

# O trzech normalnych butylotoluolach

przez

Stanisława Niemczyckiego.

Wniesiono na posiedz. Wydz. mat. - przyrod. d. 6. lutego 1900; ref. czł. Radziszewski.



Z butylotoluolów otrzymano dotychczas zaledwie niektóre izomeryczne, przyczem ich własności fizyczne oznaczone są bardzo skąpo. I tak H. Goldschmidt<sup>1)</sup> otrzymał działaniem alkoholu i. butylowego na toluol w obecności chlorku cynkowego i. butylolul, wrzący w 190—195°, ograniczył się jednak na tem, nie oznaczając zresztą żadnych innych własności fizycznych tego węglowodoru, ani też położenia łańcuchów bocznych względem siebie. Werner Kelbe i Albert Baur<sup>2)</sup> odkryli w essencyi żywicznej m. izobutylotoluol, ciecz przyjemnego zapachu, bezbarwną, silnie łamiącą światło, wrzącą w temp. 186—188°; dalej p. butylotoluol o p. w. 176—178°, o budowie grupy butylowej nieznanej. Badania Baur'a<sup>3)</sup> wykazały, że m. izobutylotoluol jest trzeciorzędnym butylotoluolem. Wreszcie M. Białobrzęski<sup>4)</sup> otrzymał działaniem chlorku żelazowego na toluol i trzeciorzędny chlorek butylowy trzeciorzędny p-butylotoluol, ciecz bezbarwną, wrzącą w 189—190° o cg. 0·8784 (0°), 0·8611 (23°).

Celem niniejszej pracy było otrzymanie trzech izomerycznych, normalnych butylotoluolów i oznaczenie ich ważniejszych własności fizy-

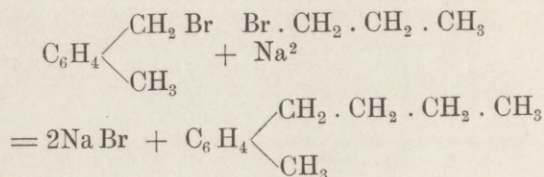
<sup>1)</sup> B. d. d. ch. G. 15. 1067.

<sup>2)</sup> B. d. d. ch. Ges. 16. 2562.

<sup>3)</sup> Ibidem. 24. 2832.

<sup>4)</sup> Ibidem. 30. 1773.

cznych; cel ten został w zupełności osiągnięty. Za metodę otrzymania obrałem działanie sodu metalicznego na odpowiednie bromki ksylylu i bromek propylowy:



korzystając przy tem w pierwszej linii z doświadczeń Radziszewskiego<sup>1)</sup> nad otrzymaniem butylotoluolu działaniem sodu na mieszaninę chlorku lub bromku benzyloвого i n-bromku propylowego.

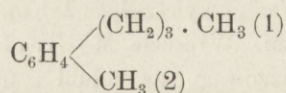
Reakcyja ta z teoretycznie obliczonymi ilościami bromku ksylylu i bromku propylowego przebiega bardzo trudno, przy czem wynik ze względu na produkt pożądaný jest niepomyślny. Natomiast w razie odpowiedniego nadmiaru bromku propylowego i sodu metalicznego, przebiega reakcyja bardzo żywo, i otrzymany produkt działania daje się łatwo oczyścić, jakkolwiek wydajność pożądanego produktu jest bardzo ograniczona; obok butylotoluolów tworzą się węglowodory wrzące powyżej 300° i to w znacznej ilości; tych na razie nie badałem dokładniej.

Bromki ksylylu otrzymywałem z odpowiednich ksylołów metodą Schramm'a<sup>2)</sup>, działaniem jednej drobiny bromu przy współdziałaniu bezpośrednich promieni słonecznych.

Pracę niniejszą wykonałem w laboratorium prof. Bronisława Radziszewskiego, pod jego łaskawem kierownictwem.

### Część doświadczalna.

#### o-butylotoluol.



Bromek o-ksylylu, celem uwolnienia go od bromowodoru, przemywałem rozczynem węglanu potasowego i wodą, a następnie osuszałem zapomocą bezwodnego węglanu potasowego. 50 g. bromku o-ksylylu, 100 g. bromku propylowego osuszonego dokładnie zapomocą bez-

<sup>1)</sup> B. d. d. ch. G. 9. 261.

<sup>2)</sup> Rozp. Wydz. mat. przyr. Ak. Um. w Krakowie T. XVI. Osobne odbicie str. 21. 22. 24.

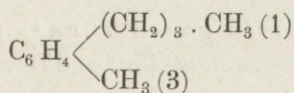
wodnika kwasu fosforowego, po dodaniu 20 g. sodu, ogrzewałem w retorcie z odwrotnicą na łaźni piaskowej małym płomyczkiem aż do lekkiego zawrzenia, usuwałem następnie lampkę, a reakcyja potęgując się zwolna przebiegała bez dalszego podgrzewania ku końcowi; w celu uzupełnienia jej ogrzewałem produkt działania przez 3 godziny do wrzenia. Następnie oddestylowywałem początkowo z łaźni piaskowej, a następnie z nad wolnego ognia, destylat przemywałem rozcieńczonym potażem żrącym w celu oczyszczenia od bromowodoru, który podczas destylacji się wydziela, następnie kilkakrotnie wodą, osuszałem nad chlorkiem wapniowym i poddawałem cząstkowej destylacji, rozdzielając przy tem na frakcyje do 100°, zawierającą nadmiar bromku propylowego, od 100° — 180°, od 180° — 250° i wyższą powyżej 300°, która zawierała przeważnie węglowodory stałe w mniejszej części płynne. Z frakcyi 180° — 250° wydzielałem następnie frakcyję od 195 — 205° z tej przez kilkakrotną rektyfikację z nad sodu metalicznego otrzymałem produkt wrzący w 200° — 201°, jako ciecz bezbarwną, silnie załamującą światło, o przyjemnym zapachu, o c. g. 0·8713 w 18·3°, w odniesieniu do wody w 4° i próżni 0·87023.

Analiza dała następujące wyniki: I. 0·1809 g. substancyi dało 0·18127 g. wody i 0·5916 g. bezwodnika węglowego.

II. 0·15705 g. substancyi dało 0·14665 g. wody i 0·51398 g. bezwodnika węglowego

Obliczono dla	Otrzymano	
$C_6H_4 \begin{cases} (CH_2)_3 \cdot CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	I	II
C 89·18%	89·18%	89·25%
H 10·81%	11·13%	10·37%

#### m-butylotoluol



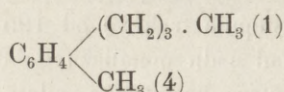
Otrzymałem go zupełnie analogicznie jak o-butylotoluol. Nadmienić tu wypada, że bardzo trudno uwolnić go od ostatnich śladów bromku m-ksyliłu zapomocą sodu; dlatego destylację z nad sodu metalicznego trzeba wielokrotnie powtarzać, ażeby wreszcie próba z tlenkiem miedziowym nie wykazywała śladów bromu. Stanowi ciecz bezbarwną, o przyjemnej woni, silnie załamującą światło, wrzącą w 197° — 198°, o c. g. w 18·4° 0·86354, w odniesieniu do wody 4° i próżni 0·86240.

Analiza dała następujące wyniki:

- I. 0.1398 g. substancji dało 0.45523 g. bezwodnika węglowego;  
 II. 0.1346 g. substancji dało 0.4403 g. bezwodnika węglowego,  
 0.1340 g. H<sub>2</sub>O

Obliczono dla	Otrzymano	
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	I	II
C 89.18%	88.80%	89.18%
H 10.81%	—	11.05%

p-butylotoluol



Otrzymany analogicznie do poprzednich, stanowi ciecz bezbarwną, z lekką fluorescencją, o przyjemnym zapachu, silnie załamującą światło, wrzącą w 198°—199° o c. g. w 14.2°—0.8618, w odniesieniu do wody w 4° i próżni 0.86132.

Analiza dała następujące wyniki: I. 0.28255 g. substancji dało 0.26715 g. wody, 0.9220 g. bezwodnika węglowego.  
 II. 0.37355 g. substancji dało 0.3600 g. wody i 1.21995 g. bezwodnika węglowego.

Obliczono dla	Otrzymano	
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	I	II
C 89.18%	88.99%	89.06%
H 10.81%	10.50%	10.70%

Opisany przez Kelbe'go i Baur'a<sup>1)</sup> p-butylotoluol otrzymany z essencji żywicznej, wrzący w 176°—178°, nie może więc być normalnym butylotoluolem, a nadto z zestawienia punktów wrzenia izomerycznych butylotoluolów:

n. o. butylotoluol	200°—201°
" m. "	197°—198
" p. "	198°—199°

<sup>1)</sup> l. c.

trzec. m. butylotoluol (Baur)	186°—188°
trzec. p. butylotoluol (Białobrzęski)	189°—190°
i. „ (Goldschmidt)	190°—195°

wynika, że wogóle dla jakiegokolwiek budowy rodnika butylowego punkt wrzenia podany przez Baur'a jest za niski.

### Współczynnik załamania światła i refrakcja drobinowa.

Do oznaczenia współczynnika załamania światła używałem refraktometru Abbe'go. Jego kontrola zapomocą cieczy o znanym współczynniku załamania światła wydała wyniki bardzo zgodne. Dla butylotoluolów otrzymałem następujące dane.

	t	d <sub>4</sub>	n <sub>D</sub>	M	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	Obliczono
o. butylotoluol	18·3°	0·87023	1·49662	147·67	49·65	49·44
m. „	18·4°	0·86340	1·49315		49·77	49·44
p. „	14·2°	0·8613	1·4912		49·52	49·44

Do obliczenia refrakcji drobinowej używałem refrakcji atomowych Conrady'ego <sup>1)</sup>. Zgodność refrakcji drobinowych otrzymanych z teoretycznie obliczonymi stwierdza w dostateczny sposób identyczność związków opisanych.

### Ciężary drobinowe.

W końcu oznaczyłem ciężary drobinowe opisanych butylotoluolów nową metodą Landesberger'a <sup>2)</sup>, w celu jej wypróbowania. Jako rozpuszczalnika używałem eteru. Wyniki otrzymane są następujące:

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Ch. 3.226.

<sup>2)</sup> B. d. d. ch. G. 1898. 4. 458.

	subst.	Rozpuszczalnik.	P.	S.	$M = \frac{P \cdot C}{S}$	Oblicz.
o.	0 61152	14.85	4.11%	0.600	144.8	148
m.	0.46145	12.30	3.75%	0.565	140	148
p.	0.4913	6.68	7.34%	1.095	142	148

C podwyższenie p. wrz. na 1. g. drob. subst. w 100 g. rozpuszcz. = 21.1°

P. = zawartość procentowa substancji.

S. = podwyższenie p. wrzenia.

Zestawiając powyższe wyniki muszę nadmienić, że metoda Landesberger'a w porównaniu z innymi metodami jest bardzo prosta i wygodna, a wyniki otrzymane za pomocą niej dosyć zgodne.

#### I. Laboratorium chemiczne Uniwersytetu lwowskiego.

