

**O działaniu bromu
na bromki alkylów alifatycznych**

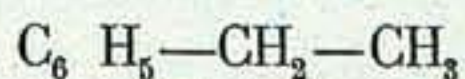
NAPISAŁ

BRONISŁAW RADZISZEWSKI.



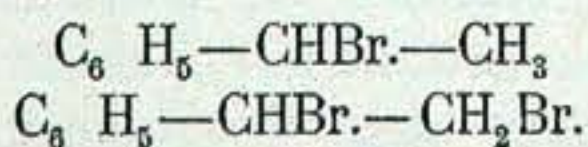


Szereg licznych prac wykonanych przezemnie i przez b. uczniów moich pp. E. Bandrowskiego, J. Schrama, L. Szula i P. Wispeka — udowodnił, iż działając bromem na homologi benzolu, w temperaturze około 100—120° C., otrzymuje się zawsze produkta podstawienia zawierające brom w łańcuchu bocznym. Działanie to odbywa się w ten sposób, iż pierwszy atom bromu zastępuje wodór znajdujący się na węglu α , t. j. na węglu bezpośrednio połączonym z rdzeniem benzolowym; drugi zaś atom bromu na węglu β połączonym z węglem α . W ten sposób otrzymano z etylobenzolu α bromo-etylobenzol i dwubromek styrolu, z fenilopropylu, fenilo α bromo-propyl i dwubromek fenilo-allylu itd. Z drugiej strony J. Schramm udowodnił, iż i światło działa w podobny sposób na przebieg podstawiania wodorów w węglowodorach aromatycznych. Jednak równocześnie stwierdził, że wpływ światła jest odmienny, o ile dotyczy wprowadzenia do drobin drugiego atomu bromu. Mianowicie okazało się, iż i ten drugi atom bromu zajmuje miejsce na węglu α . Różnice te i podobieństwa najlepiej wykazują następujące wzory strukturalne etylobenzolu:

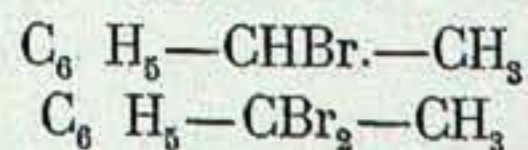


daje:

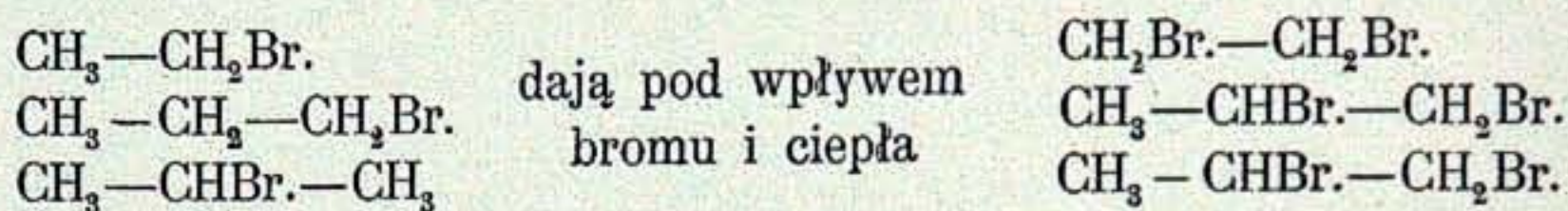
pod wpływem ciepła:



pod wpływem światła:



W kilka lat później, Wiktor Meyer, wspólnie ze swymi uczniami, okazał, że i w szeregu ciał alifatycznych daje się stwierdzić wpływ ciepła na wybór miejsca, jakie zajmuje drugi brom zastępujący wodór w drobinie alkylowej. Udowodnił on mianowicie, iż bromek etylowy daje w ten sposób bromek etylenowy, a bromek propylowy, zarówno normalny jak i drugorzędny daje jeden i tenże sam bromek propylenowy. Wynik ten daje się przedstawić następującymi wzorami:



Okazuje się z tego, — czego jednak W. Meyer nie spostrzegł, a przynajmniej nie wypowiedział, — iż bromki alkylowe szeregu alifatycznego zachowują się pod wpływem ciepła tak samo, jak podstawione łańcuchy boczne węglowodorów aromatycznych, to jest, iż drugi atom bromu zastępuje wodór znajdujący się na węglu, najbliższym tego atomu węgla, na którym już brom się znajduje.

Z tych powodów wydało mi się rzeczą interesującą przekonać się czy i światło wpływać będzie na przebieg podstawienia w szeregu ciał alifatycznych tak samo, jak to udowodnionem zostało dla szeregu aromatycznego. Wyniki tych badań, jakkolwiek jeszcze nielicznych, dały rezultat w pewnym kierunku nieprzewidywany, a przeto dla uogólnień teoretycznych tem bardziej ważny. Z tego też powodu w krótkim streszczeniu wyniki te podaję.

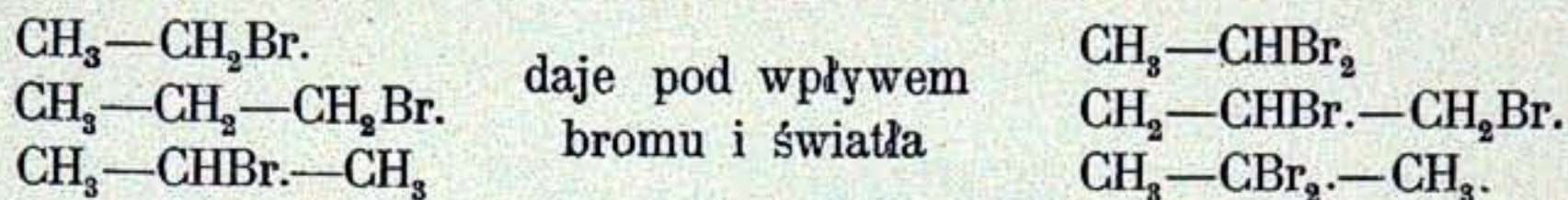
a) Bromek etylowy, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br.}$, wlany do obszernej kolby, z zewnątrz oziębionej, został wystawiony na działanie bezpośrednich promieni słonecznych, w miesiącu kwietniu; do kolby tej wpuszczano następnie brom kroplami. Działanie było powolne lecz stałe, aż do zupełnego odbarwienia bromu. Produkt działania stosownie przemyty i poddany cząsteczkowaniu dał prawie wyłącznie ciecz bezbarwną, wrzącą stale w temperaturze 113°C. , c. g. 2.089 w 17°C. , składu chemicznego $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Własności te okazują, iż utworzony produkt jest bromkiem etylidenu, $\text{CH}_3\text{—CHBr}_2$; bromku etylenu, wrzącego jak wiadomo w temperaturze $131\text{—}132$ nie znaleziono wcale, mimo starannych w tym kierunku przedsięwziętych poszukiwań.

b) Zupełnie w podobnych warunkach przeprowadzono działanie bromu na normalny bromek propylowy. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń można się było spodziewać, iż w ten sposób da się otrzymać bromek propylidenu. Nadzieja ta jednak okazała się płonną. Działanie bromu na n. bromek propylowy jest bardzo żywe i energiczne, brom odbarwia się natychmiast, lecz mimo starannego chłodzenia kolby, jedynym produktem działania był bromek propylenowy, $\text{CH}_3\text{—CHBr.—CH}_2\text{Br.}$, wrzący stale w temperaturze

141° C. Produkt działania jest od razu tak czysty a wydatek tak znaczny, iż bezsprzecznie można to działanie uważać za korzystny sposób otrzymywania bromku propylenowego.

c) Inaczej przebiega działanie bromu na oświetlony bezpośrednimi promieniami słonecznymi bromek izopropylowy, $\text{CH}_3\text{---CHBr---CH}_3$. Działanie jest wogóle powolne, a produkt oczyszczony przez kilkakrotną destylację, jest cieczą bezbarwną, wrzącą stale w 114—115° C. Jest to bromo-acetol, $\text{CH}_3\text{---CBr}_2\text{---CH}_3$. Bromku wrzącego w 141° C. nie znaleziono wcale.

Streszczając te wyniki okazuje się, iż bromki alifatyczne zachowują się pod wpływem bromu i światła w pewnym kierunku odmiennie od węglowodorów aromatycznych, albowiem



Uogólniając przeto wyniki uzyskane tak w szeregu aromatycznym jak i alifatycznym, można powiedzieć, iż drugi brom zastępuje w tych warunkach wodór drugo- względnie trzeciorzędny. Przyczyny tego zjawiska potrzeba niewątpliwie szukać w stosunkach termochemicznych, co jednak dla oddzielnych atomów wodoru nie jest znane.

