

O trzech izomerycznych benzylotoluolach.

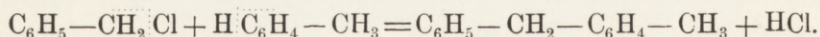
Przez

R. Negrusza.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego dnia 2. kwietnia 1900 roku; referent czł. Radziszewski.

Benzylotoluole istniejące w trzech izomerycznych odmianach, badano wielokrotnie. Badania te nie doprowadziły jednak do ścisłego zdefiniowania tych węglowodorów jako jednolitych związków chemicznych. Zanim przedstawię cel i rezultaty niniejszej pracy, pozwolę sobie w krótkim zarysie przedstawić historię i wyniki badań moich poprzedników.

Benzylotoluole po raz pierwszy otrzymał syntetycznie Zinke (B. IV, 299) studyjąc działanie pyłku cynkowego, żelazowego, miedzianego — na roztwór chlorku benzylu w toluolu. Podczas tej reakcyi chlor z chlorku benzylu łączy się pod wpływem pyłku cynkowego z wodorem z rdzenia toluolu i wydziela się jako chlorowódor, a oswobodzone wskaźniki tego wolne wartościowości nasycają się nawzajem podług wzoru:

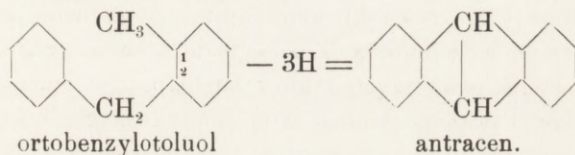


Mechanizm tej reakcyi jest dotychczas nie wyjaśniony. W tych warunkach powstaje olej woni przyjemnej, o p. w. 277⁰; posiada on ciężar gatunkowy 0.995, jest rozpuszczalny w alkoholu i eterze. Zinke w celu wyjaśnienia jego budowy chemicznej, utlenił go mieszaniną chromową i otrzymał kwas składu chemicznego C₁₄H₁₀O₃. Kwas ten pod wpływem środków redukujących łączy się z dwoma atomami wodoru, a więc posiada cechy ketonokwasów. Na tej zasadzie daje mu Zinke wzór

$C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$ i nazywa go kwasem benzofenonokarbonowym lub benzoylobenzoowym (B. IV, 510, i Ann. 161, 93).

Pod działaniem pyłku cynkowego na chlorek benzylu i toluol, mogą powstać trzy izomeryczne benzyltoluole, t. j. orto, meta i para. Zwykle jednak w reakcyach, w których możnaby oczekiwać wszystkich trzech odmian izomerycznych, tworzą się albo połączenia szeregu orto i para, a połączenia szeregu meta nie tworzą się wcale, lub tylko w nieznacznej ilości, albo przeciwnie, a zależy to od natury chemicznej grup wprowadzanych do rdzenia benzolowego. (Lbch der org. Ch. V. Meyer u. P. Jacobsen, Bd. II, 77).

Zinke wspólnie z Plascudą (B. VI, 906) w ciągu dalszego studyum otrzymanego węglowodoru starają się rozstrzygnąć, do którego szeregu należy zaliczyć otrzymany przez nich benzyltoluol. Na zasadzie otrzymania antracenu przez W. A. van Dorpa¹⁾ (B. V, 1073) z benzyltoluolu otrzymanego metodą Limprichta²⁾, a identycznego z benzyltoluolem Zinkego należy benzyltoluol Zinkego do szeregu orto, gdyż tylko z ortobenzyltoluolu, przez odczepienie 3 atomów wodoru można wyprowadzić wzór antracenu, postawiony przez Graebego i Liebermanna (Ann. Suppl. Bd. VII, 314):



Z tem jednak nie zgadza się spostrzeżenie Merza i Kollaritsa (B. VI, 538), którzy otrzymali fenylotolyloketon z kwasu benzoowego i toluolu działaniem bezwodnika kwasu fosforowego, który to keton po utlenieniu daje kwas benzoylobenzoowy, identyczny z kwasem otrzymanym przez Zinkego, jednak podczas ogrzewania z wapnem sodowanym daje benzol i kwas p. toluylowy.

Behr i van Dorp (B. VI, 754) otrzymali metodą Merza i Kollaritsa płynny i stały fenylotolyloketon i porównywając je spostrzegli, że w pewnych warunkach zachowują się one różnie: podczas ogrzewania z pyłkiem cynkowym tylko odmiana płynna (orto) przechodzi w antracen, (stała zaś odmiana nie przechodzi) również podczas ogrzewania z PbO tylko płynny keton (orto) przechodzi w antrachinon.

Wobec tego Zinke przypuszcza, że otrzymany przez niego benzyltoluol jest mieszaniną co najmniej dwu izomerycznych węglowodorów;

¹⁾ Antracen z benzyltoluolu otrzymał również Barbier (B. VII, 1544).

²⁾ Limpricht (Ann. 139, 307) otrzymał benzyltoluol przez ogrzewanie chlorku benzylu z wodą w zatopionych rurach.

udowodnił to następnie przez utlenienie swego benzylotoluolu i przez cząsteczkowe strącanie otrzymanych w ten sposób kwasów benzoylobenzoesowych z ich soli barowych lub wapniowych, mianowicie obok przeważnej ilości kwasu p. benzoylobenzoesowego wykrył nieznaczną ilość kwasu o. benzoylobenzoesowego. W tych warunkach najpierw opada kwas p. benzoylobenzoesowy, gdyż jest znacznie trudniej rozpuszczalny w wodzie, a następnie nieznaczną ilość kwasu o. benzoylobenzoesowego, który Zinke nazywa kwasem β benzoylobenzoesowym.

Jako przyczynę, dla której Zinke otrzymywał kwas o. benzoylobenzoesowy tylko w bardzo małych ilościach, podaje Behr i van Dorp (B. VII., 16) tę okoliczność, że Zinke do utleniania benzylotoluolu używał kwasu chromowego. Pod wpływem kwasu chromowego, lub dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego połączenia szeregu orto spalają się prawie całkowicie, a pozostaje tylko kwas p. benzoylobenzoesowy.

Radziszewski (B. VI, 811) poddał suchej destylacji sole wapniowe kwasu β toluylowego i kwasu benzoowego i otrzymał tą drogą p. fenylotolylketon, z którego przez utlenienie otrzymał kwas p. benzoylobenzoesowy, identyczny z kwasem α benzoylobenzoesowym Zinkego. Na tej podstawie Radziszewski udowodnił niewątpliwie przynależność kwasu α benzoylobenzoesowego Zinkego do szeregu para.

Z zestawienia powyższych faktów łatwo poznać można, że benzylotoluol Zinkego jest mieszaniną dwu izomerycznych benzylotoluolów, t. j. orto i para.

Ador i Rilliet (B. XII, 2298) działając chlorkiem glinowym na kwasy o., m. i p. toluylowe i benzol otrzymali o., m. i p. fenylotolylketony, a z nich przez przepuszczanie nad rozżarzonym pyłkiem cynkowym, o. (w małej ilości), m. i p. benzylotoluole. Badając bliżej zarówno ketony jak i benzylotoluole, doszli do następujących rezultatów:

I. Podczas ogrzewania ketonów z pyłkiem cynkowym:

- 1) o. keton daje antracen,
- 2) m. keton daje antrachinon, nie daje antracenu,
- 3) p. keton nie daje ani antracenu, ani antrachinonu.

II. Podczas ogrzewania benzylotoluolów z pyłkiem cynkowym:

- 1) o. benzylotoluol daje łatwo antracen (podczas ogrzewania z PbO daje antrachinon),
- 2) m. benzylotoluol nie daje antracenu,
- 3) p. benzylotoluol daje małe ilości antracenu i antrachinonu.

W przytoczonych rezultatach już na pierwszy rzut oka uderza to, że m. keton daje antrachinon, a p. benzylotoluol antracen i antrachinon, co w żaden sposób nie daje się pogodzić z wzorem Graebego i Lieber-

manna dla antracenu i upoważnia do przypuszczeń, że Ador i Rilliet nie mieli do czynienia z produktami jednolitymi, a to tem bardziej, że użyta przez nich metoda do syntezy ketonów (Friedel i Crafts, *Compt. rend.* 84, 1392) polegała na użyciu chlorku glinowego, który zwłaszcza podczas obecności kwasów chlorowodorowych działa zarówno syntetycznie, jak destrukcyjnie, i wskutek tego ta reakcyja nie może być uważana za podstawę do oznaczania budowy chemicznej¹⁾.

P. Senff ogłosił w. *Ann.* 220, 225 rezultaty pracy nad m. benzylotoluolem, otrzymanym z chlorku m. ksylilu.

Chlorek m. ksylilu rozpuszczony w dziesięciokrotnej ilości benzolu poddawał działaniu chlorku glinowego. Po przebiegu reakcyi, której towarzyszy wydzielanie się chlorowodoru, przemywał otrzymany produkt wodą i poddawał destylacji. W ten sposób otrzymany benzylotoluol jest cieczą oleistą, o ciężarze gatunkowym w 17·5° Cels. 0·997, wrze w temperaturze 269° Cels. pod ciśnieniem barometrycznym 725 mm., a w temperaturze 275° Cels. pod ciśnieniem 747 mm. Między produktami wyżej wrzącymi wykrył Senff dwumetyloantracen. Senff utlenił swój benzylotoluol zapomocą mieszaniny chromowej i spostrzegł, że kwas w ten sposób otrzymany nie posiadał stałego punktu topienia; po bliższem zbadaniu (zapomocą redukcji na kwas benzhydrylobenzoowy) wykazał, że powodem tej zmienności temperatury topienia była obecność zmiennych ilości kwasu p. benzojlobenzoowego, który mógł powstać tylko z p. benzylotoluolu, znajdującego się w m. benzylotoluolu Senffa.

Historya chemiczna benzylotoluolów wykazuje, że pomimo stosowania ogólnych metod w celu otrzymania tych węglowodorów, nie otrzymano ich w stanie chemicznie czystym i że ciała, opisane pod tą nazwą, są mieszaniną odmian izomerycznych. Przyczynę tych ujemnych rezultatów należy upatrywać bądź to w tem, że produkty pierwotne nie były chemicznie czyste, bądź to w samej metodzie.

Celem niniejszej pracy, wykonanej z polecenia Prof. Dra Radziszewskiego, było otrzymanie wszystkich trzech benzylotoluolów w takich warunkach reakcyi, w których dojść można było do produktów jednolitych; bliższe secharakteryzowanie tych węglowodorów jest nowym dowodem, że benzylotoluole, opisane przez poprzedników, były mieszaninami węglowodorów izomerycznych.

Przechodząc obecnie do opisanja wyników moich badań, poczuwam się do obowiązku złożenia podziękowania Prof. Radziszewskiemu za cenne rady i wskazówki, z których w ciągu pracy korzystałem.

¹⁾ Friedel i Crafts, (*Bull.* 39, 306). Jacobsen (*B.* XVIII, 338). Anschütz i Im-mendorf (*B.* XVIII, 657) i (*Ann.* 235, 177). Gossin (*Bull.* 41, 446). Schramm (*Monatsh.* 9, 624). Seńkowski (*B.* XXIII, 2412).

M. benzylotoluol.

Do moich doświadczeń używałem m. ksylołu od firmy C. A. F. Kahlbaum w Berlinie. M. ksyloł przeprowadzałem metodą Prof. Radziszewskiego w bromek m. ksylyłu przez powolne wprowadzanie par $\frac{2}{3}$ teoretycznej ilości bromu, porywanych strumieniem suchego bezwodnika węglowego do m. ksylołu wrzącego w retorcie z odwrotnicą. Surowy, brunatno zabarwiony produkt poddawałem destylacji cząsteczkowej; najpierw przechodził niezaatakowany m. ksyloł, a następnie w temperaturze 210—20° Cels. bromek m. ksylyłu, który następnie kilkakrotnie destylowałem. Do dalszej pracy używałem frakcyi wrzącej od 215—218° Cels. pod ciśnieniem barometrycznym 750 mm. Ze 100 gr. m. ksylołu otrzymywałem przeciętnie około 70 gr. czystego bromku m. ksylyłu.

Bromek m. ksylyłu w porcjach 40 gramowych rozpuszczałem w 200 gr. benzolu i ogrzewając z odwrotnicą na łaźni wodnej dodawałem powoli 40 gr. chlorku glinowego. Reakcyi towarzyszy silne wydzielanie się chlorowodoru i bromowodoru, produkt zabarwia się na pomarańczowo, pod koniec reakcyi na brunatno. Jako koniec reakcyi uważałem tę chwilę, kiedy bromowódór przestawał się wywiązywać. Surowy produkt przemywałem kilkakrotnie wodą w celu uwolnienia od bromowodoru i chlorku glinowego, oddestylowałem benzol na łaźni wodnej, a pozostający po oddestylowaniu benzolu brunatno zabarwiony produkt poddawałem cząsteczkowej destylacji. Główna część destylatu przechodzi w temperaturze 250—70° Cels., potem temperatura wrzenia wzrasta szybko ponad 350° Cels. i przechodzą produkty maziste, zabarwione żółto-zielono.

W ten sposób z 3 porcyi otrzymałem 80 gr. płynu bezbarwnego, silnie łamiącego światło, o słabym aromatycznym zapachu. Płyn ten podczas następnych destylacji wrzał stale w temperaturze 260—62° Cels. i zestałał się po oziębieniu w odbieralniku; topi się w temperaturze 25—7° Cels. Sądząc po temperaturze wrzenia i topnienia przypuszczałem, że ciało otrzymane w ten sposób jest dwufenylometanem i przypuszczenie swoje udowodniłem przez utlenienie tego otrzymanego węglowodoru. Po utlenieniu zapomocą mieszaniny chromowej, otrzymałem ciało stałe, krystaliczne, topiące się w temperaturze 48—9° Cels., a wrzące w temperaturze 296° Cels., identyczne z benzofenonem.

Otrzymanie dwufenylometanu z m. ksylołu i benzolu można tylko w ten sposób wyjaśnić, że jedna z grup metylowych ksylołu zostaje odcepiona pod wpływem destrukcyjnego działania chlorku glinowego. Ażeby się przekonać, czy ta grupa metylowa po odcepieniu nie uchodzi na zewnątrz pod postacią chlorku lub bromku metylowego, przepusz-

czalem gazy wywiązujące się podczas reakcyi z chlorkiem glinowym, przez wężownicę oziębianą mieszaniną śniegu i krystalicznego chlorku wapniowego, lecz nie spostrzegłem ani chlorku ani bromku metylowego. Wobec tego należy przypuszczać, że ta odczepiona grupa metylowa zostaje przeniesiona pod wpływem chlorku glinowego do rdzeni wysokowrzających węglowodorów, tworzących się ubocznie podczas tej reakcyi.

W dalszym ciągu pracy śledząc przebieg reakcyi z chlorkiem glinowym starałem się przekonać, o ile przez zmianę ilości chlorku glinowego i warunków działania można wpłynąć na przebieg i ostateczny wynik reakcyi. Ilość chlorku glinowego zmieniałem w granicach od 40—0·5 gr. na 40 gr. bromku m. ksylylu i spostrzegłem, że zmniejszenie ilości chlorku glinowego wpływa korzystnie na przebieg reakcyi, jakkolwiek tylko nieznacznie, natomiast wywiera wpływ na czas trwania reakcyi. Daleko ważniejszym okazał się wpływ temperatury i ilości użytego benzolu (koncentracyi):

Wpływ temperatury:

1) Skoro reakcyę przeprowadzałem w temperaturze wrzenia benzolu, tworzył się przeważnie dwufenylometan (około 70%), a mniej produktów wysokowrzających. Reakcyja trwa w razie użycia 5 gr. chlorku glinowego około 5 godzin.

2) W temperaturze 20° Cels. tworzy się mniej dwufenylometanu (około 40%), tworzy się benzylotoluol (z 40 gr. bromku m. ksylylu 3 gr. benzylotoluolu, t. j. około 7%), a około 50% produktów wysokowrzających. Reakcyja po upływie 48 godzin była jeszcze niezupełna; z użytych 40 gr. bromku pozostało jeszcze około 6 gr. niezaatakowanego bromku m. ksylylu.

Wpływ koncentracyi:

20 gr. bromku m. ksylylu z 3 gr. chlorku glinowego w temperaturze 40° Cels., po upływie 12 godzin, po oddestylowaniu benzolu, dało:

1) w razie użycia teoretycznej ilości benzolu:

produkt mazisty, ciemno-brunatno zabarwiony, wrzący przeważnie powyżej 300° Cels., zresztą trudny do zbadania. Poniżej 300° Cels. przechodzi tylko ilość nieznaczna.

2) Wobec użycia 5 krotnej ilości benzolu:

produkt łatwiej płynny od poprzedniego, brunatno zabarwiony. Podczas destylacyi prawie połowa przechodzi poniżej 290° Cels., a składa się przeważnie z dwufenylometanu obok nieznacznych ilości benzylotoluolu i niezaatakowanego bromku m. ksylylu.

3) Wobec 10 krotnej ilości benzolu:

produkt, którego około 60% przechodzi poniżej 290° Cels. i składa

się z dwufenylometanu (około 40%) i z benzytololuolu i niezaatakowanego bromku m. ksylylu prawie w równych ilościach (około 10%).

Korzystając z pracy Jacobsena (B. XVIII, 338), który spostrzegł, że odczepianie i przenoszenie łańcuchów bocznych pod wpływem chlorku glinowego szczególnie łatwo przebiega w obecności kwasów chlorowodorowych, postanowiłem bromowodór, wywiązujący się w czasie reakcyi o ile możności jak najszybciej usuwać. W tym celu do kolby, w której przeprowadzałem reakcyę, wprowadzałem zapomocą rurki szklanej, sięgającej do dna kolby, strumień suchego bezwodnika węglowego, równocześnie zmniejszając ciśnienie w kolbie zapomocą rozrzedzającej pompy wodnej. W tych warunkach z 20 g. bromku m. ksylylu i 200 gr. benzolu w razie użycia 4 gr. chlorku glinowego otrzymałem około 3·5 gr. benzytololuolu. Jest to najlepszy wydatek, jaki wobec użycia chlorku glinowego otrzymałem.

Słaby wydatek benzytololuolu w razie użycia chlorku glinowego spowodował mnie do robienia prób z pyłkiem cynkowym. Do kolby litrowej wprowadzałem 200 gr. benzolu, 20 gr. bromku m. ksylylu i 10 gr. pyłku cynkowego, i ogrzewałem z odwrotnicą 4—5 godzin na łaźni wodnej. Bromowodór wydzieliał się podobnie, jak podczas działania chlorku glinowego. Po ukończeniu reakcyi otrzymany brunatno zabarwiony płyn przemywałem kilkakrotnie wodą, osuszałem i po oddestylowaniu benzolu frakcyonowałem. W tych warunkach otrzymywałem około 3·5 gr. benzytololuolu, a w razie powtórnej destylacji produktów, które za pierwszym razem przechodziły powyżej 290, Cels., zdołałem jeszcze wydzielić przeszło 1·5 gr. benzytololuolu. Jakkolwiek otrzymany wydatek w razie użycia pyłku cynkowego nie o wiele był lepszy ilościowo, niż wobec użycia chlorku glinowego, to jednak za użyciem pyłku cynkowego przemawia ta okoliczność, że wcale nie tworzy się dwufenylometan, a tylko benzytololuol i znacznie wyżej wrzące węglowodory. A jest to o tyle ważne, że dokładne oddzielenie dwufenylometanu od benzytololuolu przez destylacyę jest nadzwyczaj trudne. Mając do rozporządzenia 34 gr. benzytololuolu, otrzymanego z chlorkiem glinowym, poddawałem go destylacji i zbierałem najpierw frakcyę co 5°, w końcu co 1°, i chociaż powtarzałem destylacyę 8 razy z rzędu, mimo tego nie mogę twierdzić, aby mi się udało dokładne oczyszczenie benzytololuolu od dwufenylometanu. Frakcyę, która stale wrzała od 272—3°, po utlenieniu zapomocą dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego, zawierała obok kwasu benzoylobenzoowego i fenylotolyloketonu, także łatwą do wykrycia ilość benzofenonu, który mógł powstać tylko przez utlenienie dwufenylometanu, zawartego w benzytololuolu. Natomiast benzytololuol, otrzymany w reakcyi z pyłkiem cyn-

kowym wolny jest od dwufenylometanu, i po utlenieniu daje wyłącznie kwas m. benzoylobenzoowy i m. fenylotolyloketon. To też było powodem, który mnie skłonił do używania pyłku cynkowego w dalszym ciągu pracy. Z ośmiu porcyi po 20 gr. bromku m. ksylylu otrzymałem 36 gr. czystego m. benzylotoluolu.

M. benzylotoluol jest płynem bezbarwnym, silnie łamiącym światło, o słabym, aromatycznym zapachu. Wrze w temperaturze 272—3° Cels. (pod ciśnieniem barometrycznym 743 mm). Przez oziębienie do — 20° Cels. nie została się. Posiada ciężar gatunkowy w temperaturze 17° Cels. 0·9945, w temperaturze 25° Cels. 0·9913, w porównaniu z wodą o tych samych temperaturach. Współczynnik załamania światła linii Fraunhoffera D wynosi 1·5715. Gęstość pary (oznaczona metodą V. Meyera) w porównaniu z powietrzem wynosi 6·23, co odpowiada ciężarowi drobinowemu 179·8 (teoretycznie 181·58).

Analiza dała następujące rezultaty: I) 0·2013 gr. substancyi dało 0·6804 gr. CO₂ i 0·1386 gr. H₂O II) 0·1854 gr. dało 0·6279 gr. CO₂ i 0·1284 gr. H₂O, co odpowiada:

obliczone na C ₁₄ H ₁₄ :	znaleziono:
C ₁₄ = 92·29%	I { 92·14%
H ₁₄ = 7·71%	II { 7·33%
	II { 92·18%
	II { 7·69%

Podczas utleniania benzylotoluolu zapomocą dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego stosunkowo łatwo zostaje utleniona grupa — CH₂ —, łącząca obydwie rdzenie, natomiast grupa CH₃ utlenia się bardzo trudno. 10 gr. m. benzylotoluolu po 4-dniowym ogrzewaniu w łaźni parafinowej z dwuchromianem potasowym i kwasem siarkowym dało zaledwie około 2 gr. kwasu benzoylobenzoowego, reszta zaś została utleniona na fenylotolyloketon. Znacznie łatwiej utlenia się na kwas benzoylobenzoowy benzylotoluol, który w grupie metylowej zawiera 1 at. Br podstawiony na miejsce wodoru, t. j. C₆H₅ — CH₂ — C₆H₄ — CH₂ Br. (Senff. Ann. 220, 225). W tym celu do benzylotoluolu, ogrzanego w kolbecie do 200° wprowadzałem teoretyczną ilość par bromu, porywanych strumieniem suchego bezwodnika węglowego. Otrzymany produkt wprost utleniałem dwuchromianem potasowym i kwasem siarkowym. W miarę utleniania się benzylotoluolu wydziela się brom, a chwilę, kiedy brom przestaje się wydzielać, można uważać za koniec reakcyi.

Produkt utlenienia jest masą szaro-zieloną; jest to sól chromowa kwasu m. benzoylobenzoowego, bardzo trudno w wodzie rozpuszczalna. Tę sól chromową ogrzewałem z wodnym roztworem sody żrącej, kwas benzoylobenzoowy przechodzi do roztworu jako sól sodowa, i z tego roztworu po zakwaszeniu kwasem solnym wydziela się jako biały, puszysty osad. Ten osad przemywałem wodą, rozpuściłem na gorąco w wodzie

barytowej, nadmiar baryty żrącej strąciłem bezwodnikiem węglowym, a po oziębieniu roztworu wykrystalizowuje trudno w zimnej wodzie rozpuszczalny benzoylobenzoosan barowy w postaci bezbarwnych igieł. Sól barową po przekrystalizowaniu rozpuściłem we wrzącej wodzie, a po zakwaszeniu kwasem solnym na gorąco, wydzielił się kwas m. benzoylobenzoosowy jako osad biały, puszysty. Podczas strącania kwasem solnym z roztworów wrzących a niezbyt stężonych wydziela się kwas benzoylobenzoosowy w postaci drobnych, lśniących blaszek.

Kwas m. benzoylobenzoosowy jest ciałem stałym, białym, krystalicznym. W wodzie zimnej jest prawie nierozpuszczalny, trudno rozpuszczalny w wodzie wrzącej, łatwiej w alkoholu, eterze i kwasie octowym. Z miernie rozcieńczonego alkoholu krystalizuje się bez wody krystalizacyjnej w postaci lśniących, płaskich igiełek. Topi się w temperaturze $162-3^{\circ}$ Cels. i napowrót zestala się krystalicznie. Jest kwasem jednozasadowym. Sól barowa $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$ jest w wodzie zimnej trudno rozpuszczalna, łatwiej w wodzie wrzącej. Z gorących wodnych roztworów krystalizuje się w igły, zawierające 2 drobiny wody krystalizacyjnej. Analiza soli barowej dała następujące rezultaty: 1.1244 gr. $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$ przez dłuższe ogrzewanie do 140° Cels. utraciło 0.0682 gr. wody, a pozostałość = 1.0562 gr. bezwodnej soli dała 0.4162 gr. $BaSO_4$, co odpowiada:

teoretycznie:		znalezione
$2H_2O$	5.79%	6.07%
Ba	23.36%	23.18%

Benzoylobenzoosan wapniowy, otrzymany podobnie jak sól barowa, krystalizuje się z gorących wodnych roztworów w drobne igiełki, zawierające 2 drobiny wody krystalizacyjnej.

Sól srebra, otrzymana z soli wapniowej przez strącenie azotanem srebra, jest osadem białym, proszkowatym. Bardzo trudno rozpuszcza się w wrzącej wodzie, i krystalizuje się w cienkie igiełki. Nie zmienia się na świetle, podczas ogrzewania czernieje.

Kwas m. benzoylobenzoosowy zawieszony w wodzie, redukowałem zapomocą ortęci sodowej na kwas m. benzhydrylobenzoosowy. Po upływie godziny rozpuszcza się cała ilość kwasu, a po zagęszczeniu tego roztworu przez odparowanie części wody, wykrystalizowały się cienkie, jedwabiste igły soli sodowej kwasu $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CO_2H$. Sól sodową rozpuściłem w wodzie; roztwór po zakwaszeniu kwasem solnym przybrał mleczne zabarwienie, a po pewnym czasie wykrystalizował się kwas m. benzhydrylobenzoosowy w postaci lśniących igieł. Kwas m. benzhydrylobenzoosowy topi się w temperaturze $122-3^{\circ}$ Cels.

P. benzytoluol.

Podobnie jak podczas otrzymywania m. benzytoluolu, jako punktu wyjścia używałem bromku p. ksylolu, otrzymanego metodą Prof. Radziszewskiego. W pierwszym rzędzie starałem się przekonać, czy bromek p. ksylolu z chlorkiem glinowym podobnie się zachowuje, jak bromek m. ksylolu. W tym celu rozpuściłem 15 gr. bromku p. ksylolu w 150 gr. benzolu i ogrzewałem na łaźni wodnej przez 5 godzin z 3 gr. chlorku glinowego. Po odpędzeniu benzolu otrzymałem około 11 gr. dwufenylo-
metanu. Wobec tego byłem zmuszony do używania pyłku cynkowego podobnie, jak w syntezie m. benzytoluolu.

15 gr. bromku p. ksylolu, uwolnionego dokładnie od bromowodoru przez kilkakrotne przekrystalizowanie, rozpuściłem w 150 gr. benzolu i z dodatkiem 10 gr. pyłku cynkowego ogrzewałem z odwrotnicą na łaźni wodnej przez 4 godziny. Od razu zwróciło to moją uwagę, że bromowódór wcale się nie wywiązywał. Po przemyciu wodą i oddestylowaniu benzolu otrzymałem napowrót około 12 gr. niezaatakowanego bromku p. ksylolu. Gdy w podobnych zresztą warunkach użyłem bromku p. ksylolu, oczyszczonego tylko przez destylację i niewolnionego od bromowodoru, reakcja przebiegała zupełnie podobnie, jak z bromkiem m. ksylolu.

To naprowadziło mnie na przypuszczenie, że do rozpoczęcia reakcyi konieczna jest obecność bromowodoru. Ten niezaatakowany poprzednio bromek p. ksylolu (12 gr.) rozpuściłem powtórnie w tym samym benzolu, a po dodaniu świeżego pyłku cynkowego wprowadzałem przez kilka minut osuszony gazowy bromowódór. Pyłek cynkowy natychmiast począł powlekać się białą warstewką, która po chwili zabarwiła się na różowo, wkrótce ta różowa barwa udzieliła się całej masie płynu i od tej chwili reakcja przechodziła podobnie, jak z bromkiem m. ksylolu.

Wskutek wprowadzenia gazowego bromowodoru pyłek cynkowy pokrywa się warstewką bromku cynku i właściwie ten bromek cynku zdawał się być czynnikiem powodującym reakcyę.

Postanowiłem więc przekonać się, czy nie byłoby korzystniej używać gotowego bromku cynku zamiast pyłku cynkowego. Próba użycia bromku cynkowego wypadła bardzo pomyślnie: z 15 gr. bromku p. ksylolu rozpuszczonych w 150 gr. benzolu, używając 15 gr. suchego, sproszkowanego bromku cynku¹⁾, otrzymałem około 10 gr. surowego p. benzytoluolu.

¹⁾ Stopiony, bezwodny bromek cynku proszkowałem w moździerzyku pod warstwą benzolu, aby go uchronić od wilgoci, którą chciwie przyciąga z powietrza. Bro-

Szybkie usuwanie bromowodoru, wywiązującego się w czasie reakcyi i w tym przypadku okazało się korzystne. W aparacie podobnym, jaki opisałem, mówiąc o działaniu chlorku glinowego na bromek m. ksylylu, otrzyrywałem z 20 gr. bromku p. ksylylu rozpuszczonego w 200 gr. benzolu z dodatkiem 20 gr. bromku cynkowego, przeciętnie po 15 gr. benzytoluolu (co odpowiada przeszło 70% teoretycznej ilości). Tą metodą otrzymałem z 55 gr. bromku p. ksylylu 40 gr. p. benzytoluolu.

P. benzytoluol jest cieczą bezbarwną, silnie łamiącą światło, o słabym, aromatycznym zapachu, podobnym do m. benzytoluolu. Wrze w temperaturze 274° Cels. pod ciśnieniem barometrycznym 750 mm. Oziębiany mieszaniną krystalicznego chlorku wapniowego i śniegu nie została się, lecz staje się trudniej płynny. Posiada ciężar gatunkowy w temperaturze 18° Cels. 0.9937 w porównaniu z wodą o tej samej temperaturze. Współczynnik załamania światła linii D wynosi 1.571. Spalenie dało następujące rezultaty:

- 1) 0.1762 gr. p. benzytoluolu dało 0.5957 gr. CO₂ i 0.1217 gr. H₂O,
 2) 0.1921 gr. p. benzytoluolu dało 0.6496 gr. CO₂ i 0.1325 gr. H₂O,
 co odpowiada: teoretycznie: otrzymane:

$$\begin{array}{l} C_{14} = \quad 167.58 = 92.29\% \\ H_{14} = \quad 14.00 = 7.71\% \end{array} \quad 1) \left\{ \begin{array}{l} 92.17\% \\ 7.69\% \end{array} \right. \quad 2) \left\{ \begin{array}{l} 92.19\% \\ 7.67\% \end{array} \right.$$

P. benzytoluol wobec dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego zachowuje się podobnie jak m. benzytoluol. Aby utlenienie p. benzytoluolu ułatwić, podstawiłem w grupie metylowej 1 atom wodoru bromem przez wprowadzanie par teoretycznej ilości bromu, porywanych strumieniem suchego bezwodnika węglowego do p. benzytoluolu ogrzanego do 200° Cels. Produkt brunatno zabarwiony po oziębieniu została się krystalicznie; dokładniej go nie badałem, lecz wprost poddawałem utlenieniu zapomocą dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego. Po 10 godzinnem ogrzewaniu na łaźni parafinowej utlenienie można uważać za ukończone.

Szaro-zielony produkt utlenienia, będący solą chromową kwasu p. benzylobenzoowego, ogrzewałem z wodnym roztworem sody żrącej, przyczem kwas p. benzylobenzoowy przechodzi do roztworu pod postacią rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej. Z tego roztworu po zakwaszeniu kwasem solnym wydziela się wolny kwas p. benzylobenzoowy jako osad biały, proszkowaty, który następnie oczyszczałem podobnie, jak kwas m. benzylobenzoowy.

mek cynku proszkowany wprost na powietrzu, a zatem nieco wilgotny, po wsypaniu do benzolu, zbija się w bryły, i trudno wchodzi w reakcyę.

Kwas p. benzoylobenzoowy jest ciałem stałym, białym, krystalicznym. Jest w wodzie zimnej prawie nierozpuszczalny, trudno rozpuszczalny w wodzie wrzącej, łatwiej w alkoholu, eterze i kwasie octowym. Z miernie rozcieńczonego alkoholu lub kwasu octowego krystalizuje się w długie, cienkie blaszki o nader silnym połysku. Topi się w temperaturze 193—94° Cels.

Sól barowa, otrzymana przez rozpuszczenie kwasu w wodzie barytowej na gorąco i stracenie nadmiaru wodorotlenku barowego zapomocą bezwodnika węglowego, jest w zimnej wodzie trudno rozpuszczalna, łatwiej w wodzie wrzącej, i krystalizuje się z dwoma drobinami wody krystalizacyjnej. Analiza soli barowej dała następujące rezultaty: 1·2335 gr. Ba (C₁₄H₉O₃)₂ przez ogrzewanie przez dłuższy czas do 150° utraciło 0·0756 gr. wody, a 1·1579 gr. bezwodnej soli dało 0·4560 gr. BaSO₄,

co odpowiada:	teoretycznie:	znalezione:
2H ₂ O	5·79%	6·13%
Ba	23·36%	23·17%

Sól wapniowa, otrzymana podobnie jak barowa, krystalizuje się z wodnych roztworów w igły, zawierające 2 drobinny wody krystalizacyjnej. Jest w wodzie zimnej trudno rozpuszczalna, łatwiej w wodzie wrzącej.

Sól srebra powstaje jako osad biały, proszkowany, podczas strącania roztworów soli wapniowej azotanem srebra. Jest w zimnej wodzie nierozpuszczalna, bardzo trudno rozpuszczalna w wodzie wrzącej.

Kwas p. benzoylobenzoowy poddawałem redukcji zapomocą ortęci sodowej w roztworze wodnym. Po pewnym czasie wykryłowałem z tego roztworu sól sodowa kwasu p. benzhydriobenzoesowego. Tę sól sodową rozpuściłem w wodzie, a po zakwaszeniu roztworu kwasem solnym opadł biały, proszkowany osad kwasu p. benzhydriobenzoesowego.

Kwas p. benzhydriobenzoesowy jest w wodzie łatwiej rozpuszczalny od kwasu p. benzoylobenzoesowego, jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu i eterze. Z rozcieńczonego alkoholu krystalizuje się bez wody krystalizacyjnej w lśniące białe igły, topiące się w temperaturze 164—5° Cels. Przez oziębienie została się napowrót krystalicznie.

O. benzylotoluol.

Jako punktu wyjścia używałem bromku o. ksylylu, otrzymanego metodą Prof. Radziszewskiego, z o. ksylołu od Kahlbauma. Bromek o. ksylylu, otrzymany tą metodą, wrzał w temperaturze 216—19° Cels.

Bromek o. ksylylu rozpuszczny w dziesięciokrotnej ilości benzolu zachowuje się pod wpływem chlorku glinowego podobnie, jak bromki

m. i p. ksylylu; w głównej części przechodzi w dwufenylometan (około 70%), reszta zaś przechodzi w wysokowrzące produkty, lub zwęglą się w destylatorce pod koniec destylacji.

Do syntezy o. benzylotoluolu używałem metody wypróbowanej przy syntezie p. benzylotoluolu: 20 gr. bromku o. ksylylu, rozpuszczonego w 200 gr. benzolu wlewałem do kolby litrowej, dodawałem 20 gr. dokładnie sproszkowanego, suchego bromku cynku, kolbę zamykałem szczelnym korkiem z 2 otworami; przez jeden otwór przechodziła rura odwrotnicy, przez drugi rurka szklana, sięgająca do dna kolby i połączona z aparatem wywiązuającym bezwodnik węglowy. Wylot chłodnicy połączony był zapomocą rury gumowej z rozrzedzającą pompą wodną, a strumień bezwodnika węglowego zapomocą kruczka tak regulowałem, że ciśnienie w kolbie było zmniejszone o 25 cm. rtęci od ciśnienia barometrycznego.

Po 4—5 godzinnem ogrzewaniu na łaźni wodnej wlewałem jasno brunatno zabarwiony produkt do wody, a po dokładnem przemyciu, osuszeniu i odpędzeniu benzolu poddawałem cząstkowej destylacji.

Tą metodą otrzymywałem przeciętnie z 20 gr. bromku o. ksylylu 14—15 gr. o. benzylotoluolu.

O. benzylotoluol jest płynem bezbarwnym o słabym aromatycznym zapachu. Wrze w temperaturze 271—2° Cels. pod ciśnieniem barometrycznym 742 mm. Przez oziębianie mieszaniną krystalicznego chlorku wapniowego i śniegu nie zestala się. Posiada ciężar gatunkowy 0.9970 w temperaturze 17° Cels. w porównaniu z wodą o tej samej temperaturze. Współczynnik załamania światła linii D wynosi 1.5711. Gęstość pary oznaczona metodą V. Meyera wynosi 6.17 w porównaniu z powietrzem, co odpowiada ciężarowi drobinowemu 178.9 (teoretycznie 181.58). Analiza dała następujące rezultaty:

1) 0.1904 gr. dało 0.6437 gr. CO₂ i 0.1317 gr. H₂O.

1) 0.2004 gr. dało 0.6798 gr. CO₂ i 0.1383 gr. H₂O.

co odpowiada: teoretycznie:

znalezione:

C ₁₄	92.29%	1) {	92.18%	2) {	92.24%
H ₁₄	7.71%		7.69%		7.69%

O. benzylotoluol w wysokiej temperaturze traci 3 atomy wodoru i przechodzi całkowicie w antracen. Rurę szklaną na jednym końcu lekko zagiętą ku górze umieściłem na piecu do spaleń; część tej rury ogrzałem do temperatury ciemnej czerwoności i następnie wprowadzałem do tej rury kroplami o. benzylotoluol przez koniec ku górze zagięty zapomocą rozdzielacza. O. benzylotoluol w zetknięciu z ogrzaną rurą zamienia się na parę; para podczas ogrzania do temperatury ciemnej

czerwonoci traci 3 atomy wodoru i przechodzi w antracen, który zbiera się w zimnej części rury jako ciało stałe, białe, z lekko żółtym odzieniem. Po przekryształizowaniu go z wrzącego benzolu i przesublimowaniu topi się w 212—13° Cels.

O. benzylotoluol utleniałem na kwas o. benzoylobenzoowy przez ogrzewanie z wodnym roztworem nadmanganianu potasowego. Po 8 godzinnem ogrzewaniu w łaźni parafinowej dodałem do tego roztworu alkoholu w celu rozłożenia nadmiaru nadmanganianu potasowego, odsączyłem od wydzielonego dwutlenku manganu i odparowałem na łaźni wodnej do suchości. Otrzymaną w ten sposób sól potasową kwasu o. benzoylobenzoowego rozpuściłem na gorąco w małej ilości wody i zakwasiłem kwasem solnym. Roztwór przybrał natychmiast zabarwienie mleczne, a po pewnym czasie wykryształizował wolny kwas o. benzoylobenzoowy w postaci grubych igieł.

Kwas o. benzoylobenzoowy jest ciałem stałym krystalicznym. Jest łatwo rozpuszczalny w wodzie zimnej, jeszcze łatwiej w wodzie wrzącej, alkoholu lub eterze. Z rozcieńczonego alkoholu krystalizuje się z 1 drobiną wody krystalizacyjnej w długie, grube igły, o nader żywym połysku. Topi się w temperaturze 93—4° Cels.; (Zinkec podaje punkt topienia 85—7° Cels.; Hemilian (B XI, 837), który otrzymał kwas o. benzoylobenzoowy przez utlenienie dwufenylofenylometanu, podaje p. t. 93—4° Cels.). Przez ogrzewanie do 110° traci wodę krystalizacyjną. 1·1436 gr. krystalicznego kwasu o. benzoylobenzoowego utraciło przez dłuższe ogrzewanie do 110° 0·0861 gr. wody, co odpowiada 7·53%, zamiast obliczonych na 1H₂O. 7·378% (Zinkec (B VI, 906) podaje C₁₄H₁₀O₃+2H₂O; Plascuda (B VII, 986) podaje C₁₄H₁₀O₃+1H₂O). Bezwodny kwas topi się w 127—8° Cels.

O. benzoylobenzoosan barowy jest w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalny; podczas powolnego odparowywania roztworów wodnych wydziela się jako osad biały, proszkowaty, po szybkim odparowaniu na łaźni wodnej tworzy masę szklistą. W stanie krystalicznym mimo licznych prób jej nie otrzymałem. Analiza soli barowej dała następujący rezultat:

1·3421 gr. (C₁₄H₉O₃)₂Ba dało 0·5295 gr. BaSO₄

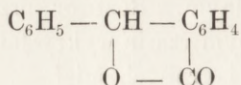
co odpowiada: teoretycznie: znalezione;

Ba = 23·36% 23·21%.

Sól wapniowa jest równie łatwo rozpuszczalna w wodzie. Otrzymałem ją jako osad biały, proszkowaty; w stanie krystalicznym jej nie otrzymałem.

Sól srebra, którą otrzymałem przez strącenie soli wapniowej azotanem srebra jako biały, proszkowaty osad, jest w wodzie trudno rozpuszczalna i krystalizuje się z roztworów wodnych w cienkie, lśniące igielki.

Kwas o. benzojlobenzoowy poddawałem redukcji zapomocą ortęci sodowej. Po upływie 24 godzin wydzielił się biały osad, nierozpuszczalny w wodzie a trudno rozpuszczalny w alkoholu i eterze. Jest to według badań Rotteringa (Jahresber. 1875, 595) lakton kwasu o. benzhydriobenzoowego; kwas o. benzhydriobenzoowy podobnie, jak wogóle kwasy zawierające grupę OH, na węglu w położeniu γ , już w zwykłej temperaturze traci natychmiast 1 drobinę wody i przechodzi w lakton:



Otrzymany lakton krystalizował się z rozcieńczonego kwasu octowego w drobne, lśniące blaszki, topiące się w temperaturze 114—115° Cels. (Rottering: 115° Cels.).

