lekko na łaźni wodnej. Dalsze ogrzewanie jest zbyteczne, gdyż zawartość naczynia pozostaje nadal płynną, nawet w zwykłej temperaturze pokojowej. Reakcyę przebiegała powolnie i trwała 36 godzin. Gdy wywiązywanie się kwasu solnego zupełnie ustało, rozłożyłem górną płynną warstwę<sup>1)</sup> otrzymanego produktu, jak zwykle, wodą, rozcieńczyłem, w celu łatwiejszego przemywania, benzolem, a po przemyciu i wysuszeniu nad chlorkiem wapniowym, wydzieliłem z produktu działania zapomocą destylacji:

- 1) Dwufenilometanu 80 gr.,
- 2) Dwubenzylbenzolów (po wysuszeniu na płytkach glinianych) 23 gr., t. j. 37 pCt. ilości teoretycznie obliczonej.
- 3) Małą ilość ciała stałego, wrzącego nieco wyżej od dwubenzylbenzolów, którego dotychczas dokładniej nie zbadałem.

Reakcyę przebiegała więc według wzoru:



Ilość otrzymanych dwubenzylbenzolów była w rzeczywistości większą niż podane 37 pCt, jednakże podczas osuszania na płytkach glinianych od zawartej w nich domieszki oleju ponosi się dość znaczne straty.

W celu rozdzielenia otrzymanych dwubenzylbenzolów postugiwałem się metodą podaną przez Zinckego, a polegającą na ich cząsteczkowej krystalizacji najpierw z eteru a następnie z alkoholu, w których to rozczynnikach  $\alpha$  trudniej się nieco rozpuszcza aniżeli  $\beta$ . Proces ten wymaga wiele pracy i cierpliwości, o czem już Zincke wspomina<sup>2)</sup>, jednak łatwiejszego sposobu rozdzielenia tych ciał nie znalazłem. Z 23 gr. dwubenzylbenzolów otrzymałem 10 gr. zupełnie czystego  $\alpha$ -dwubenzylbenzolu i 3 gr.  $\beta$ -dwubenzylbenzolu, reszta pozostała w ługach pokształtnych nierozdzielona. Obydwa izomeryczne ciała w niczem się nie różniły swemi własnościami od tych, które wydzieliłem jako produkta uboczne, otrzymując dwufenilometan. Taż sama forma krystalizacyjna dla  $\alpha$  i  $\beta$ , taż sama temperatura topliwości i zgodne zachowanie się wobec rozczynników wykazują zupełną ich identyczność.

<sup>1)</sup> Dolna warstwa zawiera produkta maziste, które podczas destylacji zanieczyszczają otrzymywane węglowodory tak, że trudno je następnie należycie oczyścić.

<sup>2)</sup> Ber. 6, 121.



Analiza dała następujące wyniki:

$\alpha$  - Dwubenzylbenzol:

0.1795 gr. substancji dało: 0.6130 gr.  $\text{CO}_2$  i 0.1170 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
co odpowiada: 93.13 pCt. C i 7.24 pCt. H.

$\beta$  - Dwubenzylbenzol:

0.1891 gr. substancji dało: 0.6422 gr.  $\text{CO}_2$  i 0.1239 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
co odpowiada: 92.62 pCt. C i 7.28 pCt. H.

Wzór  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$  dla obydwu dwubenzylbenzoli wymaga:  
93.02 pCt. C i 6.97 pCt. H.

Zapomocą opisanej metody można więc obydwie izomeryczne dwubenzylbenzole otrzymywać łatwiej, aniżeli sposobami opisanymi przez Zinckego i Baeyera. Co się tyczy charakterystyki obydwu tych węglowodorów należy jeszcze nadmienić, że w benzolowym roztworze zachowują się one wobec chlorku glinowego analogicznie, jak dwuetylobenzole i ulegają rozkładowi na dwufenilometan.

### **Tworzenie się węglowodorów antracenowych przez destrukcję niektórych węglowodorów aromatycznych zapomocą chlorku glinowego.**

Pomiędzy ciałami wysoko wrzącymi, które jako produkta uboczne tworzą się podczas otrzymywania dwufenilometanu działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku benzylu z benzolem, znajduje się także antracen, jak to już sprawdzał Schramm w pracy ogłoszonej p. t.: „O działaniu chlorku glinowego na chlorki i bromki rodników aromatycznych“<sup>1)</sup>. Sprawdził on zarazem, że antracen występuje w większych ilościach wówczas, jeżeli się użyje znaczniejszą ilość chlorku glinowego, a małą tylko ilość benzolu w stosunku do chlorku benzylu. Ponieważ Schramm otrzymał działaniem chlorku glinowego na  $\alpha$ -chloroetylobenzol także mezodwumetylohydroantracen<sup>2)</sup>, postanowiłem zbadać, jak się zachowywać będą wobec chlorku glinowego dwufenilometan i dwufeniloetan niesymetryczny, a więc węglowodory, zawierające w swym składzie grupy  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  — i  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  w połączeniu z rodni-

<sup>1)</sup> Rozpr. Wydz. mat. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, tom XXV. str. 332., (p. również Ber. 26. 1706).

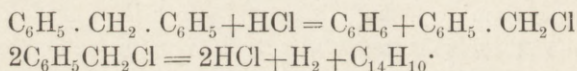
<sup>2)</sup> l. c. str. 333.



kiem fenilem. Należało bowiem przypuszczać, że podczas rozkładu tych węglowodorów zapomocą chlorku glinowego odszczepi się grupa fenilowa i utworzy się odpowiedni chlorek, który pod następem działaniem chlorku glinowego powinien się zamienić na antracen, względnie mezodwumetylohydroantracen. Rzeczywiście sprawdziło się to przypuszczenie, jak udowadniają następujące doświadczenia.

#### A. Rozkład dwufenilometanu.

Ogrzewałem 30 gr. dwufenilometanu i 4 gr. chlorku glinowego przez trzy godziny na łaźni wodnej, a otrzymany produkt rozłożyłem wodą, osuszyłem zapomocą chlorku wapniowego i poddałem destylacji. Obok małej ilości nierozłożonego dwufenilometanu zawierał destylat ciało oleiste, wrzące powyżej 300°, z którego się wykrył po dłuższym czasie dwubenzylbenzol, zmieszany z antracenenem. Obydwa połączenia występują jednak w tych warunkach w małej tylko ilości. Znaczniejszą ilość antracenu otrzymałem natomiast w drugim doświadczeniu, do którego na 20 gr. dwufenilometanu użyłem 25 gr. chlorku glinowego, zachowując zresztą te same warunki. Destylując, otrzymałem bowiem produkt, twardej konsystencji, zawierający prawie czysty antracen. Według poglądów powyżej przytoczonych należy więc przyjąć, że działanie to przebiega rzeczywiście w dwóch fazach, a mianowicie:



Podobnie jak pod działaniem chlorku glinowego na chlorek benzylu, tworzy się więc i w tym przypadku antracen, zamiast spodziewanego mezohydroantracenu <sup>1)</sup>.

#### B. Rozkład niesymetrycznego dwufeniloetanu.

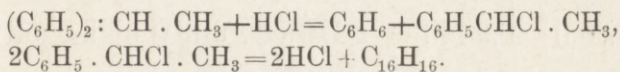
Ogrzewałem 27 gr. dwufeniloetanu, (otrzymanego jako uboczny produkt podczas otrzymywania mezodwumetylohydroantracenu z  $\alpha$ -chloroetylobenzolu metodą Schramma <sup>2)</sup>), wraz z 33 gr. chlorku glinowego na łaźni wodnej przez 2 1/2 godziny. Po rozłożeniu wodą, przemyciu

<sup>1)</sup> Rozpr. Wydz. mat. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, tom XXV. str. 332. również B. 26, 1706.

<sup>2)</sup> l. c. str. 333.



i wysuszeniu nad chlorkiem wapniowym, wydzieliłem z otrzymanego produktu działania podczas przekraplania ciało stałe, które się z alkoholu wykryształizowało w postaci złocisto-żółtych łuskowatych kryształków, tak charakterystycznych dla mezodwumetylohydroantracenu. Ciało to rozpuszczało się łatwo w benzolu, a trudno w alkoholu i topiło się w temp. 181°C. Tak forma krystalizacyjna, jak temp. topienia się i rozpuszczalność jego nie pozostawiały mi wątpliwości, że był to mezodwumetylohydroantracen. Podobnie jak podczas działania chlorku glinowego na dwufenilometan, przebiegało więc i tutaj działanie w dwóch fazach, a mianowicie:



Z opisanego zachowania się dwufenilometanu i niesymetrycznego dwufenilometanu wobec chlorku glinowego należy wnosić, że i inne homologiczne węglowodory zachowywać się będą podobnie, i że podczas rozkładu zapomocą chlorku glinowego zamieniają się na węglowodory, należące do szeregu antracenu.

