

**FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDEN**

**SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA**

**INNEHÅLL:**

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Metallers inverkan på persulfater. — Kloradditionsprodukter av toluol. — Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet II.

**SISÄLLYS:**

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjat. — Metallien vaikutus persulfaatteihin. — Toluolin kloriadditiotuloksia. — Hiilivetyradikalien happi-affiniteettia koskevia tutkimuksia II.

FINSKA  
KEMISTSAMFUNDETS  
MEDDELANDE

SUOMEN  
KEMISTISEURAN  
TIEDONANTOJA

XXXVII årg.

1928 N:o 2

XXXVII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Metallers inverkan på persulfater. — Kloradditionsprodukter av toluol. — Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet II.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjat. — Metallien vaikutus persulfaatteihin — Toluolin kloriadditiotuloksia. — Hiilivetyradikalien happi-affiniteettia koskevia tutkimuksia II.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Möte. — Kokous.

13. IV. 1928.

§ 1. Prof. *Wahl* redogjorde för sin resa till London, där han på Chemical Societys årsmiddag d. 22 mars representerat samfundet. — Chemical Society har efter kriget årligen till sin årshögtid inbjudit representanter för andra länder. Så har bl. a. Frankrike, Holland, Tjeckoslovakiet, Danmark och Tyskland tidigare varit inbjudna, medan detta år förutom Finland även Sverige och Schweiz voro företrädna, Sverige av prof. *Holmberg* och Schweiz av prof. *Treadwell*. Vid den stora banketten, i vilken c:a 300 personer deltog, hade talet till de utländska gästerna hållits av prof. *Pope*. Prof. *Wahl* hade å Finlands kemisters vägnar besvarat detsamma. — Under sin vistelse i London hade prof. *W.* besökt tvenne nyinrättade laboratorier, i förening med vilka uppförts mindre försöksfabriker. Dessa skötas helt och hållet av studenter och fungera därigenom även som undervisningsanstalter. Prof. *W.* hade även besökt Oxford och Cambridge och därstädes tagit del av de metoder och fordringar som tillämpas vid utbildandet av unga vetenskapsidkare på kemins område.

Återresan hade prof. *Wahl* företagit via Stockholm, där han vid den mottagning, som å Ingeniörsvetenskapsakademien anordnats för professor *Peter Klason* på hans 80-års dag, till denne framfört Samfundets lyckönskningar.

§ 2. Ordf. uppläste en av prof. *Wahl*, prof. *Aschan* och dir. *Bergman* till samfundets styrelse riktad skrivelse, vari nämnda personer under närmare motivering föreslå, att prof. *Peter Klason* i Stockholm måtte utses till samfundets hedersledamot. Styrelsen hade förordat förslaget. Samfundet beslöt medels slutna omröstning enhälligt kalla prof. Klason till sin hedersledamot.

§ 3. Ordf. meddelade, att från spanska legationen ingått en skrivelse rörande en internationell tävling vars ändamål enl. ett bilagt detaljerat program var åstadkommandet dels av en monografi över olivoljan, dels av förbättrade metoder för undersökningen av densamma. Intresserade uppmanades vända sig till sekreteraren för erhållandet av närmare upplysningar.

§ 4. Från Utrikesministeriet hade anlänt en skrivelse rörande »The Chemists Exhibition» i London 7—11 maj d. å.

§ 5. Styrelsen hade väckt förslag om att den sedvanliga exkursionen detta år skulle företagas till Åbo och anhöll om fullmakt att få vidtagna härför nödiga åtgärder. Samfundet biföll denna anhållan.

§ 6. Prof. *E. Hägglund* höll ett föredrag om nya egna undersökningar inom träkemin. Föredr. behandlade till en början frågan om träförsockringens nuvarande läge och meddelade att man nu vunnit insikt om att försockringen av sågspån tekniskt kan genomföras. Det hade också lyckats vid undersökningar i Åbo att finna en metod att rena sockret så att det kunde vad kvaliteten beträffar jämföras med stärkelsesocker. — Föredr. redogjorde även för sina försök att ur svartluten från natroncellulosafabrikationen framställa acetat och oljor samt för sina nya undersökningar över ligninets sulfonering vid sulfittkokningsprocessen. — Vidare berörde föredr. rågan om sulfittkoksyrans stabilitet i närvaro av socker och framställningen av sulfitmassa med svavelsyrlighetslösningar. I samband med frågan om kokning av tallkärnved med sura sulfiter redogjordes för undersökningar över natriumbisulfidmetodens användbarhet för tillverkning av sulfitmassa.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. *Aschan*, som komplimenterade föredragaren för de resultat han uppnått. Vidare yttrade sig ing. *Kaustinen*, dr. *Nybergh* och prof. *Wahl*.

§ 7. Fil. dr. *F. W. Klingstedt* redogjorde för en undersökning av fenolens och anisolens associationsgrad i olika lösningsmedel med tillhjälp av fördelningstalet.

*Fenol* fördelar sig mellan vatten och benzol i ett förhållande, som icke är konstant. Fördelningstalet avtager, då koncentrationen i de nämnda lösningsmedlen ökas och anger, att en association i någondera vätskan äger rum. När fenol i utspädda vattenlösningar visar normal fryspunktsdepression, måste associationen främst äga rum i benzolskiktet. Genom beräkning har framgått, att denna association leder till *trimolekylära* aggregat. Vid högre koncentrationer (c:a 0.3 mol.) begynner en likartad association göra sig gäl-

lande i vattenlösningen. I dessa lösningar råder sålunda en dynamisk jämvikt mellan monomolekylär och trimolekylär fenol. Det samma gäller lösningar av fenol i kloroform intill koncentrationen 3 mol per liter. I utspädda eterlösningar och i glykol föreligger fenolen, av fördelningstalet att döma, i monomolekylär form, medan den i konc. eterlösningar, i hexan och i tetraklormetan är associerad. Denna association synes vara av annat slag än i de ovannämnda vätskorna. På grund av de gjorda undersökningarna har det dock tillsvidare ej varit möjligt att bestämma graden av denna association.

Även undersökningar av metylfenyleterns tillstånd i benzol och kloroform ha utförts och hava dessa ådagalagt, att detta ämne löser sig monomolekylärt i de nämnda vätskorna. I samband härmed har en metod att kvantitativt bestämma anisolhalten i dessa lösningar utarbetats. Anisolen spjälktes genom upphettning med 37 proc. saltsyra och den bildade fenolen titrerades på vanligt sätt med brom.

I anslutning till föredraget yttrade sig prof. *Wahl*.

§ 8. Fil. dr. *P. Ekwall* höll ett föredrag om natriummyristat-lösningarnas ledningsförmåga.

I samband med sina undersökningar av egenskaperna hos vattenlösningar av de högmolekylära fettsyroras natriumsalter, hade föredragaren konstaterat, att natriumlauratets och -myristatets ekvivalenta ledningsförmåga uppvisa ett abnormt förlopp. Uppträdandet av de iakttagna anomalierna, kunde i motsats till vad man ansett vara fallet beträffande tidigare kända dylika, förklaras utan tillhjälp av *Mc Bain's* jonnicellteori. En undersökning av natriummyristatets ledningsförmåga vid olika temperaturer och inom ett vidsträckt koncentrationsområde hade ådagalagt, att de av *Mc Bain* m. fl. å ena sidan och de av föredragaren å den andra beskrivna anomalierna äro tvenne artschilda fenomen. De senare förekomma vid 10—100 gånger större utspädningar än de förra, och äro, såsom av den utförda undersökningen framgått, intimt förknippade med förändringar i sammansättningen hos en av hydrolysisprodukterna, den s. k. sura tvålen. Faktorer som härvidlag äro av betydelse äro lösningens hydroxyljonskoncentration, dess halt av neutral tvål och dennas kolloidala tillstånd.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. *Aschan*.

§ 9. Prof. *W. Qvist* gjorde tvenne meddelanden. Det ena gällde framställning av *d-borneol* och *cis-terpin* ur sulfatterpentinetts destillationsrester. Ur den destillationsrest, som kvarblir vid destillation av sulfatterpentin och vars mängd kan uppskattas till 0.3—0.6 kg per ton cellulosa, hade föredr. lyckats isolera c. 0.35 % *cis-terpin* samt c. 2.1 % svagt högervridande *borneol*. Orsaken till att i detta fall en svagt högervridande *borneol* erhållits medan av olika forskare i samband med sulfittcellulosaförställningen tidigare isolerats vänstervridande *borneol* ansåg föredr. bero på användnin-

gen av olika råmaterial vid de två cellulosa-metoderna: gran vid sulfitletoden och till övervägande del tall vid sulfatmetoden.

Det andra meddelandet, som var av förberedande natur, gällde en undersökning över kloradditionsprodukter av toluol. — Vid olika försök att klorera toluol hade föredr. iakttagit, att mängden vid kloreringen bildat klorväte i en del fall betydligt understeg klormängden i kloreringsprodukten. Då klormängden i den sistnämnda dessutom betydligt översteg hälften av totalmängden inledd klorgas, hade föredragaren kommit till slutsatsen, att reaktionsprodukten i dessa fall måste innehålla kloradditionsprodukter av toluol. En närmare undersökning av kloreringsprodukten gav i själva verket stöd för ett dylikt antagande och tycktes utvisa, att såväl tetraklor- som hexakloradditionsprodukter kunna uppkomma vid toluolens klorering. Föredr. betonade i anslutning härtill nödvändigheten av att ägna en större uppmärksamhet åt kloradditionsprodukterna av toluol och andra aromatiska kolväten än vad hittills varit fallet ifall man ville vinna en fullt riktig uppfattning om kloreringens förlopp. Särskilt tyckes det ligga nära till hands att söka orsaken till den av många forskare iakttagna samtida förekomsten av högre kloreringsprodukter och oförändrad toluol jämte monoklortoluol i reaktionsprodukten mellan klor och toluol i en sekundär klorväteavspjälkning ur primärt bildade kloradditionsföreningar.

Med anledning av meddelandena yttrade sig prof. Aschan.

§ 10. Vid mötet närvaro 39 medlemmar.

### Möte. — Kokous.

19. V. 1928.

§ 1. Mötet öppnades av prof. *Qvist*, som med några ord hälsade Kemistsamfundets medlemmar välkomna till Åbo, varpå på förslag av prof. *Qvist* till ordförande för kvällens möte valdes Kemistsamfundets ordförande, prof. *Frosterus*.

§ 2. Från samfundets nyvalde hedersledamot, prof. *Klason* i Stockholm hade anlant en skrivelse, som av ordf. upplästes, vari prof. *K.* i hjärtliga ordalag tackade för den uppmärksamhet honom visats.

I sammanhang härmed förevisades för mötesdeltagarna en fotografisk kopia av det diplom, som tillställts professor *Klason* med anledning av hans val till hedersmedlem.

§ 3. Till ny medlem valdes prof *Hans. v. Euler*, Stockholm, på förslag av drr. *Kallenberg* och *Kjellin*.

§ 4. Prof. *O. Aschan* gjorde ett meddelande ang. metallers inverkan på persulfater. (Ingår i Samfundets Meddelanden)

Med anledning av detsamma yttrade sig dr. *Östling* och mag. *Smedslund*.

§ 5. Sekreteraren uppläste en av fil. dr. *A. M. Nordström* författad redogörelse över egna undersökningar av finsk grankåda.

Till en början skildrades en ny metod för åtskiljandet av de nativa hartssyror från oxiderade syror och neutralämnen. Av de sistnämnda hade isolerats bl. a. ett diterpen. — En mera ingående undersökning hade ägnats en nativ hartssyra med Sp. 142—143° och en spec. vridning om  $-102^\circ$ , som ger ett väl karakteriserat ammoniumsalt och därför måste anses tillhöra pimarsyregruppen utan att dock vara lävopimarsyra. Den nativa hartssyran omlagras vid smältning, — vid  $150^\circ$  långsamt vid  $180^\circ$  snabbare — till en högervridande syra, som även isolerats. Denna övergår vid förlängd smältningstid åter till en vänstervridande syra med Sp. 167—168°, abietinsyra. En likartad isomerisation hade även iakttagits vid behandling av såväl den vänster- som högervridande syran med saltsyra i alkohol-lösning. Vid behandling med isättika omlagras den vänstervridande syran även, men torde härvid icke bildas abietinsyra. Betr. reaktionsförloppet vid smältning och inverkan av mineralsyror uttalades en förmodan att en förändring i syrornas konstitution härvid försiggår.

I samband med frågan om hartssyroras polymerisation i vissa lösningsmedel, hade även ägnats uppmärksamhet åt deras auto-oxidation. Härvid hade konstaterats en påfallande parallellism mellan kurvans för den specifika vridningen förändring och kurvan för syrehaltens tillväxt. Dessa kurvors förlopp tyder på att av hartssyroras två, som det förefaller konjugerade dubbelbindningar, den ena skulle reagera lättare.

Med anledning av den uppläste redogörelsen yttrade sig prof. *Aschan*.

§ 6. På förslag av prof. *Aschan* erhöi styrelsen i uppdrag att utarbeta ett förslag till ändring av mom. b i § 3 av Samfundets stadgar så att nämnda mom. skulle bli fullkomligt entydigt.

§ 7. Vid mötet närvaro 24 personer.

Efter mötet följde ett synnerligen animerat samkväm.

Kl. 10 följande morgon avreste exkursionsdeltagarna till Pargas, där Pargas Kalkbergs A/B bjöd på en splendid lunch. Härpå besågos bolagets anläggningar under ciceronskap av bergsrådet *Sarlin*, ingg. *Geitlin*, *Arppe* och *Candelin* samt mag. *Geitlin*. Efter det fabriken besetts voro Samfundets medlemmar inviterade på kaffe till bergsrådet *Sarlin*. Prof. *Aschan* framförde härunder exkursionsdeltagarnas tack för det gästfria mottagande de blivit delaktiga av.

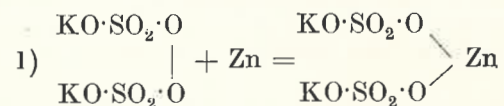
Återfärden till Helsingfors skedde samma dag på kvällen. Belåtenheten med den lyckade utflykten var allmän.

## Metallers inverkan på persulfater.

Meddelande vid Finska Kemistsamfundets möte i Åbo den 19—20 maj 1928.

Av *Ossian Aschan*.

Under ett försök att i sammanhang med ett annat arbete *reducera kaliumpersulfat i vattenlösning med zinkstoft* inträdde en stark uppvärmning. Vid ett närmare studium av reaktionsförloppet, som också kännetecknades av att zinkpulvret antager en grå färg och blir flockigt<sup>1)</sup>, erhöles ett resultat, som visade, att försöket utgjorde ett exempel på en allmän omsättning. Denna förlöpte i följande fall enligt reaktionsschemat:



Efter filtrering och indunstning av lösningen vid vanlig temperatur erhöles nämligen ett synnerligt vackert kristalliserande salt, som enligt följande analyser visade sig vara identiskt med det s. k. dubbelsalt, som tidigare framställdes genom sammanblandning av ekvivalenta mängder av zinksulfat och kaliumsulfat i vattenlösning. Det av oss erhållna *kalium-zinksulfatet* eger formeln  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ :

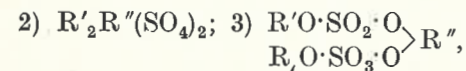
Zn	beräknade: 14.77 %;	funna: 14.74 %.
2SO <sub>4</sub>	» 43.28 %;	» 43.04 %
6 H <sub>2</sub> O	» 24.35 %;	» 24.11 %

Vid genomgående av litteraturen, sedan persulfaterna 1891 upptäckts, finner man följande uppgifter över metallers inverkan

<sup>1)</sup> Denna olösliga del består av i zinkstoft förefintlig zinkoxid, resp. -hydrat.

på desamma. *Marshall*<sup>1)</sup> fann 1897 att zink, aluminium, kadmium, magnesium, kobolt och koppar upplöses av *neutrala*<sup>2)</sup> persulfatlösningar under bildning av »sulfater». Silver löses till först till sulfat, som sedan med ett överskott av persulfatet giver silverperoxid, Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Järn upplöser sig under kvarlämnande av däri förefintligt kol; tydligen har härvid den rena metallen icke använts. Guld och platina angripas ej<sup>3)</sup>. *Ammoniakaliska* lösningar av persulfater lösa, utom järn, zink och silver, mycket lätt koppar, som ej reagerar i sur och neutral lösning. Kvicksilver angripes synnerligt häftigt av ammoniumpersulfat<sup>4)</sup>. Vidare har *Levy*<sup>5)</sup> jämte medarbetare, *Migliorini* och *Ercolini*, studerat metallers inverkan på kalium- och ammoniumpersulfat utan att närmare undersöka produkterna. Uppgifterna angiva endast ytförändringar hos metallerna, gasutveckling vid reaktionen, en snabb eller långsam upplösning och event. fällningar.

Såsom härav framgår har man visserligen tidigare funnit, att några metaller påverka persulfater under »sulfatbildning». Likväl har det ej blivit allmänt klargjort att omsättningen är genomgående exotermisk. Påfallande är vidare, att det icke framhållits, vilka familjer eller grupper av metaller som lättast eller överhuvud reagera samt följaktligen att man ej heller undersökt produkterna och funnit, att reaktionen är typisk för sådana metallgrupper. Den utgör emellertid såsom vi funnit, en enkel och icke sällan kvantitativt förlöpande bildningsreaktion för en hel grupp av oorganiska föreningar, nämligen de s. k. »dubbelsalterna» av den länge kända typen 2), som lämpligare kan skrivas enligt formeln 3):



såsom vi ovan under 1) angivit för det första av oss erhållna, vid inverkan av zink på kaliumpersulfat uppträdande dubbel-

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Industr. 16, 396; C. Bl. 1897 II, 173.

<sup>2)</sup> Att observera är emellertid, att persulfaternas alkalialter alltid visa *sur reaktion*.

<sup>3)</sup> Enl. Price (B. 35. 291 [1902]) är kolloidal platina ej heller verksam.

<sup>4)</sup> Tarugi, Gmelin-Kraut, I 1,564,662,665; Gazz. chim. ital. 32, II, 383 (1902); Ch Zentralbl. (1901) I, 705.

<sup>5)</sup> Ch. Zentralblatt 1908 II, 482; 1910. I.

sulfatet. Kristallvattenhalten hos produkterna ur kaliumammoniumpersulfat utgör 6 moler, för dem ur det ofta obeständiga natriumpersulfatet i allmänhet 4 moler.

Dock är att märka, att icke alla 2-värda metaller befunnits reagera på detta sätt. För kalcium, strontium, barium och många andra äro emellertid försöken ännu icke slutförda. Vid undersökningen har man i flertalet fall haft att göra med en lekande lätt skeende framställningsmetod. De här bildade produkterna erhållas visserligen också genom att sammanföra molekulära mängder av de sulfater, vilka enligt den äldre uppfattningen betraktas som dessa s.k. »dubbelsalters» komponenter. Men sagda sulfater måste först till sina mängder beräknas, uppvägas och upplösas samt lösningarna sammanblandas. Här användes endast en vattenlösning av det persulfat, som innehåller alkalimetallen resp. ammoniumgruppen, och denna mängd behöver ej vara uppvägd. Man tillför blott det pulveriserade persulfatet vatten<sup>1)</sup> under omskakning, tills det löser sig och inför sedan den 2-värda metallen i mer eller mindre fint fördelad form; borrh- och svarvspån reagera redan lätt, åtminstone i en del fall, filspån ännu lättare; äger man metallen i den fördelning som t. ex. i zinkstoft eller -pulver resp. zinkull, så sker reaktionen under kraftig självupphettning. Såsom redan framhållits inträder alltid temperaturstegring. Har man infört en termometer i reaktionsvätskan, så uteblir ej en säker indikation av den exoterma reaktionen. När denna ej mera inträder fullt tydlig, så är omsättningen slutförd. För säkerhets skull uppvärmer man något. Efter filtrering kan lösningen indunsta på vattenbad. Vill man erhålla stora kristaller av slutprodukterna, får filtratet avdunsta vid vanlig temperatur<sup>2)</sup>.

Kristallerna visa vid okular besiktning en och samma monoklina former av sned romboedertyp, likväl med ett rätt stort antal smärre ytor. Känt är, att axelförhållandet icke alltid är alldeles lika; detta skall längre fram undersökas, för jämförelse med de av *Murman* och *Rotter*<sup>3)</sup> erhållna värdena vid tidigare bestämning.

<sup>1)</sup> Lösligheten vid vanlig temperatur utgör för kaliumpersulfat 20 delar, för ammoniumpersulfatet resp. 65 delar på 100. Natriumsaltets löslighet är icke vederligen bestämd men uppgives vara betydlig.

<sup>2)</sup> En del av de ur natriumpersulfat uppkommande föreningarna dissociera emellertid redan vid 35° C. och existera blott över denna värmegrad.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. 34, S. 148—172.

gar av samma typ,  $(R'O)_2(SO_2.O)_2R''$ . Särskilt borde fastställas om olika representanter för dessa föreningar kunna vid långsam kristallisation överlagra varandra såsom alunerna. Vad de allmänna egenskaperna för dessa »dubbelsalter» för övrigt vidkommer, så synes lösligheten så vitt hos de av mig bättre undersökta formerna framgått, vara större än hos de persulfater, ur vilka de bildats; det återstår ännu att fastställa, om detta förhållande är genomgående.

Vidare ställa vi i utsikt en framställning av tetrametyl- resp. tetraetylpersulfater, såvida dessa kunna erhållas, samt en undersökning av deras förhållande till metaller.

I följande tabell angivas de produkter, vilka vid de i den vertikala första spalten angivna metallernas inverkan på kalium-, natrium- och ammoniumpersulfat redan erhållits och delvis redan analyserats. I de fall, där försöken ej påbörjats eller säkerhet ännu ej råder angående resultatet, införes ett frågetecken.

T a b e l l.

Tvåvärda metaller	P e r s u l f a t e r		
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Be	?	?	?
Mg	(KO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Mg.6H <sub>2</sub> O	(NaO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Mg.4H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Mg.6H <sub>2</sub> O
Zn	(KO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Zn.6H <sub>2</sub> O	(NaO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Zn.4H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Zn.6H <sub>2</sub> O
Cd	(KO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Cd.6H <sub>2</sub> O	(NaO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Cd.4H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Cd.6H <sub>2</sub> O
II			
Hg	?	?	?
II			
Fe	(KO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Fe.6H <sub>2</sub> O	(NaO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Fe.4H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Fe.6H <sub>2</sub> O
Ni	(KO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Ni.6H <sub>2</sub> O	?	(NH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Ni.6H <sub>2</sub> O
Co	(KO) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Co.6H <sub>2</sub> O	?	(NH <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> .O) <sub>2</sub> Co.6H <sub>2</sub> O

Som av tabellen framgår, är det huvudsakligen *andra familjens B-grupp* samt *åttonde familjens järnmetaller*, som med inalles 16 representanter redan visat positivt resultat för den nya metoden. De erhållna produkterna äro således delvis på annat sätt framställda, men dock föreligger här en syntetisk ny metod för desamma.

Av andra metaller, vilkas sulfater kunna sammantråda med kaliumsulfat och ammoniumsulfat (resp. natriumsulfat) till

dubbelsalter, kunna ännu anföras  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Cr}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Ca}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Be}}$ , möjligen även  $\overset{\text{II}}{\text{Sn}}$  och  $\overset{\text{II}}{\text{Pb}}$ . Av dessa kunna Mn och Cr på grund av svårigheten att erhålla dem i metallisk fintfördelad form, knappt komma i fråga för persulfatreaktionen. Men de sex övriga skola utgöra föremål för prövning. Även silversulfat som substitut för kalium- eller ammoniumsulfat skall i detta avseende undersökas, såvida det är möjligt att erhålla dess persulfat.

I denna undersökning har deltagit stud. G. V. Petrelius.

## Kloradditionsprodukter av toluol.

Förberedande meddelande vid Finska Kemistsamfundets möte  
den 13 april 1928.

Av

Walter Qvist.

Det är sedan länge bekant att ur bensol genom på lämpligt sätt bedriven klorering kan fås en kloradditionsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , varur dessutom olika isomera former äro bekanta. I den kemiska litteraturen<sup>1)</sup> finner man även vissa antydningar om att på liknande sätt kloradditionsprodukter skulle kunna uppkomma vid klorering av toluol. Vad särskilt *Schluederbergs* undersökningar beträffar, kokade sistnämnda forskare sina kloreringsprodukter först med alkoholisk silvernitratlösning, varvid i sidokeden substituerat klor antogs bliva avspjälkt, filtrerade från bildad silverklorid, upphettade härefter filtratet med alkoholisk kaliumhydroxid-lösning, ansyrade lösningen och tillfogade slutligen ett överskott silvernitratlösning. Den sålunda erhållna nya fällningen av silverklorid tillskrevs närvaron av kloradditionsprodukter, vilkas mängd uträknades från silverklorid-fällningen, utan att desamma i övrigt närmare undersöktes.

Den enda kloradditionsprodukt av toluol, som blivit isolerad i ren form, är den redan av *Pieper*<sup>2)</sup> framställda föreningen oktaklor-metyl-cyklohexan  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_8$  med smpt.  $150^\circ$ , vilken senare omtalas bl. a. av *Muhr*<sup>3)</sup> och vilken kan isoleras ur reak-

<sup>1)</sup> Jmfr. *Seelig*: A. 237, 129 (1887); *Schluederberg*: J. of Ph. Ch. 12, 574 (1909); *Book o. Eggert*: Zt. El. 29, 521 (1924).

<sup>2)</sup> A. 142, 304 (1867).

<sup>3)</sup> Über die Photochlorierung des Toluols u. s. w. Dissert. Zürich 1922.

tionsprodukten mellan toluol och ett överskott klor. Denna klorrika förening innehåller emellertid jämte adderat klor även substituerat klor. Några närmare undersökningar av toluolföreningar med enbart adderat klor i molekylen föreligga däremot icke.

Vid ett antal kloreringsförsök med toluol, som utfördes vid Åbo Akademis institut för kemisk teknologi, hade iakttagits, att den klormängd, som vid kloreringen utvecklades i form av klorväte betydligt understeg den totala klormängden i kloreringsprodukten. Då den sistnämnda klormängden dessutom översteg hälften av totalt inledd, ur kaliumpermanganat och saltsyra utvecklad klorgas, låg det närmast till hands att antaga, att jämte sedvanlig substitution en addition av klor ägt rum. För att säkert kunna konstatera, om detta var fallet, igångsattes en serie undersökningar, varvid en mot 19.25 g klor svarande kaliumpermanganatmängd långsamt försattes med ett överskott saltsyra och den härvid utvecklade klorgasen inleddes i 25 g toluol. Efter slutförd klorutveckling sögs luft genom klorutvecklingskolven, men understeg den verkligen inledda klormängden dock i någon mån den beräknade och var alltså säkert mindre än vad som skulle åtgå för att införa en klor-substituent i toluolmolekylen.

Oreagerat klor och genom substitution bildat klorväte absorberades med natronlut och bestämdes var för sig titrimetriskt. Härvid visade det sig, som sagt, att vid en del försök betydande klormängder i den med vatten och utspädd natriumbikarbonatlösning uttvättade och med natriumsulfat torkade reaktionsprodukten icke motsvarades av klorväte i förlaget. Sålunda funnet »additionsklor» i reaktionsprodukten varierade starkt med försöksbetingelserna, men översteg t. o. m. 60 % av substansens totala klorhalt vid ett antal kloreringsförsök, som utfördes i absolut mörker, under kylning med isvatten eller med is och koksalt, med en mer eller mindre omsorgsfullt torkad klorgas samt med en kloreringstid av 13—35 timmar. Under andra försöksförhållanden nedgick halten »additionsklor» betydligt och utgjorde blott några få %, ifall metalliskt järn hade tillfogats som katalysator för reaktionen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> En mera detaljerad skildring av de försök, som utförts för att utröna olika faktorerers inverkan på kloreringen förlopp, skall givas i annat sammanhang.

För att vinna en närmare kännedom om de antagna kloradditionsprodukterna av toluol underkastades vid en del försök den erhållna reaktionsprodukten en destillation med vattenånga, sedan dock först konstaterats, att en dylik destillation kunde försiggå, utan att härvid några nämnvärda klorvätemängder avspjälktes. Vid destillationen med vattenånga uttogos tvenne fraktioner, destillerande med respektive 150 och 500 cm<sup>3</sup> vatten. Oljan från vardera fraktionen och resten i destillationskolven upptogs i eter, varpå eterlösningarna torkades och befriades från eter.

Den med 150 cm<sup>3</sup> vatten destillerande oljan visade sig i huvudsak utgöra en blandning av toluol och olika monoklortoluoler och intresserar därför ej vidare i detta sammanhang. Dock kan förtjäna påpekas, att den totala klormängden i densamma i de flesta fall visade en anmärkningsvärt god överensstämmelse med den mängd substituerat klor, som kunnat beräknas från titreringen av absorptionsvätskan i förlaget, vilken omständighet synes angiva, att de förmodade kloradditionsprodukterna representeras av de med vattenånga svärflyktigare andelarna av reaktionsprodukten.

Sedan ur några klorbestämningar framgått att skillnaden mellan den med 500 cm<sup>3</sup> vatten destillerade och den i destillationskolven kvarblivna oljan var förhållandevis liten, underkastades dessa substanser i en del fall en gemensam destillation i vakuum, varpå de erhållna fraktionerna analyserades. Resultatet av ett antal dylika analyser återgives i efterföljande tabeller, vari till sist ännu anföras beräknade värden för kloradditionsföreningarna C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub> och C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub> samt för en dels substituerad, dels adderad pentaklorid C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>5</sub>:

Försök N:o	Fraktion	Vid C- och H- bestämningen					Vid Cl- bestämningen		
		Utvägd subst. g	Erhållen CO <sub>2</sub> g	Erhållet H <sub>2</sub> O g	Funnet C %	Funnet H %	Utvägd subst. g	Erhållet Ag Cl g	Funnet Cl %
17	130—141° (13 m/m)	0.1168	0.1423	0.0365	33.23	3.50	0.1213	0.3036	61.92
17	—	0.1166	0.1446	0.0381	33.82	3.66	—	—	—
17	141—145° (13 m/m)	0.1100	0.1367	0.0290	33.89	2.95	0.1032	0.2668	63.95
17	—	0.1520	0.1856	0.0350	33.30	2.58	—	—	—
17	145—165° (13 m/m)	0.1644	0.1942	0.0376	32.22	2.56	0.1342	0.3514	64.78
23	135—145° (16 m/m)	—	—	—	—	—	0.1190	0.2916	60.62
23	—	—	—	—	—	—	0.1028	0.2522	60.69
23	145—150° (16 m/m)	0.1180	0.1502	0.0344	34.72 <sup>2)</sup>	3.26 <sup>2)</sup>	0.1126	0.2778	61.03
23	—	—	—	—	—	—	0.1012	0.2510	61.36
23	— <sup>1)</sup>	0.1584	0.1970	0.0454	33.92 <sup>2)</sup>	3.21 <sup>2)</sup>	0.1190	0.3002	62.41
23	— <sup>1)</sup>	—	—	—	—	—	0.1022	0.2594	62.79
23	150—160° (16 m/m)	0.1304	0.1636	0.0362	34.22 <sup>2)</sup>	3.11 <sup>2)</sup>	0.1642	0.4144	62.43
23	—	—	—	—	—	—	0.1258	0.3200	62.93
23	160—165° (16 m/m)	0.1218	0.1484	0.0288	33.23	2.65	0.1076	0.2786	64.05
23	—	—	—	—	—	—	0.1612	0.4174	64.05
29	110—120 (2.5 m/m)	—	—	—	—	—	0.1742	0.4438	63.02
29	120—130 (2.5 m/m)	—	—	—	—	—	0.1190	0.3096	64.36

Försök N:o	Fraktion	Sammansättning				Ur Cl- bestämningen beräknad halt av	
		C %	H %	Cl %	Summa %	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>
17	130—141° (13 m/m)	33.53	3.58	61.92	99.03	86	14
17	141—145° (13 m/m)	33.60	2.77	63.95	100.32	64	36
17	145—165° (13 m/m)	32.22	2.56	64.78	99.56	55	45
23	135—145° (16 m/m)	—	—	60.65	—	100	—
23	145—150° (16 m/m)	34.72 <sup>2)</sup>	3.26 <sup>2)</sup>	61.20	99.18	94	6
23	— <sup>1)</sup>	33.92 <sup>2)</sup>	3.21 <sup>2)</sup>	62.60	99.73	79	21
23	150—160° (16 m/m)	34.22 <sup>2)</sup>	3.11 <sup>2)</sup>	62.68	100.01	78	22
23	160—165° (16 m/m)	33.23	2.65	64.05	99.93	63	37
29	110—120° (2.5 m/m)	—	—	63.02	—	74	26
29	120—130° (2.5 m/m)	—	—	64.36	—	59	41
—	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>	35.91	3.45	60.64	100.0	100	—
—	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>	27.56	2.64	69.80	100.0	—	100
—	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub>	31.30	2.63	66.07	100.0	—	—

De funna analysvärdena, speciellt värdena för vätehalten, tyckas bekräfta det tidigare gjorda antagandet, att man här har att göra med kloradditionsprodukter av toluol. Härvid förefaller det som om substansen skulle utgöra en blandning av en tetraklor- och en hexakloradditionsförening, varvid den

<sup>1)</sup> Samma substans som i föregående analys men löst i bensol, skakad flere dygn med en soda-alkalisk kaliumpermanganat-lösning och igen utvunnen ur bensol-lösningen.

<sup>2)</sup> Analysen utförd i närvaro av HgO, som av *Beilstein och Kuhlberg, A. 150, 286 (1869)* rekommenderas för förbränning av vissa klorrika föreningar. Övriga analyser äro utförda på vanligt sätt med kopparoxid i skeppet och silverspiral i ändan av röret.

förstnämnda synes dominera. Framhållas bör dock, att analyserna ej utesluta förekomsten av en pentaklorförening C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>5</sub>, i vilken en kloratom vore substituerad och de övriga adderade och vilken kunde tänkas uppkomma antingen genom en addition av fyra kloratomer till monoklortoluol eller kanske ännu hellre genom en avspjälkning av klorväte ur hexakloradditionsföreningen.

Ett större antal försök utfördes sedermera i avsikt att ur den föreliggande blandningen framställa fasta enhetliga substanser. Sålunda gjordes försök att oxidera substansen med soda-alkalisk kaliumpermanganat-lösning, varjämte substansen behandlades med överskott brom i tetraklorometan-lösning och med klor. I intet fall erhöles dock några fasta produkter.

En annan serie försök gällde en behandling av de förmodade kloradditionsföreningarna med alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varvid teoretiskt halva klormängden borde avspjäckas i form av klorväte under samtidig bildning av en blandning av kärnsubstituerad diklor- och triklortoluol. Alkalibehandlingens kvantitativa förlopp följdes dels genom en återtitrering av oförbrukat alkali i närvaro av fenolftalein eller metylrött som indikator, dels genom det avspjälkta klorvätets titrering med silvernitratlösning eller utfällning i form av silverklorid. Den sålunda bestämda halten »lätt avspjälkt» klor utgjorde i själva verket i ett flertal fall 47—49 % av den totala klormängden. Härmed hade ett ytterligare stöd vunnits för uppfattningen av den föreliggande oljan som en blandning av olika kloradditionsföreningar av toluol. Att i en del fall %-halten lätt avspjälkt klor var något lägre, kan hava berott på att vid hithörande substansers framställning en viss klorväteavspjälkning ägt rum. En dylik inträffade nämligen mycket lätt vid vakuumdestillationen, ifall denna ej utfördes med tillbörlig försiktighet.

Den med alkali behandlade oljan destillerades med vattenånga, upptogs i eter, torkades, destillerades i vakuum eller vid vanligt tryck och analyserades. Resultatet av ett antal dylika analyser återgives i efterföljande tabell, vari även anföras beräknade värden för diklor- och triklortoluol, vilka, såsom tidigare anförts, böra bildas genom klorväteavspjälkning ur resp. tetraklor- och hexakloradditionsföreningarna av toluol:

Försök N:o	Fraktion	Vid Cl bestämningen			Ur Cl-bestämningen beräknad halt av		Utgångsproduktens		
		Utvägd subst. g	Erhål-len Ag Cl g	Fun-net Cl %	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> %	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> %	Cl-halt %	halt av	
								C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> %	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> %
17	105—125° ( 9 m/m)	0.1226	0.2420	48.83	55	45	64.45	53	47
17	—	0.1137	0.2238	48.69					
23	115—125° (18 m/m)	0.1532	0.3132	50.57	38	62	65.89 <sup>1)</sup>	43	57
23	—	0.1018	0.2076	50.45					
29	95—112° (14 m/m)	0.1424	0.2724	47.32	68	32	63.02	74	26
29	112—126° (14 m/m)	0.1008	0.1978	48.54	57	43			
29	95—120 (13 m/m)	0.1442	0.2818	48.34	58	42	64.36	59	41
29	—	0.1460	0.2862	48.49					
—	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	—	—	44.06	100	—	—	—	—
—	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>	—	—	54.44	—	100	—	—	—

De funna klorvärdena stå i god överensstämmelse med antagandet att de föreliggande oljorna skulle utgöra blandningar av diklor- och triklortoluol. Ett särskilt omnämmande förtjänar även den relativt goda överensstämmelsen mellan oljans halt av diklorid, beräknad från dess klorhalt, och utgångsproduktens på motsvarande sätt beräknade halt av föreningen C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>, trots att vid företagen destillation en förskjutning i sammansättningen givetvis kunnat inträda.

Försök hava till sist ännu blivit utförda i avsikt att genom nitring av den här förmodade blandningen av diklor- och triklortoluol erhålla några fasta nitroklortoluoler. Då den föreliggande oljan under iskylning turbinerades med en blandning av koncentrerad svavelsyra och rykande salpetersyra och reaktionsprodukten uthölls på is, stelnade densamma i själva verket delvis. Den erhållna halvfasta massan befriades från olja och underkastades en fraktionerad kristallisation ur alkohol. Såväl olika kristallfraktioner som den icke kristalliserande oljan, vilken dock först underkastats förnyad nitring, analyserades. Analysresultatet framgår ur efterföljande tabell, vari till jämförelse även upptagits beräknad klor- och kvävehalt i några nitro-derivat av diklor- och triklortoluol:

<sup>1)</sup> Den i detta fall använda utgångsprodukten med 65.89 % klor hade efter destillationen, då den kokade vid 150—160° (16 m/m) och innehöll 62.68 % Cl, ytterligare behandlats med klorgas vid 0°.

Försök N:o	Den analyserade nitro-föreningens smpt	Vid Cl- bestämningen			Vid N- bestämningen				
		Utvägd subst. g	Erhål-len Ag Cl g	Fun-net Cl %	Utvägd subst. g	Temp. °C	Tryck m/m	Erhål-let kväve cm <sup>3</sup>	Funnet kväve %
23	152—156°	0.0786	0.1190	37.45	—	—	—	—	—
29	163—165°	—	—	—	0.0648	17	753	5.9	10.42
29	175—177°	0.1002	0.1542	38.07	—	—	—	—	—
29	150—153°	0.0756	0.1158	37.89	0.1084	14.5	743	9.35	9.85
29	Flytande rest	0.1782	0.2452	34.04	0.1954	14	754	17.2	10.22
—	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	—	—	44.25	—	—	—	—	5.83
—	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	37.27	—	—	—	—	9.82
—	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	28.26	—	—	—	—	11.16
—	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	—	—	23.96	—	—	—	—	14.20

De funna analysvärdena giva vid handen, att bland nitreeringsprodukterna ingick triklordinitrotoluol. De i tabellen anförda smältpunkterna, vilka ej få anses vara definitiva, då de tillgängliga substansmängderna ej tillåto ett tillräckligt antal omkristallisationer för att alldeles konstanta smältpunkter skulle erhållits, giva ej något säkert svar på frågan, vilken eller vilka isomerer av den senast nämnda substansen man här hade att göra med. Dock förefaller det, som om den vid 175—177° smältande, ett flertal gånger omkristalliserade substansen skulle utgöra den symmetriska föreningen 1 - metyl - 2, 4, 6 - triklor - 3, 5 - dinitrobenzol, för vilken *Cohen och Dakin*<sup>1)</sup> anför smältpunkten 178—180°.

Någon nitroförening av diklortoluol lyckades det ej att isolera vid den fraktionerade kristallisationen. Det något lägre klorvärdet i förening med stegringen i kvävehalten i den icke kristalliserande nitreeringsprodukten kan dock tänkas hava berott på, att däri ingick en viss mängd nitroföreningar av diklortoluol.

Att de erhållna nitroprodukterna av allt att döma utgjorde komplicerade blandningar, vari, förutom till sin empiriska sammansättning sannolikt olika kemiska föreningar, även ingingo flere olika isomerer av samma substans, är icke ägnat att förvåna, då det ligger synnerligen nära till hands att antaga, att i den som utgångsprodukt använda flytande blandningen av kloradditionsprodukter av toluol olika isomerer förefunnos.

De här skildrade undersökningarna få tillsvidare uppfattas

<sup>1)</sup> Soc. 81, 1336 (1902).

vara av förberedande natur. Desamma hava dock redan tydligt givit vid handen, att vid på lämpligt sätt bedriven klorering av toluol olika kloradditionsprodukter intaga en dominerande plats bland reaktionsprodukterna. För att kunna vinna en fullt riktig uppfattning om kloreringens förlopp är det under sådana förhållanden nödvändigt att ägna en större uppmärksamhet åt kloradditionsprodukterna, än vad hittills varit fallet. Särskilt tyckes det ligga nära till hands, att söka orsaken till den av många forskare iakttagna samtidiga förekomsten av högre kloreringsprodukter och oförändrad toluol jämte monoklortoluol i reaktionsprodukten mellan klor och toluol i en sekundär klorväteavspjälkning ur primärt bildade kloradditionsföreningar.

Under arbetets fortsättande kommer ytterligare uppmärksamhet att ägnas åt en närmare undersökning av de bildade kloradditionsföreningarna. Därjämte är avsikten att försöka utreda olika faktorerers inverkan på kloreringens förlopp och möjligheten att förskjuta reaktionen i olika riktningar, såsom mot bildning av övervägande kloradditionsföreningar eller olika substituerade klortoluoler. Sist och slutligen komma försöken även att utsträckas till andra bensol-homologer.

De talrika experimentella undersökningar och de rätt krävande analyser, som legat till grund för ovanstående utredningar, hava på ett mycket förtjänstfullt sätt blivit utförda av diplomingeniören *Uno Sahlberg* och stud. *Ossian Jansson*.

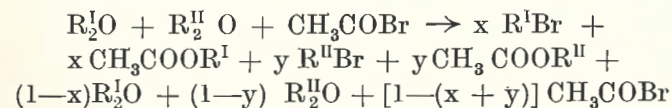
Åbo Akademis institut för kemisk teknologi, Åbo i april 1928.

## Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet II.

Av

*Ragnar Lydén.*

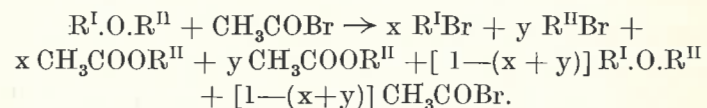
Föreliggande undersökning utgör en fortsättning av de av förf. tidigare publicerade försöken rörande eterblandningars spjälkningsreaktioner genom inverkan av acetylbromid.<sup>1)</sup> Ur dessa framgick, att man i vissa fall med tillhjälp av den i citerade uppsats anförda metoden, nämligen genom upphettning av en blandning av tvenne etrar med acetylbromid i slutetrör, varvid de reagerande substansernas kvantiteter stodo i molförhållandet 1 : 1 : 1, genom analytisk bestämning av de vid spjälkningsreaktionen bildade reaktionsprodukterna, kunde beräkna de relativa talvärden, som angiva olika kolväteradikalers bindningsenergi med etersyret. Samtidigt kunde även en kvantitativ jämförelse mellan olika etrars reaktionsförmåga anställas. Undersökningsmetoden grundar sig på det sakförhållande, att angreppspunkten i etermolekylen utgöres av bindningen mellan kolväteradikalerna och etersyret. Vid spjälkningen brytes denna bindning och föreligger alltså en blandning av tvenne enkla etrar och acetylbromid, angiver den kvantitativa fördelningen av kolväteradikalerna enligt den allmänna reaktionslikheten, där  $R^I$  och  $R^{II}$  beteckna tvenne olika kolväteradikaler,



reaktiviteten hos de använda blandningskomponenterna. Den kolväteradikal som i större molär kvantitet bildar bromsubsti-

R. Lydén: Undersökningar över kolväteradikalernas syreaffinitet I; Finska kemistsamfundets meddelanden, 1926, N:o 1—2, sid. 19—36.

tuerat kolväte och vars bindning med etersyret följaktligen lättare brytes, är svagare bunden vid syre än den andra eterkomponentens kolväteradikal, vilken i mindre molär mängd bildar bromsubstituerat kolväte. Tänker man sig de båda enkla eterkomponenterna ersatta av en blandad eter, vilken innehåller de båda radikalerna R<sup>I</sup> och R<sup>II</sup>, har man nedanstående allmänna spjälkningslikhet:



Även ur ovananförda spjälkningslikhets kvantitativa förlopp kan den relativa bindningsenergin mellan kolväteradikalerna och etersyret beräknas. Detta fall är dock ej identiskt med det föregående. Ur de tidigare utförda undersökningarna har nämligen framgått, att en och samma kolväteradikal kan förete ett olikartat förhållande, beroende på huruvida densamma bildar en enkel eter eller ingår i en blandad sådan. Ett dylikt förhållande kan ju redan a priori förutsättas, ty det är känt att olika kolväteradikalers affinitetsanspråk beträffande etersyret är olika och härav följer att den energi, varmed kolväteradikalen i en enkel eter är bunden vid etersyret måste antaga ett annat värde genom det inflytande en vid samma syreatom bunden kolväteradikal med avvikande kemisk natur och sammansättning utövar på etersyret.

En omständighet, som i detta avseende är ägnad att väcka intresse är de i eterblandningen ingående komponenternas ömsesidiga inflytande på spjälkningsförloppet. För att förtydliga det sagda, må här de resultat, som framgått ur de tidigare utförda undersökningarna, nämligen det kvantitativa förloppet av spjälkningsreaktionen i systemen:

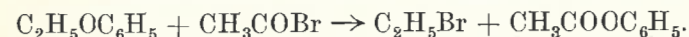
- 1:0 etyleter-isoamyleter-acetylbromid
- 2:0 etyleter-fenetol-acetylbromid
- 3:0 isoamyleter-fenetol-acetylbromid

i korthet relateras. Molförhållandet mellan de reagerande substansernas mängder utgjorde i de tre undersökta fallen 1:1:1.

Den första kombinationen företedde ett spjälkningsförlopp,

som gav vid handen, att mot 1 mol spjälkt etyleter svarade 0.45 moler spjälkt isoamyleter och förhåller sig sålunda etylgruppens bindningsenergi med etersyret till isoamylgruppens bindningsenergi såsom 1 : 2,2.

Resultatet av ett försök, anställt med de andra kombinationen, visade, att etyleter och fenetol spjälktes i molära mängder. Detta förhållande skulle tyda på, att etylgruppens bindningsenergi med etersyret vore av samma storlek i de båda fallen och etylgruppens bindningsenergi med syre i fenetol följaktligen oberoende av det inflytande fenylgruppen utövar på etersyret. Härvid bör observeras att fenylgruppens bindning med etersyret förblir intakt, i det att fenetol av acetylbromid uppspjälkes uteslutande enligt likheten



På grundvalen av de tvänne ovan relaterade fallen vore att vänta, att spjälkningsförloppet hos den tredje kombinationen, vad komponenternas reaktivitet och de i komponenterna ingående kolväteradikalernas bindningsenergi med etersyre beträffar, skulle lämna ett resultat, motsvarande det i den första kombinationen. Emellertid iaktogs härvid ett lika egendomligt som intressant förhållande, i det att huvudsakligen isoamyletern uppspjälktes, varemot endast en ringa kvantitet fenetol undergått spjälkning. Ur analysresultaten framgick, att mot 1 mol uppspjälkt fenetol svarade 10.6 moler uppspjälkt isoamyleter. Denna oväntade avvikelse föreföll rätt egendomlig och svårtydd. Emellertid framgår ur detta sistnämnda försök i likhet med vad förhållandet är med ett antal av de i föreliggande uppsats skildrade försöken, att de i reaktionssystemet ingående eterkomponenterna på varandra utöva ett ömsesidigt inflytande, vilket kan framträda i form av en utpräglad nedsatt reaktionsförmåga hos den ena av komponenterna.

1:0) Ett inflytande i antydd riktning synes framträda synnerligen starkt i de fall, då reaktionssystemet innehåller en enkelalifatisk eter och en aromatisk-alifatisk eter, vars alkylgrupp ej är identisk med den i systemet ingående enkla alifatiska eterns alkyl.

2:0) Innehåller det reagerande systemet en enkel alifatisk eter och en aromatisk-alifatisk eter i sådan kombination, att alkylgruppen i den aromatisk-alifatiska etern är identisk med alkyl-

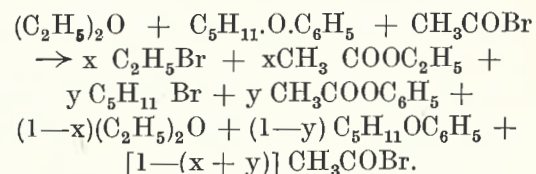
gruppen i den enkla alifatiska etern kan någon dylik i högre grad nedsatt reaktionsförmåga hos den ena komponenten icke iakttagas och i ett fall (systemet etyleter-fenetol-acetylbromid) framträder densamma alls icke. I samma mån kolhalten hos den i eterkomponenterna ingående alkylen ökas, kan en stegvis avtagande reaktivitet hos den aromatisk-alifatiska eterkomponenten iakttagas.

3:o) Utgöras systemets komponenter av en blandad alifatisk eter och en aromatisk-alifatisk eter i sådan kombination att vardera etern innehåller en identisk alkylgrupp, antager reaktiviteten för den aromatisk alifatiska etern ett värde som ligger mellan de värden, vilka iakttagits i fallen 1 och 2.

### Experimentella resultat.

#### 1. Etyleter-isoamylfenyleter-acetylbromid.

För försöket avvägdes 10.0 gr etyleter, 22.3 gr isoamylfenyleter och 16.7 gr acetylbromid (molförhållande 1 : 1 : 1), vilka substanser upphettades i tillsmält rör i bombugn under 10 timmars tid till en temperatur av 175°. I detta reaktionssystem försiggår följande omsättning:



Reaktionsprodukterna utgöras alltså av etylbromid (kp. 38°) och etylacetat (kp. 77°) i ekvimolekylära mängder, vilka uppkomma genom spjälkning av etyleter samt av isoamylbromid (kp. 118°) och fenylacetat (kp. 193°) likaledes i molära kvantiteter, uppkomma genom spjälkning av isoamylfenyleter. Med beaktande av denna omständighet uppdelades reaktionsmassan vid destillation i följande fraktioner:

I	→ 80°	20.92 gr
II	80° — 150°	4.13 »
III	150° — 220°	18.55 »
		43.60 gr

Destillationsförlusten utgjorde 5.4 gr.

För att undvika förlust av etylbromid avkyldes det för upp-tagande av fraktion I använda förlaget med nyss beredd ammoniumnitratlösning.

Emedan enligt ovananförda likhet koefficienterna  $x$  och  $y$  bestämma reaktionens kvantitativa förlopp undersöktes fraktion I endast med avseende å dess halt av oförändrad acetylbromid och etylbromid samt fraktion II med avseende å halten av oförändrad acetylbromid och isoamylbromid.

Acetylbromid bestämdes sålunda, att en avvägd kvantitet av fraktionen behandlades med vatten varefter de vid denna förening hydrolytiska spjälkning bildade syrorna, bromväte och ättiksyra, titrerades med alkali, varvid fenoltalein användes som indikator.

Halten av bromsubstituerat kolväte bestämdes enligt Carius, varvid den kvantitet silverbromid, som härrörde ur acetylbromid togs i betraktande vid beräkandet av analysresultatet.

#### Analys av fraktionerna I och II.

a) Bestämning av oförändrad acetylbromid.

Fraktion I. 0.654 gr av fraktionen, behandlad med vatten erfordrade för neutralisation 0.95 cm<sup>3</sup> 0.2590-n kaliumhydroxid-lösning, motsvarande 0.0151 gr acetylbromid, varav fraktionen således innehöll 2.31 %.

Fraktion II. 0.4192 gr av fraktionen, behandlad med vatten erfordrade för neutralisation 3.05 cm<sup>3</sup> 0.2590-n kaliumhydroxid-lösning, som motsvarar 0.0486 gr acetylbromid, av vilken förening fraktionen följaktligen innehöll 11.58 %.

b) Bestämning av halogen enl. Carius.

Fraktion I. Ur 0.1461 gr av fraktionen erhöles 0.1609 gr silverbromid. Av denna mängd härrör 0.0052 gr ur i fraktionen befintlig acetylbromid. Återstoden, 0.1557 gr motsvarar 0.0904 gr etylbromid, vars mängd i fraktionen uppgår till 61.89 %.

Fraktion II. 0.1296 gr av fraktionen gav 0.0309 gr silverbromid, varav 0.023 gr härrör ur i fraktionen förefintlig acetylbromid. Återstoden 0.0079 gr beräknad med avseende å isoamylbromid motsvarar 0.0064 gr av denna förening, varav fraktionen således innehöll 4.90 %.

Beräknas på grundvalen av ovanstående analysresultat totalkvantiteterna etylbromid och isoamylbromid, vilka vid eterblandningens spjälkning uppkommit, erhålles följande värden:

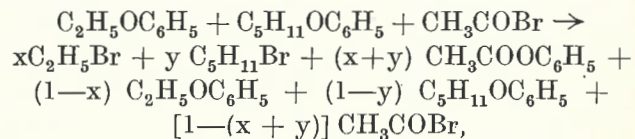
fraktion I innehåller 12.947 gr C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br  
 » II » 0.202 » C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br

Härur framgår att av de båda reaktionskomponenterna huvudsakligen etyleter deltagit i reaktionen och undergått spjälkning medan endast en ytterst obetydlig kvantitet isoamylfenyleter angripits av acetylbromid. För den molära reaktiviteten hos de båda eterkomponenterna i denna kombination beräknas förhållandet 1 : 0.0113, d. v. s. medan 1 mol etyleter deltagit i reaktionen hava endast 0.0113 moler isoamylfenyleter uppspjälkts. Det experimentella resultatet av ovanskildrade försök lämnar ett stöd för den tidigare anförda satsen rörande den nedsatta reaktionsförmågan för en aromatisk-alifatisk eter genom inflytande av en enkel alifatisk eter vars alkyl ej är identisk med den förstnämnda eters alkylradikal.

## 2. Fenetol-isoamylfenyleter-acetylbromid.

För att utröna den relativa reaktiviteten hos tvenne aromatiska alifatiska etrar, vilkas alkylgrupper ej äro identiska, men vilka innehålla samma aromatiska radikal, upphettades en blandning, bestående av 12.5 gr fenetol, 17 gr isoamylfenyleter och 12.75 gr acetylbromid (molförhållande 1 : 1 : 1) i slutet rör i bombugn till 150° under 18 timmars tid.

Enär enligt reaktionslikheten:



de vid spjälkningen bildade kvantiteterna etylbromid (kp. 38°) och isoamylbromid (kp. 118°) giva en fullständig bild av reaktionens kvantitativa förlopp uppdelades reaktionsmassan vid destillation i följande fraktioner:

I	→ 80°	6.90 gr
II	80°—150°	5.05 »
III	150°—220°	22.90 »
		34.85 gr

Destillationsförlusten utgjorde 7.40 gr substans, som kvarblev i kolven och utgjordes av oförändrad isoamylfenyleter (kp. 219°—220°). För att undvika förlust av etylbromid, avkyldes även i detta fall förlaget för fraktion I med nyss beredd ammoniumnitratlösning.

Av de erhållna fraktionerna analyserades endast de tvenne första med avseende å oförändrad acetylbromid och alkylbromider, av vilka fraktion I antogs innehålla vid reaktionen bildad etylbromid samt fraktion II isoamylbromid.

### Analys av fraktionerna I och II.

#### a) Bestämning av oförändrad acetylbromid.

*Fraktion I.* 0.2564 gr av fraktionen, behandlad med vatten erfordrade för neutralisation 0.15 cm<sup>3</sup> 0.2597-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0024 gr acetylbromid, varav fraktionen följaktligen innehöll 0.94 %.

*Fraktion II.* 0.328 gr substans behandlad med vatten neutraliserades av 3.3 cm<sup>3</sup> 0.2597-n kaliumhydroxidlösning, som motsvarar 0.0527 gr acetylbromid. Härur beräknas fraktionens halt av nämnda förening till 16.06 %.

#### b) Bestämning av halogen enl. Carius.

*Fraktion I.* Ur 0.2117 gr substans erhöles 0.3543 gr silverbromid. Av denna kvantitet härrörde 0.0031 gr ur i fraktionen befintlig acetylbromid. Återstoden 0.3512 gr silverbromid beräknad med avseende å etylbromid motsvarar 0.2039 gr av nämnda förening, vilken således till en mängd av 96.32 % ingick i fraktionen.

*Fraktion II.* 0.135 gr av fraktionen gav vid analys 0.1356 gr silverbromid. För fraktionens halt av acetylbromid avdrages 0.0333 gr och återstoden, 0.1023 gr silverbromid beräknad med avseende å isoamylbromid motsvarar 0.0823 gr av denna för-

ening. Fraktionens halt av isoamylbromid utgör följaktligen 60,70 %.

Beräknas med stöd av ovanrelaterade analytiska data de totala kvantiteterna etylbromid och isoamylbromid, som vid spjälkningsförloppet uppkommit, erhållas följande värden:

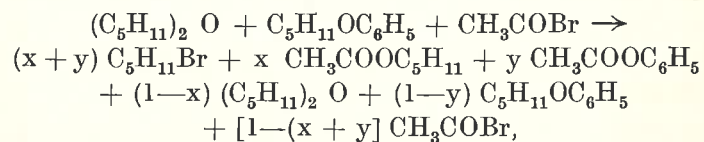
Etylbromid	(fraktion I)	6.606 gr
Isoamylbromid	( » II)	3.065 »

Ur dessa värden beräknas att den molära reaktiviteten hos fenetol förhåller sig till den molära reaktiviteten hos isoamylfenyleter som 1 : 0.335. Etyl- och isoamylgruppens bindningsenergi vid etersyret beräknas härur förhålla sig såsom talen 1 : 2.98 då etylgruppens bindningsenergi tagas som enhet. Detta förhållande är av samma storleksordning som det tidigare experimentellt erhållna värdet 1 : 2.2. Avvikelsen visar dock att försöksbetingelserna vid jämförelse av aromatisk-alifatiska etrars alkylgrupper är olika det förhållande, som iaktages vid komparation av alkylgruppernas bindningsenergi vid etersyret i enkla alifatiska etrar.

Försöksresultatet visar, att de i ovanskildrade försök använda eterkomponenterna icke utöva ett sådant inflytande på varandra att reaktiviteten för någondera skulle minskas och en dylik effekt kan ju knappast ens förutses då komponenterna såsom i detta fall, äro av samma natur, i det att vardera innehålla samma aromatiska kolväteradikal och till samma homologa serie hörande alifatiska kolväteradikaler.

### 3. Isoamyleter-isoamylfenyleter-acetylbromid.

17.0 gr isoamyleter, 17.7 gr isoamylfenyleter och 13.25 gr acetylbromid (molförhållande 1 : 1 : 1) upphettades i slutet rör i bombugn till 175° i 8 timmars tid. Enligt reaktionslikheten:



utgöras de vid spjälkningen möjliga reaktionsprodukterna av isoamylbromid (kp. 118°), vilken förening bildas ur såväl

isoamyleter som isoamylfenyleter, av isoamylacetat (kp. 138°) ur isoamyleter samt av fenylacetat (kp. 193°) ur isoamylfenyleter. Med beaktande av ovan angivna substansers kokpunkter uppdelades reaktionsmassan vid destillation i fraktionerna

I	→ 160°	27.15 gr
II	160°—220°	15.45 »
		42.60 gr
Destillationsförlust		5.35 »

Den första fraktionen bör följaktligen innehålla såväl isoamylbromid som isoamylacetat i de kvantiteter nämnda föreningar bildats. För bedömandet av det kvantitativa reaktionsförloppet är endast en undersökning av fraktion I med avseende å oförändrad acetylbromid, isoamylbromid och isoamylacetat erforderlig, emedan genom spjälkning av isoamyleter isoamylbromid och isoamylacetat uppkomma i ekvimolekylära mängder. Den kvantitet isoamylbromid som överskjuter den mot den funna mängden isoamylacetat svarande molära mängden, härrör ur uppspjälkt isoamylfenyleter.

#### *Analys av fraktion I.*

##### *a) Bestämning av oförändrad acetylbromid.*

0.403 gr av fraktionen försatt med vatten erfordrade för neutralisation 1.85 cm<sup>3</sup> 0.2590-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0295 gr acetylbromid, av vilken förening fraktionen följaktligen innehåller 7.30 %.

##### *b) Bestämning av halogen enl. Carius.*

0.1181 gr av fraktionen gav vid analys 0.0831 gr silverbromid, av vilken kvantitet 0.0131 gr beräknas motsvara fraktionens halt av oförändrad acetylbromid. Återstoden, 0.070 gr silverbromid beräknas motsvara 0.0563 gr isoamylbromid, vars halt i fraktionen således uppgår till 47.67 %.

##### *c) Förtvålning.*

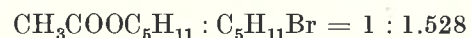
0.3601 gr av fraktionen förbrukade vid förtvålning 8.77 cm<sup>3</sup> 0.2590-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varav 1.40 cm<sup>3</sup>

beräknas åtgå till neutralisation av acetyl bromid och 4.50 cm<sup>3</sup> till förtvålning av i fraktionen förefintlig isoamylbromid. Återstoden, 2.87 cm<sup>3</sup>, beräknad med avseende å isoamylacetat, motsvarar 0.0967 gr av denna ester, vars halt i fraktionen följaktligen utgör 26.86 %.

Ur ovanstående analytiska data beräknas att fraktion I innehöll följande totalmängder isoamylbromid och isoamylacetat:

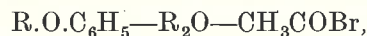
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br	12.940 gr
CH <sub>3</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	7.293 »

Tages isoamylacetatets kvantitet som enhet, erhålles molförhållandet:



Som tidigare framhållits, uppkomma vid spjälkning av isoamyleter isoamylbromid och isoamylacetat i molära kvantiteter. Ur det beräknade molförhållandet mellan nämnda substanser framgår att mot 1 mol uppspjälkt isoamyleter svarar i förevarande fall 0.528 moler uppspjälkt isoamylfenyleter. Isoamylgruppens bindningsenergi med etersyret i isoamyleter förhåller sig till isoamylgruppens bindningsenergi med etersyret i isoamylfenyleter som 1 : 1.90.

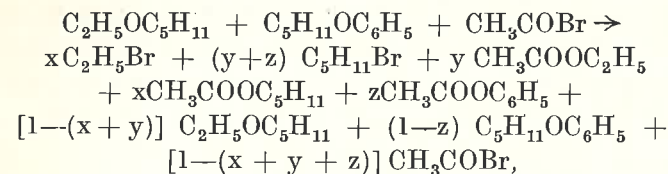
Ur försöket framgår att reaktiviteten hos isoamylfenyleter är mindre än hos isoamyleter. Jämföres detta resultat med det i förfs. tidigare uppsats relaterade försöket beträffande reaktionssystemet etyleter-fenetol-acetyl bromid, synes reaktiviteten stegvis avtaga för den aromatisk-alifatiska eterkomponenten i kombinationen:



i vilken R betecknar identiska alkylgrupper, i samma mån alkylens kolhalt ökas. Detta påstående bekräftas av de i föreliggande uppsats skildrade försöken rörande reaktionsförloppet i systemen n-propyleter-n-propylfenyleter-acetyl bromid och n-butyleter-n-butylfenyleter-acetyl bromid.

#### 4. Etylisoamyleter-isoamylfenyleter-acetyl bromid.

13.1 gr etylisoamyleter, 18.5 gr fenylisoamyleter och 13.85 gr acetyl bromid upphettades i slutet rör i bombugn till 175° i 8 timmars tid. Enligt reaktionslikheten:



utgöras de möjliga reaktionsprodukterna av etylbromid och etylacetat, bildade genom uppspjälkning av etylisoamyleter, isoamylacetat, bildat likaledes genom uppspjälkning av etylisoamyleter, isoamylbromid, som härrör ur såväl etylisoamyleter som isoamylfenyleter samt fenylacetat som uppkommit genom uppspjälkning av isoamylfenyleter. Vid destillation uppdelades reaktionsprodukten i följande fraktioner:

I	→ 100°	9.89 gr
II	100°—160°	15.58 »
III	160°—220°	16.43 »
		41.90 gr
	Destillationsförlust	3.55 gr

Fraktionerna analyserades med avseende å oförändrad acetyl bromid, bromsubstituerat kolväte och estrar, varvid utgicks från antagandet att fraktion I innehåller etylbromid (kp. 38°) och etylacetat (kp. 77°), fraktion II isoamylbromid (kp. 118°) och isoamylacetat (kp. 139°) samt fraktion III fenylacetat (kp. 193°).

#### *Analys av fraktionerna.*

##### a) Bestämning av oförändrad acetyl bromid.

*Fraktion I.* 0.6267 gr av fraktionen, försatt med vatten, erfordrade för neutralisation 1.55 cm<sup>3</sup> 0.2578-n kaliumhydroxid-lösning, som motsvaar 0.0246 gr acetyl bromid, varav fraktionen alltså innehöll 3.92 %.

*Fraktion II.* 0.5403 gr av fraktionen, behandlad med vatten, neutraliserades av 2.55 cm<sup>2</sup> 0.2578-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0404 gr acetyl bromid, av vilken förening fraktionen således innehöll 7.48 %.

*Fraktion III.* 0.7455 gr substans, försatt med vatten och fenoltaleinlösning rödfärgades omedelbart vid tillsats av en droppe 0.2578-n kaliumhydroxidlösning varur framgår att fraktionen var fri från oförändrad acetyl bromid.

b) *Bestämning av halogen enl. Carius.*

*Fraktion I.* 0.1732 gr av fraktionen gav vid analys 0.2204 gr silverbromid. Av denna kvantitet silverbromid beräknas 0.0104 gr motsvara fraktionens halt av oförändrad acetyl bromid, medan återstoden 0.210 gr, beräknad med avseende å etyl bromid, motsvarar 0.1219 gr av denna förening. Fraktionens halt av etyl bromid utgör således 70.38 %.

*Fraktion II.* Ur 0.1941 gr substans erhöles 0.1101 gr silverbromid, varav 0.0222 gr härrör ur i fraktionen förefintlig oförändrad acetyl bromid. Återstoden, 0.0879 gr beräknad med avseende å isoamyl bromid motsvarar 0.0707 gr av denna förening, vars halt i fraktionen alltså uppgår till 36.42 %.

*Fraktion II.* Fraktionen visade sig vid såväl kvalitativ som kvantitativ prövning vara halogenfri.

c) *Förtvålning.*

*Fraktion I.* 0.4189 gr av fraktionen erfordrade vid förtvålning 14.9 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Av denna volym beräknas i fraktionen förefintlig oförändrad acetyl bromid förbruka 1.03 cm<sup>3</sup> och till förtvålning av etyl bromid beräknas åtgå 10.49 cm<sup>3</sup>. Återstoden, 3.38 cm<sup>3</sup> beräknas motsvara 0.0768 gr etylacetat, vilken mängd utgör 18.10 % av fraktionens totalkvantitet.

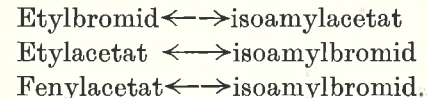
*Fraktion II.* 0.4382 gr substans förbrukade vid förtvålning 12.8 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varav till neutralisation av oförändrad acetyl bromid beräknas åtgå 2.07 cm<sup>3</sup> samt till förtvålning av isoamyl bromid 4.10 cm<sup>3</sup>. Återstoden, 6.63 cm<sup>3</sup> beräknas motsvara 0.2224 gr isoamylacetat. Halten av sistnämnda förening i fraktionen uppgår således till 50.75 %.

*Fraktion III.* 1.4205 gr fraktionen förtvålades av 4.45 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Emedan fraktionen var fri ifrån oförändrad acetyl bromid och övriga halogenhaltiga substanser, förbrukas den använda volymen alkali av i fraktionen förefintligt fenylacetat, vars kvantitet i den avvägda substansmängden beräknas till 0.1562 gr. Fraktionens totalhalt fenylacetat utgör alltså 11.00 %.

Ur ovan anförda analytiska data beräknas fraktionerna innehålla nedanstående kvantiteter av reaktionsprodukterna:

Fraktion I:	{	Etylbromid	6.960 gr
		Etylacetat	1.790 »
Fraktion II:	{	Isoamylbromid	5.674 »
		Isoamylacetat	7.907 »
Fraktion III:		Fenylacetat	1.807 »

Enligt tidigare anförda reaktionslikhet utgöres de i ekvimolekylära kvantiteter korresponderande reaktionsprodukterna av:



På grund härav kunna de analytiskt erhållna värdena jämföras med ett teoretiskt beräknat värde för den korresponderande reaktionsprodukten. Dessa värden framgå ur nedan anförda uppställning:

<i>Funnet:</i>		<i>Teor. beräknat:</i>
6.960 gr	etyl bromid	$\longleftrightarrow$ 8.307 gr isoamylacetat
1.790 »	etylacetat	$\longleftrightarrow$ 3.068 » isoamylbromid
1.807 »	fenylacetat	$\longleftrightarrow$ 2.005 » isoamylbromid

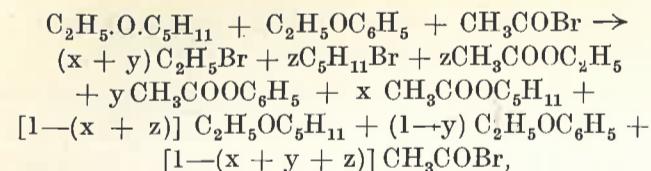
Denna kalkyl kan naturligtvis även göras i motsatt riktning, men endast beträffande de korresponderande produkterna etyl bromid och amylacetat, emedan den totala mängden isoamyl bromid leder sitt ursprung ur såväl etylisoamyleter som isoamylfenyleter, och sålunda delvis korresponderar etylacetat och delvis fenylacetat. Ur ovanstående kalkyl framgår, att de

teoretiskt beräknade värdena för de korresponderande reaktionsprodukterna i någon mån avvika ifrån de analytiskt funna. Mot det experimentellt funna värdet, 7.907 gr, för isoamylacetat svarar det theoretiskt beräknade, 8.307 gr (avvikelse—4.8 %) samt mot den experimentellt funna mängden isoamylbromid, 5,674 gr, svarar det theoretiskt beräknade värdet  $3.068 + 2.005 = 5.073$  gr (avvikelse + 11.8 %). I betraktande till de svårigheter, reaktionsprodukternas isolering från varandra erbjuder, i det att denna medels enkel destillation måste genomföras, bör resultatet betraktas som tillfredsställande.

Försöket visar, att de båda eterkomponenterna deltagit i reaktionen, isoamylfenyleter dock i underordnad mängd. Den kvantitet etylisoamyleter, som deltagit i reaktionen, kan beräknas på grundvalen av de experimentellt funna mängderna etylbromid och etylacetat. Genomföres denna räkneoperation, framgår att sammanlagt 9.77 gr etylisoamyleter omsatts med acetylbromid. Den mängd isoamylfenyleter, som trätt i reaktion med acetylbromid, kan beräknas på grundvalen av den analytiskt funna mängden fenylacetat samt den kvantitet isoamylbromid som resterar då den experimentellt bestämda totalmängden av nämnda förening minskas med den mot 1.79 gr etylacetat ekvimolekylära mängden isoamylbromid. I det förstnämnda fallet utgör det beräknade värdet 2.179 gr, i det senare 2.832 gr isoamylfenyleter. Jämföres reaktiviteten för de båda komponenterna på grund av anförda numeriska värden, beräknas att mot 1 mol uppspjälkt etylisoamyleter svarar 0.158 resp. 0.205 moler uppspjälkt isoamylfenyleter. Om också de erhållna resultaten ej förete den önskvärda överensstämmelsen, framgår likväl ur försöket, vid jämförelse med spjälkningsresultatet för systemet dietyleter-isoamylfenyleter-acetylbromid, att reaktiviteten för isoamylfenyleter betydligt ökas då i stället för dietyleter etylisoamyleter ingår som komponent i det reagerande systemet.

### 5. Etylisoamyleter-fenetol-acetylbromid.

En blandning, bestående av 14.1 gr etylisoamyleter, 14.9 gr fenetol och 15 gr acetylbromid upphettades i slutet rör i bombugn till 175° under 20 timmars tid. I detta system inträffar spjälkningen enligt likheten:



följaktligen under bildning av etylbromid ur de båda eterkomponenterna, etylacetat, isoamylbromid och isoamylacetat genom spjälkning av etylisoamyleter samt fenylacetat ur fenetol. För att åstadkomma en så fullständig isolering av reaktionsprodukterna som möjligt, uppdelades reaktionsmassan vid destillation i följande fraktioner:

I	→100°	11.23 gr
II	100°—160°	17.95 »
III	160°—185°	11.10 »
		40.28 gr
	Destillationsförlust	3.72 gr

I destillationsförlusten, som utgjorde den i kolven kvarblivna substansen, ingick synbarligen största delen av den kvantitet fenylacetat, som vid spjälkningen bildats, men denna förening, vars kokpunkt överstiger såväl utgångsämnenas som de övriga reaktionsprodukternas kokpunkter, kunde ej genom destillation utvinnas emedan ett försök i denna riktning skulle lett till överhettning och sönderdelning av densamma. Ett utrönande av den bildade kvantiteten fenylacetat är ej heller nödvändigt för bedömandet av det kvantitativa reaktionsförloppet. Av de erhållna fraktionerna analyserades endast de tvenne första med avseende å oförändrad acetylbromid, halogensubstituerat kolväte och estrar, varvid fraktion I utom oförändrad acetylbromid antogs innehålla etylbromid och etylacetat samt fraktion II, utom resterande acetylbromid, isoamylbromid och isoamylacetat.

*Analys av fraktionerna I och II.*

a) *Bestämning av oförändrad acetylbromid.*

*Fraktion I.* 1.2372 gr av fraktionen, försatt med vatten erfordrade för neutralisation 2.1 cm<sup>3</sup> 0.2578-n kaliumhydroxid-

lösning. Denna volym motsvarar 0.0333 gr acetylbromid varav fraktionen alltså innehöll 2.69 %.

*Fraktion II.* 0.7701 gr av fraktionen, försatt med vatten neutraliserades av 3.6 cm<sup>3</sup> 0.2578-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0571 gr acetylbromid, av vilken förening fraktionen alltså innehöll 7.41 %.

b) *Bestämning av halogen enl. Carius.*

*Fraktion I.* 0.1601 gr av fraktionen gav vid analys 0.2162 gr silverbromid. Den i fraktionen ingående kvantiteten acetylbromid beräknas motsvara 0.0066 gr silverbromid och återstoden 0.2096 gr, beräknad med avseende å etylbromid giver 0.1216 gr av nämnda förening, vars halt i fraktionen således utgör 75.95 %.

*Fraktion II.* 0.1178 gr av fraktionen gav vid analys 0.0539 gr silverbromid, varav 0.0106 gr härrör ur i fraktionen förefintlig acetylbromid. Återstoden, 0.0433 gr silverbromid, beräknas motsvara 0.0348 gr isoamylbromid, vars halt i fraktionen utgör 29.54 %.

c) *Förtvålning.*

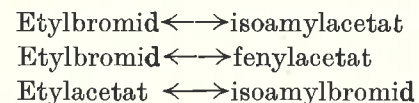
*Fraktion I.* 0.5042 gr substans erfordrade för förtvålning 18.9 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varav fraktionens halt av acetylbromid beräknas förbruka 0.86 cm<sup>3</sup> samt etylbromid 13.63 cm<sup>3</sup>. Den resterande volymen 4.41 cm<sup>3</sup> kaliumhydroxidlösning motsvarar 0.1002 gr etylacetat, vars halt i fraktionen utgör 19.87 %.

*Fraktion II.* 0.6064 gr av fraktionen förtvålades av 12.9 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Till neutralisation av acetylbromid beräknas åtgå 2.83 cm<sup>3</sup> och till förtvålning av isoamylbromid 4.60 cm<sup>3</sup>. Återstoden, 5.47 cm<sup>3</sup>, motsvarar 0.1835 gr isoamylacetat och utgör följaktligen halten av nämnda förening i fraktionen 30.26 %.

De tvenne första fraktionernas sammansättning med avseende å i dessa ingående reaktionsprodukter framgår ur nedanstående, på grundvalen av anförda analytiska resultat gjorda uppställning:

Fraktion I	{	Etylbromid	8.429 gr
		Etylacetat	2.231 »
Fraktion II	{	Isoamylbromid	5.303 »
		Isoamylacetat	5.432 »

Enligt den tidigare anförda reaktionslikheten böra de vid spjälkningsförloppet bildade reaktionsprodukterna uppkomma i ekvimolekylära kvantiteter enligt följande sammanställning:



Ur etylisoamyleter bildas etylbromid och isoamylacetat i molära mängder. Då totalkvantiteten etylbromid minskas med den mot den funna mängden isoamylacetat svarande ekvimolekylära kvantiteten etylbromid utgöres återstoden av den etylbromidkvantitet, som bildats genom spjälkning av fenetol.

I fraktion II utgör den totala mängden isoamylacetat 5.432 gr. Denna kvantitet beräknas motsvara 4.551 gr etylbromid. Då etylbromidens totalkvantitet utgör 8.429 gr härrör alltså 3.878 gr av denna förening ur fenetol. Det molära förhållandet mellan nämnda mängder etylbromid beräknas utgöra 1 : 0.852, vilket även anger förhållandet mellan reaktiviteterna hos systemets komponenter, etylisoamyleter och fenetol.

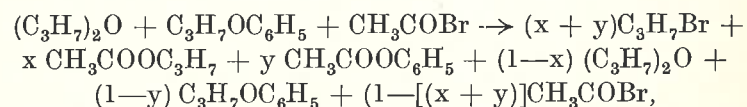
Försöksresultatet giver vid handen, att reaktiviteten hos fenetol är mindre i systemet etylisoamyleter-fenetol-acetylbromid än i systemet etyleter-fenetol-acetylbromid, vilket inflytande synes åstadkommas genom närvaro av isoamylgrupp i den alifatiska eterkomponenten.

**Tabellarisk översikt över de undersökta eterkomponenternas relativa reaktivitet i olika kombinationer:**

Eterkomponenter		Molär reaktivitet
I	II	I: II
Dietyleter	— diisoamyleter <sup>1)</sup>	1 : 0.456
Dietyleter	— fenetol <sup>2)</sup>	1 : 1
Diisoamyleter	— fenetol <sup>3)</sup>	1 : 0.094
Dietyleter	— isoamylfenyleter	1 : 0.011
Fenetol	— isoamylfenyleter	1 : 0.335
Diisoamyleter	— isoamylfenyleter	1 : 0.528
Etylisoamyleter	— isoamylfenyleter	1 : 0.182 <sup>4)</sup>
Etylisoamyleter	— fenetol	1 : 0.852

**6. n-Propyleter-n-propylfenyleter-acetylbromid.**

En blandning bestående av 11.6 gr n-propyleter, 15.5 gr n-propylfenyleter och 14.0 gr acetylbromid upphettades i slutet rör i bombugn till 175° under 8 timmars tid. Enligt reaktionslikheten:



utgöras spjälkningsprodukterna av n-propylbromid, n-propylacetat och fenylacetat. Vid destillation uppdelades reaktionsprodukten i följande fraktioner:

I → 125° 24.0 gr  
 II 125°—193° 14.5 »

Destillationsförlusten, som utgjordes av den i destillationskolven kvarblivna substansen vägde 2.6 gr och bestod sannolikt huvudsakligen av fenylacetat.

<sup>1)</sup> loc. cit. sid. 26.  
<sup>2)</sup> » » » 32—33.  
<sup>3)</sup> » » » 35.

<sup>4)</sup> Medeltal av tvänne experimentellt erhållna värden.

Av de erhållna fraktionerna analyserades endast den första med avseende å oförändrad acetylbromid, n-propylbromid (kp 71°), och n-propylacetat (kp 101.6°).

*Analys av fraktion I.*

a) *Bestämning av oförändrad acetylbromid.*

0.4513 gr av fraktionen, behandlad med vatten erfordrade för neutralisation 1.85 cm<sup>3</sup> 0.2578-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0293 gr acetylbromid, av vilken förening fraktionen följaktligen innehöll 6.50 %.

b) *Bestämning av halogen enl. Carius.*

0.1681 gr substans gav vid analys 0.1438 gr silverbromid, varav 0.0167 gr beräknas härröra ur i fraktionen förefintlig acetylbromid. Återstoden, 0.1271 gr silverbromid beräknad med avseende å n-propylbromid motsvarar 0.0832 gr av nämnda förening, vars halt i fraktionen således utgjorde 49.51 %.

c) *Förtvålning.*

0.5907 gr substans förbrukade vid förtvålning 16.7 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning, varav till neutralisation av acetylbromid beräknas åtgå 2.42 cm<sup>3</sup> samt till förtvålning av n-propylbromid 9.22 cm<sup>3</sup>. Återstoden, 5.26 cm<sup>3</sup> beräknad med avseende å n-propylacetat motsvarar 0.1385 gr av denna förening. Härur beräknas fraktionens halt av n-propylacetat till 23.45 %.

Ur ovananförda analytiska data beräknas att fraktion I innehöll följande kvantiteter n-propylbromid resp.-acetat:

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br 11.882 gr  
 CH<sub>3</sub>COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 5.628 »

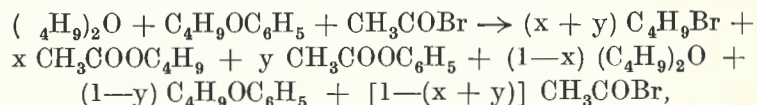
Molförhållandet CH<sub>3</sub>COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br beräknas ur dessa värden till 1 : 1.753.

Enligt tidigare anförda reaktionslikhet bildas vid spjälkning av n-propyleter ekvimolekylära mängder n-propylbromid och n-propylacetat samt vid spjälkning av n-propylfenyleter ekvi-

molekylära mängder n-propylbromid och fenylacetat. Ur ovan beräknade molförhållande mellan de analytiskt funna mängderna n-propylbromid och n-propylacetat framgår, att mot 1 mol uppspjälkt n-propyleter svarar 0.753 moler uppspjälkt n-propylfenyleter.

### 7. n-Butyleter-n-butylfenyleter-acetylbromid.

En av 15.8 gr n-butyleter, 18.2 gr n-butylfenyleter och 14.95 gr acetylbromid bestående blandning upphettades i slutet rör i bombugn till 175° under 8 timmars tid. Den enligt likheten:



bildade reaktionsprodukten uppdelades vid destillation i följande fraktioner:

I	→	140°	27.87 gr
II		140°—210°	18.38 »

Den i kolven kvarblivna återstoden efter destillationen vägde 2.7 gr.

Av de erhållna fraktionerna analyserades fraktion I med avseende å oförändrad acetylbromid, n-butylbromid (kp 100°) samt n-butylacetat (kp. 125.1°) och fraktion II med avseende å oförändrad acetylbromid, och andra eventuellt förefintliga bromhaltiga substanser samt fenylacetat (kp 193°).

#### Analys av fraktionerna.

##### a) Bestämning av oförändrad acetylbromid.

*Fraktion I.* 0.8504 gr substans, behandlad med vatten erfordrade för neutralisation 3.05 cm<sup>3</sup> 0.2578-n kaliumhydroxidlösning, motsvarande 0.0484 gr acetylbromid, vars halt i fraktionen härur beräknas utgöra 5.69 %.

*Fraktion II.* 0.5486 gr av fraktionen, försatt med vatten och fenolftalein rödfärgades omedelbart vid tillsats av en droppe 0.2578-n kaliumhydroxidlösning och var således fri från oförändrad acetylbromid.

##### b) Bestämning av halogen enl. Carius.

*Fraktion I.* 0.1781 gr av fraktionen gav vid analys 0.1404 gr silverbromid, varav 0.0154 gr beräknas motsvara den i fraktionen förefintliga kvantiteten oförändrad acetylbromid. Återstoden 0.125 gr beräknas motsvara 0.0912 gr n-butylbromid vars halt alltså uppgår till 51.21 %.

*Fraktion II.* Vid kvalitativ prövning med kopparspiral erhöles negativt prov på halogen. Emellertid avvägdes av fraktionen 0.1824 gr, som behandlades enl. Carius i slutet rör. Då rörets innehåll löstes i vatten erhöles en svagt opaliserande lösning, vilken filtrerades genom en Jenaglasfilterdegel, vilken efter upphettning i torkskåp dock ej visade någon viktsökning, varav följer att fraktionen var fri från bromhaltiga föreningar samt att fraktion I innehöll hela den kvantitet n-butylbromid, som bildats vid spjälkning av de båda eterkomponenterna.

##### c) Förtvålning.

*Fraktion I.* 0.5775 gr av fraktionen förtvålades av 15.65 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. För neutralisation av i fraktionen ingående acetylbromid beräknas åtgå 2.07 cm<sup>3</sup> samt till förtvålning av n-butylbromid 8.38 cm<sup>3</sup> kaliumhydroxidlösning. Återstoden, 5.20 cm<sup>3</sup>, beräknad med avseende å n-butylacetat, motsvarar 0.1556 gr av denna förening, vars halt i fraktionen således utgjorde 26.94 %.

*Fraktion II.* 1.1389 gr av fraktionen erfordrade för förtvålning 8.95 cm<sup>3</sup> 0.2578-n alkoholisk kaliumhydroxidlösning. Emedan fraktionen, såsom tidigare framhållits, var fri från såväl oförändrad acetylbromid som övriga bromhaltiga substanser, bör alkaliförbrukningen beräknas med avseende å fenylacetat. Den använda volymen kaliumhydroxidlösning motsvarar 0.3141 gr fenylacetat och utgjorde alltså halten av denna förening i fraktionen 27.58 %.

Ur ovan anförda analytiska data beräknas, att fraktionerna innehöllo nedanstående mängder av reaktionsprodukterna:

Fraktion I :	{	n-butylbromid	14.272 gr
		n-butylacetat	7,508 »
Fraktion II :		fenylacetat	5,069 »

Vid spjälkning av n-butyleter uppkomma ekvimolekylära mängder n-butylbromid och n-butylacetat och vid spjälkning av n-butylfenyleter n-butylbromid och fenylacetat i molära mängder. Mot den funna kvantiteten n-butylacetat, 7,508 gr, svarar 8,860 gr n-butylbromid, vilka alltså bildats genom spjälkning av n-butyleter. Den överskjutande mängden, 5,412 gr n-butylbromid leder sitt ursprung ur n-butylfenyleter. Beräknas det molära förhållandet mellan dessa kvantiteter n-butylbromid erhålles värdet 1 : 0.61, varur framgår att mot 1 mol uppspjälkt n-butyleter svarar 0.61 moler uppspjälkt n-butylfenyleter.

**Tabellarisk översikt över försöksresultaten av kombinationerna**  
 $R_2O—R.O.C_6H_5—CH_3COBr$

(R betecknar identiska alkylgrupper):

Eterkomponenter		Molär reaktivitet:
I	II	I:II
Etyleter	— fenetol	1 : 1
n-Propyleter	— n-propylfenyleter	1 : 0.753
n-Butyleter	— n-butylfenyleter	1 : 0.610
Isoamyleter	— isoamylfenyleter	1 : 0.528

Ur tabellen framgår den stegvis avtagande reaktionsförmågan hos den alifatisk-aromatiska eterkomponenten i samma mån alkylgruppens kolhalt ökas. Resultatet visar, att den bindningsenergi, som förefinnes mellan en kolväteradikal och etersyre kan antaga olika värden, vilka äro beroende av det inflytande den andra vid etersyret bundna kolväteradikalen utövar. En kolväteradikals bindningsenergi med etersyret är entydig endast i det fall, att syreatomen binder tvänne identiska kolväteradikaler, d. v. s. i de enkla etrarna, emedan identiska kolväteradikaler måste förutsättas äga samma affinitetsanspråk på etersyret. Fenylgruppen, vilken som känt är synnerligen fast bunden vid syre, synes åstadkomma en verkan i den riktning, att en alifatisk kolväteradikal fastare bindes vid en syreatom,

som samtidigt binder fenylgrupp. Denna fastare bindning framträder dock med all sannolikhet endast på den grund, att etersyret, som utgör angreppspunkten vid eterspjälkningen, äger mindre aktivitet, då detsamma binder en aromatisk radikal. Den spjälkande inverkan acetylbromid utövar på etrar, beror synbarligen på uppkomsten av en labil mellanprodukt mellan eter och acetylbromid, varvid syrets benägenhet att bilda oxoniumföreningar torde spela en viktig roll. Denna tendens hos syre försvagas genom en vid syreatomen bunden fenylgrupp, varigenom fenoletrarna i överensstämmelse härmed förete en mindre utpräglad reaktionsförmåga. Arten av den faktor, som framkallar det egendomliga spjälkningsförloppet, vilket konstaterats i systemen  $R_2O—R^I OC_6H_5—CH_3 COBr$  och  $R^I OR^II—R^I OC_6H_5—CH_3 COBr$  ( $R^I$  och  $R^II$  beteckna tvenne olika alkylgrupper) har tillsvidare ej kunnat utrönas.

Helsingfors, Universitetets kemiska laboratorium i juli 1928.

KEMIKALIER

for alla industrier

A. F. J. K. O.

Stockholm



# KEMIKALIER

för alla industrier

## ALINKO

Helsingfors.

