

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 23.

6 czerwca 1906 r.

Rok VI

## O dwubenzylonaftalinie.

Przez J. J. Boguskiego.

Łatwość, z jaką chlor w chlorku benzylu ulega różnorodnym reakcyom, znajduje między innemi swój wyraz i w tem, że chlorek benzylu można doskonale kondensować z bardzo wielu węglowodorami, nie używając wcale chlorku glinowego, a natomiast biorąc w celu wywołania kondensacyi minimalne ilości glinu metalicznego w postaci najsubtelniejszego proszku.

Fakt ten stwierdziłem wielokrotnie, kondensując chlorek benzylu 1) z chlorkiem benzylu, 2) z benzołem, 3) z toluolem, 4) z naftalinem i 5) z antracenenem.

We wszystkich przytoczonych przypadkach mieszaniny chlorku benzylu z jednym z przytoczonych ciał, mniej lub więcej wygrzane i niereagujące, poczynają bardzo energicznie wydzielać kwas solny, skoro do nich dodamy minimalnych ilości proszku glinowego. Niekiedy wydzielanie kwasu solnego po dodaniu proszku glinowego rozpoczyna się z taką gwałtownością, że reakcyja staje się jakgdyby wybuchową. Ma to szczególnie miejsce w razie kondensacyi chlorku benzylu z chlorkiem benzylu w wysokiej temperaturze, gdy ciecz jest silnie wygrzana.

Kondensacyja zapomocą glinu metalicznego nie jest nowością (Gustawson, Friedel i Crafts). Nowem zdaje mi się tylko użycie glinu w postaci najsubtelniejszego proszku w celach syntezy węglowodorów. Korespondencyja prywatna przeprowadzona z pr. Schramem, który przed niedawnym czasem kondensował zapomocą glinu metalicznego, przekonała mnie, że brał on strużyny stosunkowo znacznej wielkości.

Proszek glinowy, jaki obecnie znajduje się w handlu, pod względem mialkości znacznie ustępuje temu, jaki nabywałem dawniej, a chociaż dostarczany obecnie działa bez zarzutu, to jednak zdaje mi się, choć tego stanowczo twierdzić nie mogę, że działanie to jest w ścisłym związku z mialkością proszku (wpływ powierzchni).



Przedmiotem wszakże, jaki dzisiaj poruszyć zamierzam, nie jest wcale kondensacya jako taka wogóle, pragnę jedynie podać do wiadomości ogółu fakt specjalny, jaki wśród tych badań dostrzegłem, a który polega na wykryciu nieznanego dotychczas węglowodoru, a mianowicie dwubenzylonaftalinu,  $C_{10}H_6(CH_2C_6H_5)_2$ .

Naftalin pod wpływem minimalnych ilości proszku glinowego kondensuje się bardzo energicznie, dając w doskonałych wydajnościach obadwa znane i opisane monobenzylonaftaliny, a mianowicie  $C_{10}H_7(CH_2C_6H_5)$ .

Oprócz jednak dwu powyższych węglowodorów w produktach reakcyi znajdują się i inne, niewątpliwie wyższe produkty kondensacyi, jak o tem przekonywa przebieg destylacyi produktów. Dla przykładu przytaczam przebieg jednego doświadczenia.

Do reakcyi wzięto mieszaninę 350 g naftalinu i 125 g chlorku benzylu, dosypano minimalną ilość proszku glinowego i ogrzewano dopóki wydzielał się kwas solny, który pochłaniano mianowanym ługiem sodowym w celu przeświadczenia się, jak daleko poszła reakcyja. Kwasu solnego zebrano 36,7 g, a więc reakcyja dobiegła do końca.

Zawartość naczynia poddano destylacyi, początkowo pod zwykłym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano:

1-a frakcyja. Ciśnienie atmosferyczne. Punkt wrzenia do 221 C.

zebrano czystego naftalinu około . . . . . 94 g

2 a frakcyja. Ciśnienie 35 mm (przeważa naftalin). . . . . 50 g

3-a frakcyja. Ciśnienie 34 mm (ciecz i naftalin). . . . . 12,5 g

4-a frakcyja. Ciśnienie 34 mm P. wrz. 199 C. do 236 C. . . . . 79,7 g

5-a frakcyja. Ciśnienie 33 mm P. wrz. 236 C. do 250 C. . . . . 33,7 g

6-a frakcyja. Ciśnienie 33 mm P. wrz. 250 C. do 273 C. . . . . 10,7 g

Dwa monobenzylonaftaliny znajdują się we frakcyjach 4-ej i 5-ej zaś frakcyja 6-a i pozostałość zawierają produkty głębszej kondensacyi.

Frakcyja 6-a, zebrana z kilku doświadczeń w większej ilości i przedstawiająca ciecz żółtawą, oleistą, lepłą, o przepysznej zielonej fluorescencyi, została zatopiona w rurce szklanej i w ten sposób była przechowywana w ciągu długiego czasu, mniej więcej roku do dwu lat.

Z postępowaniem czasu ciecz ta, początkowo doskonale przezroczysta stawała się coraz to bardziej mętną, a zmętnienie zależało od drobnych kryształów, których kontury można było doskonale obserwować zapomocą lupy.

Skoro już mętnienie cieczy przestało postępować dalej, całą zawartość rurki odsączyłem przez bibułę na stożku platynowym, kryształy zebrane na sączku oczyściłem od resztek cieczy przez umieszczenie ich na płytce ze słabo wypalanej porcelany, a następnie przez dwukrotną krystalizacyę z gorącego alkoholu. Oczyszczony w ten sposób związek przedstawia punkt topliwości 146,5 C. do 147° C. Masa cząsteczki oznaczona zapomocą metody wymrażania wykazała co następuje:



1) 0,1308 g naftalinu rozpuszczono w 10,0429 g benzolu. Obniżenie punktu krzepnięcia wyniosło 0,531.

2) 0,1308 g naftalinu rozpuszczono w 15,3199 g benzolu. Obniżenie punktu krzepnięcia wyniosło 0,356.

Z tych danych obliczamy obniżenie cząsteczkowe dla benzolu

wedle 1) na. . . . .	T	52,19
wedle 2) na. . . . .		53,37
Średnio . . . . .		52,78

3) 0,1571 g ciała badanego rozpuszczono w 12,8481 g benzolu. Obniżenie punktu krzepnięcia wyniosło 0,215.

4) 0,1571 g ciała badanego rozpuszczono w 9,0347 g benzolu. Obniżenie punktu krzepnięcia wyniosło 0,313.

Z powyższych danych obliczamy wielkość cząsteczki ciała badanego wedle 3) na 297,96, a wedle 4) na 300,17. Węglowodór zaś składu  $C_{24}H_{20}$  posiada masę cząsteczki 308.

Analiza elementarna ciała badanego w zupełności odpowiada składowi  $C_{24}H_{20}$ , gdyż wykazała

Węgla . . . . .	93,16% i 93,18%
Wodoru . . . . .	6,56% i 6,58%

zaś wedle wzoru  $C_{24}H_{20}$  powinno być węgla 93,50% i wodoru 6,49%

Wypada mi tu nadmienić, że węglowodór ten należy do bardzo trudno spalających się podczas analizy elementarnej. Dwie analizy zostały z tego powodu zepsute.

Przytoczone powyżej dane analityczne w związku ze sposobem powstawania badanego ciała dowodzą, że mamy do czynienia z węglowodorem składu  $C_{24}H_{20}$ , który może być tylko dwubenzylonaftalinem.

Teoria przewiduje istnienie wielu dwubenzylonaftalinów; z którym z nich mamy w danym razie do czynienia, tego obecnie określić nie mogłem, gdyż cała ilość produktu, jaka mi się została po czterech spaleniach wynosi obecnie tylko 1,6 g.

Dwubenzylonaftalin przedstawia bezbarwne cienkie igły krystaliczne niejednokrotnie 10 do 15 mm długie, rozpuszczalne łatwo we wrzącym alkoholu, znacznie trudniej w chłodnym. Rozpuszcza się z łatwością w benzolu, benzyne, eterze, chloroformie i kwasie octowym.

Najlepiej wykształcone kryształy dwubenzylonaftaliny dałem p. Zygmuntowi Weybergowi do zbadania krystalograficznego. Otrzymałem o nich następującą informację:

„Nadesłane mi kryształy pryzmatyczne są zacienkie do pomiarów gonimetrycznych. Pod mikroskopem nie wykazują konturów prostoliniowych, lecz zlekka zaokrąglone w kierunku długości. Na jednych płaszczyznach wykazują kąt znikania światła 40, na innych od 26 do 31. Wobec tego przypisać im należy symetrię trójskośną“.