

# Przyczynek do znajomości elektroujemnej natury rodników organicznych.

Przez

Stanisława Opolskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 2. kwietnia 1900; ref. czł. Radziszewski.

W niektórych połączeniach organicznych wodory, znajdujące się na węglu połączonym z jedną lub dwiema grupami kwasowymi, ulegają podstawieniu metalami — mają więc charakter wodorów kwasowych. Taki wpływ grup elektroujemnych spostrzeżono na nitroformie, kwasie diliturowym, połączeniach nitrowych alifatycznych i na estrach kwasu octoilooctowego i malonowego.

Szereg tych połączeń został znacznie powiększony przez doświadczenia Victora Meyera<sup>1)</sup> i jego uczniów<sup>2)</sup>, robione na rozmaitych ketonach i nitrylach aromatycznych. Liczne ich prace wykazały, że grupa fenyłowa umieszczona na jednym węglu z grupą karbonylową (ketonową) lub nitrylową — nadają atomowi wodoru tego węgla charakter kwasowy, objawiający się tem, że ten wodór daje się za pośrednictwem sodu wymienić na rodnik alkoholowy.

Wobec tego prawidła należałoby się spodziewać, że taka wymiana wodoru na rodnik alkoholowy, powinna się dać przeprowadzić także w dwubenzylketonie ( $C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_2 - C_6H_5$ ).

<sup>1)</sup> Ber. d. d. ch. G. 20—534 i 2946.

<sup>2)</sup> Oelkers, Rattner, Schneidewind, Pöpke, Ney, Knoevenagel, Bischoff i Wege. Ber. 21, 22, 24.

Tymczasem powzięte pod tym względem badania Rattnera<sup>1)</sup>, jednego z uczniów V. Meyera, nie stwierdziły jasno tego przypuszczenia. Bardzo jest możliwe, że tylko nieszczęśliwy dobór rodników (benzylowego i izobutyloвого) lub przypadkowe warunki działania nie pozwoliły Rattnerowi dojść do ostatecznego rozstrzygnięcia tej kwestyi. To też z polecenia prof. Radziszewskiego zająłem się nią ponownie.

Przedsięwzięte w tym celu moje doświadczenia wykazują, że działając na dwubenzylloketon, w warunkach podanych przez V. Meyera i Oelkera<sup>2)</sup>, jodkiem metylowym lub etylowym, otrzymuje się produkty podstawienia jednego wodoru przez grupę metylową względnie etylową. Natomiast wodór drugiej grupy metylenowej nie ulega już takiemu podstawieniu. Prawdopodobnie więc przez wstąpienie rodnika alkoholowego do jednej grupy metylenowej — zostaje wpływ grupy karbonylowej na drugą z nich tak osłabiony, że wodory jej nie posiadają już charakteru kwasowego.

~~~~~  
W ciągu badań, które są treścią niniejszej rozprawy, wiele mi były pomocnymi wskazówki i rady profesora dra Bronisława Radziszewskiego, któremu też składam za nie najserdeczniejsze podziękowanie.

~~~~~  
*Dwubenzylloketon czyli dwufenyloaceton*

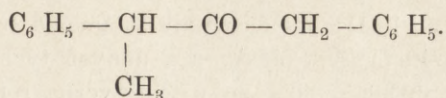
otrzymałem sposobem podanym przez Radziszewskiego<sup>3)</sup>, t. j. przez suchą destylację fenylooctanu barowego. Tworzy on kryształy przezroczyste, żółtawo zabarwione, topiące się w 30° C. Poddany destylacji, przechodzi w 237° C. pod ciśnieniem 120 mm. jako ciecz oleista, lekko żółtawa, której gęstość w 18° wynosi 1.0697 ( $d_{cor} = 1.0681$ ). Współczynnik załamania światła ( $n_D$ ) oznaczony refraktometrem Abbego w 18° równa się 1.5711. Stąd obliczona refrakcyja drobinowa [64.49] dostatecznie się zgadza z obliczoną teoretycznie [64.64].

Działając na dwubenzylloketon (1 drob.) chlorowodorkiem hydroksylaminu (2 drob.) i sodą żrącą (6 drob.) w roztworze, alkoholowym otrzymałem tegoż oksim, który, po przekrystalizowaniu z alkoholu, tworzy piękne, jedwabiste igielki, topiące się w 120°, nieco rozpuszczalne w wodzie wrzącej, łatwo w alkoholu i eterze.

<sup>1)</sup> Ber. 21—1316.

<sup>2)</sup> Ber. 21—1295.

<sup>3)</sup> Ber. 3—198.

*Metylodwubenzylketon.*

Mając dokładnie — bo przez kilkakrotną krystalizację — oczyszczony dwubenzylketon, usiłowałem podstawić w nim wodory grup metylenowych w sposób podany przez V. Meyera i Oelkera (l. c.). Do alkoholu sodowego utworzonego z 2 gr. sodu, wsypałem 10 gr. suchego dwubenzylketonu i ogrzewałem na łaźni wodnej. Po kilku minutach utworzyła się w kolbie ciecz ciemno-żółta, pokryta jaśniejszą skorupą. Wtedy wlałem częściami 24 gr. jodku metylowego, dokładnie osuszonego bezwodnikiem fosforowym. Zawartość kolby wrze gwałtownie już przy słabem ogrzaniu na łaźni wodnej, przyczem spada biały proszek jodku sodowego. Po kilkunastuminutowem ogrzewaniu reakcja jest skończoną. Oddestylowałem zatem alkohol i nadmiar jodku metylowego, a pozostałość wstrząsałem z potrójną objętością wody tak długo, aż cała ilość jodku sodowego rozpuściła się. Ciecz oleista, która się od tego roztworu oddzieliła, wyciągnąłem eterem, osuszyłem i po odparowaniu eteru przedestylowałem pod zmniejszonym ciśnieniem.

W temperaturze 215° (217°) C. pod ciśnieniem 44 (52) mm. przechodzi ciecz oleista, o delikatnym, przyjemnym zapachu. Ciecz ta oziębianą przez dłuższy czas do — 16° gęstnieje, ale nie zestala się.

Analiza jej dała następujące rezultaty:

1. 0.1844 gr. substancji dało 0.5800 gr. CO<sub>2</sub> i 0.1176 gr. H<sub>2</sub>O
2. 0.1608 „ „ „ 0.5049 „ CO<sub>2</sub> i 0.0997 „ H<sub>2</sub>O

Znaleziono:

Obliczono dla:

	1.	2.	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O
C:	85.78%	85.63%	85.71%	85.71%	85.71%
H:	7.08%	6.88%	6.66%	7.14%	7.56%

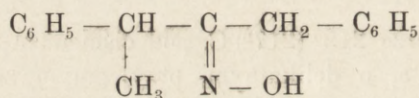
Wyniki analizy wskazują zatem niedwuznacznie, że związek ten nie jest dwumetylodwubenzylketonem (C<sub>17</sub> H<sub>18</sub> O), który mógłby tu powstać. Czy jednakże jest on niezaatakowanym dwubenzylketonem (C<sub>15</sub> H<sub>14</sub> O), czy też metylo-dwubenzylketonem (C<sub>16</sub> H<sub>16</sub> O), nie można stanowczo osądzić ze względu na podobieństwo składu chemicznego obydwu tych połączeń.

Dla rozstrzygnięcia tej wątpliwości oznaczyłem refrakcyę drobinową otrzymanego związku. Ciężar gatunkowy oznaczony w 18° wynosi 1·0357 ( $d_{\text{cor}} = 1·0341$ ), współczynnik załamania światła w tej samej temperaturze 1·5548 ( $n_D^{18} = 1·5554$ ), a z danych tych obliczona refrakcyę drobinowa 69·38 zgadza się z teoretyczną refrakcyą obliczoną dla metylodwubenzylketonu 69·24. Ta zgodność, jakoteż poniżej podana zawartość azotu w oksimie tego związku są niewątpliwym dowodem, że otrzymany związek jest metylodwubenzylketonem.

Aby się przekonać, czy obok niego nie tworzy się równocześnie dwumetylodwubenzylketon, starałem się ułatwić mu warunki powstawania. W tym celu zwiększałem ilość użytego do reakcyi sodu do 4 gr., a jodku metylowego do 40 gr. Jednak zawsze otrzymywałem tylko metylodwubenzylketon. Taksamo bez dodatnich rezultatów pozostały próby otrzymania dwumetylodwubenzylketonu działaniem jodku metylowego i alkoholanu sodowego na metylodwubenzylketon. Otrzymywana ciecz wrzała w tych samych temperaturach, co i metylodwubenzylketon, miała te same własności fizyczne ( $d_{12} = 1·0364$ ,  $n_D^{18} = 1·5563$ ) i tę samą zawartość węgla i wodoru ( $85·54\%$  /  $7·25\%$ ).

Metylodwubenzylketon przechodzi stosunkowo łatwo w

*oksim metylodwubenzylketonu.*



Do roztworu 10 gr. ketonu w 140 gr. alkoholu dodałem stężone, wodne rozcyny 6·5 gr. chlorowodoru hydroksylaminu i 12 gr. sody żrącej. Mieszaninę tę ogrzewałem przez 8 godzin na łaźni wodnej, a następnie zobojętniłem rozcieńczonym kwasem solnym i rozcieńczyłem podwójną objętością wody. Delikatny, kłaczkowaty osad, który po kilkunastu godzinach wydzielił się, odsączyłem od małej ilości przylegającego do niego, niezaatakowanego ketonu i po osuszeniu przekrystalizowałem z alkoholu.

W ten sposób otrzymałem przezroczyste kryształki trudno rozpuszczalne w gorącej wodzie, łatwo w alkoholu i eterze, topiące się w 136·5° C.

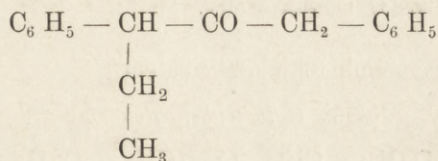
Podczas oznaczania zawartości azotu dało:

1. 0·4373 gr. substancji — 22·8 cm<sup>3</sup>. azotu w 22° C. i pod ciśnieniem 741 mm.
2. 0·2920 gr. substancji — 15·8 cm<sup>3</sup>. azotu w 21° C. i pod ciśnieniem barometrycznym 743 mm.

Wyniki te odpowiadają oksimowi metyldwubenzylketonu ( $C_{16}H_{17}NO$ ), gdyż

	Znaleziono		Obliczono dla $C_{16}H_{17}NO$ <sup>1)</sup>
N:	5.75%	6.02%	5.85%

*Etyldwubenzylketon.*



Na 10 gr. dwubenzylketonu działałem alkoholem sodowym, utworzonym z 2 gr. sodu, a następnie 30 gramami jodku etylowego. Reakcja przebiegała łatwo. Oczyszczony produkt działania poddałem kilkakrotnej destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem. Pod ciśnieniem 66 mm. destylowała w 232° C. ciecz oleista, bezbarwna, o słabym przyjemnym zapachu. Ciecz ta zestaliła się po dłuższem staniu w niskiej temperaturze, a wydzielone delikatne, igielkowate kryształki przekryształizowane z alkoholu, topiły się w 48° C, a stopione zestalały się już w zwykłej temperaturze.

Analiza tego ciała dała następujące wyniki:

- 0.1692 gr. substancji dało 0.5304 gr.  $CO_2$  i 0.1154 gr.  $H_2O$ .
- 0.1911 " " " 0.6025 "  $CO_2$  i 0.1294 "  $H_2O$ .

Znaleziono więc

Obliczono dla

	I.	II.	$C_6H_5 - CH - CO - CH_2 - C_6H_5$ <sup>2)</sup>
			$C_2H_5$
C:	85.49%	85.98%	85.71%
H:	7.57%	7.52%	7.56%

A zatem otrzymany związek jest etyldwubenzylketonem. Jego ciężar gatunkowy oznaczony przed zestaleniem się w 18° C wynosi 1.0115 ( $d_{cor} = 1.0101$ ), współczynnik załamania światła w tej samej temperaturze równa się 1.5448. Stąd obliczono refrakcję drobinową 74.35, podczas gdy teoretycznie obliczona równa się 73.84.

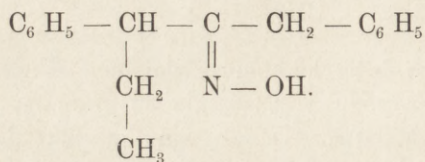
<sup>1)</sup> Oksim dwubenzylketonu zawiera 6.22%, dwumetyldwubenzylketonu 5.53% azotu.

<sup>2)</sup> Dwumetyldwubenzylketon zawiera 85.71% C. i 8.27% H.

Ponieważ zwiększanie ilości sodu i jodku etylowego w celu otrzymania dwuetylodwubenzylketonu zawiodło, więc działałem jodkiem etylowym na etylodwubenzylketon. Otrzymana ciecz wrząca pod ciśnieniem 56 mm. w 229° C zestaliła się po destylacji o wiele łatwiej, aniżeli produkt działania jodku etylowego na dwubenzylketon, w ciało stałe, topiące się w 48° C, co jest dowodem, że etylodwubenzylketon nie został zaatakowany.

Z etylodwubenzylketonu otrzymałem

*oksim etylodwubenzylketonu*



przez sześciogodzinne ogrzewanie 10 gr. ketonu z 6 gr. chlorowodoru hydroksylaminu i 12 gr. sody żrącej w roztworze alkoholowym, nieco rozcieńczonym. Produkt reakcyi zobojętniłem rozcieńczonym kwasem solnym, rozcieńczyłem wodą, a osad wydzielony po kilkunastu godzinach przekryształizowałem z alkoholu. Otrzymane przezroczyste kryształki topią się w 102·5° i są trudno rozpuszczalne we wrzącej wodzie, łatwo w alkoholu i eterze.

1. 0·1711 gr. oksimu dało 8·8 cm.<sup>3</sup> azotu w 17° i pod ciśnieniem barometrycznym 735 mm.
2. 0·1702 gr. oksimu dało 8·92 cm.<sup>3</sup> azotu w 19·5° i pod ciśnieniem barometrycznym 736 mm.

	Znaleziono więc		Obliczono dla
N:	I.	II.	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO
	5·70%	5·75%	5·53%

