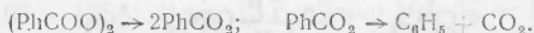


Г. А. РАЗУВАЕВ, Ю. А. ОЛЬДЕКОП и И. Ф. БАГАЕВ
РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С 1,2-ДИХЛОРЕТАНОМ
и 1,1,2,2-ТЕТРАХЛОРЕТАНОМ

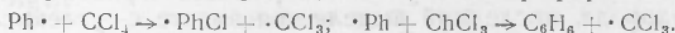
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 VI 1950)

Реакциям перекиси бензоила с растворителями посвящено много работ⁽¹⁾. Растворители ведут себя различно. При проведении реакции в ароматических соединениях наблюдаются процессы фенилирования растворителя при одновременном образовании бензойной кислоты. При распаде перекиси бензоила в эфире, этилцеллозольве, диэтилцеллозольве и диоксане⁽²⁾ отмечается вхождение в растворитель группы C_6H_5COO . В спиртовых растворах, в циклогексане и др. происходит отрыв водорода от растворителя⁽³⁾.

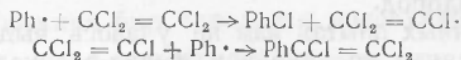
В общем все реакции перекиси бензоила идут за счет диссоциации ее на радикалы



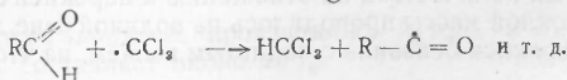
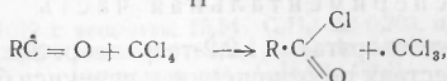
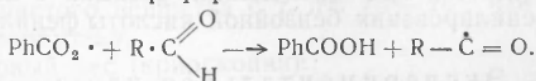
Радикалы взаимодействуют с растворителем, образуя новые свободные радикалы. Очень интересны реакции перекиси бензоила с галогидорганическими растворителями. В растворе четырех хлористого углерода или хлороформа⁽⁴⁾ имеет место образование вторичного трихлорметилрадикала за счет отнятия хлора (хлорбензол) четыреххлористого углерода или водорода (бензол) от хлороформа:



Вторичный радикал вступает в бензольное кольцо на место водорода, который отходит с $PhCO_2$ -радикалом с образованием бензойной кислоты. Таким образом, получается ω -трихлор-*n*-толуиловая кислота. Аналогично в опытах с перхлорэтиленом⁽⁵⁾ образующийся из последнего радикал вступает в бензольное ядро, давая α , β , β -трихлорстирол и хлорбензол:

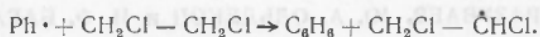
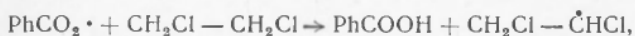


Трихлорметил-радикал в опытах с четыреххлористым углеродом образует также за счет димеризации гексахлорэтан. На образование трихлорметил-радикала указывают также реакции перекиси бензоила с изо-валериановым и фенил-изовалериановым альдегидами в растворе четыреххлористого углерода⁽⁶⁾. Реакции идут с образованием хлорангидридов кислот и хлороформа по схеме:

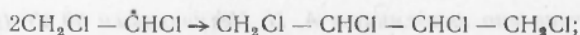


Нам казалось интересным провести исследование реакции перекиси бензоила с 1,2-дихлорэтаном и 1,1,2,2-тетрахлорэтаном, которые, насколько нам известно, не были еще исследованы. Есть упоминание на распад перекиси бензоила в тетрахлорэтано, но при этом (7) указываются лишь сравнительные скорости реакции распада перекиси бензоила, но не приводится исследования продуктов реакции.

При нагревании перекиси бензоила в 1,2-дихлорэтано идут также реакции отрыва водорода от растворителя с образованием бензола и бензойной кислоты:



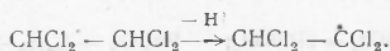
Образовавшиеся вторичные радикалы димеризуются друг с другом:



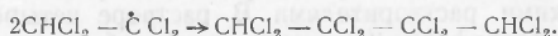
тетрахлорбутан был выделен из продуктов реакции. Однако главным продуктом оказался трихлорбутен, который получается из тетрахлорбутана с отщеплением от последнего элементов хлористого водорода:



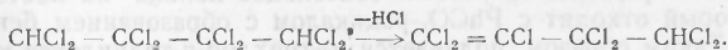
Такого же рода реакция проходила с тетрахлорэтаном. Получающиеся бензол и бензойная кислота указывают на отрыв водорода от растворителя:



Вторичные радикалы димеризуются в октахлорбутан:



Однако последнее вещество не удалось обнаружить в продуктах реакции. Оно очень легко в условиях реакции теряет элементы хлористого водорода, последний выделяется вместе с углекислотой при проведении реакции. Таким образом получается гептахлорбутен:



Это вещество было главным продуктом реакции. Оно выделилось в виде крупных кристаллов, которые при нагревании легко теряли еще хлористый водород.

В обоих описанных опытах нам не удалось выделить каких-либо продуктов, полученных соединением фенил-радикала из перекиси со вторичным галоидным радикалом. Возможно, что такого рода соединения и были, но затем они переходили в смолистые продукты реакции, которые всегда получались при проведении описанных нами опытов. Следует также отметить, что вместе с получающейся бензойной кислотой отмечено образование фенилбензойной. Последняя кислота обычно получается при проведении реакции с перекисью бензоила за счет фенилирования бензойной кислоты фенил-радикалом.

Экспериментальная часть

Растворители 1,2-дихлорэтан 1,1,2,2-тетрахлорэтан использовались в 5—6-кратных количествах по отношению к перекиси бензоила. Нагревание реакционной массы проводилось на водяной бане до исчезновения реакции на перекись бензоила с иодистым калием, на что требуется при-

мерно 20 часов. После реакции растворитель отгонялся и в первой фракции определялся бензол переводом его в нитробензол непосредственным нитрованием в растворителе. После удаления растворителя кислая часть реакционной массы связывалась 10% щелочью и отделялась таким образом от других продуктов реакции.

Щелочной раствор подкислялся 10% HCl, в результате чего выпадала бензойная кислота, которая растворением в горячей воде отделялась от *n*-фенилбензойной кислоты.

Бензойная кислота идентифицировалась пробой смешения с заведомо чистым препаратом. Фенилбензойная кислота была доказана получением ее метилового эфира и определением эквивалентного веса, а также анализом серебряной соли.

В опыте с 1,2-дихлорэтаном в остатке после отделения кислых продуктов реакции найден трихлорбутен с небольшой примесью тетра-хлорбутена.

В аналогичном опыте с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном получен гептахлор-бутен, выпадающий в виде прекрасных длинных (25 × 3 мм) ромби-ческих кристаллов с камфарным запахом.

Взаимодействие перекиси бензоила с 1,2-дихлор-этаном. Взято в реакцию 125 г перекиси бензоила с 750 мл 1,2-ди-хлорэтана. Получено 61,0 г бензойной кислоты с т. пл. 121°, что составляет 98% от теории, и 1,5 г *n*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 211—212°. Обнаружены также следы дифенила (0,05 г). Нитрованием бензола получено 34,9 г *m*-динитробензола (40% от теории).

Остаток после отделения кислот был перегнан в вакууме и дал следующие фракции:

I—т. кип. 95—105°/30 мм, 13 г, $n_D^{20} = 1,507$, $d_{20}^{20} = 1,4040$; *MR* найде-но 35,38, *MR* вычислено 34,86; II—т. кип. 105—110°/30 мм, 4,9 г; III—т. кип. 110—120°/30 мм, 4,0 г. В остатке смола, вес 4,5 г.

I фракция представляет собой трихлорбутен на основании физико-химических свойств и анализа, выход ее 16% от теории, считая на перекись бензоила.

Анализ I фракции на галоид (по Кариусу): 0,3070 г вещества: 0,8354 г AgCl

Найдено %: Cl 67,37
 $C_4H_5Cl_3$. Вычислено %: Cl 66,36

Молекулярный вес (криоскопия):

I. 0,1790 г вещества, 15,18 C_6H_6 , Δt 0,360°, найдено 166,9
II. 0,4428 г вещества, 15,18 C_6H_6 , Δt 0,890°, найдено 167,0
Вычислено для $C_4H_5Cl_3$ 160,5

Для второй фракции был определен молекулярный вес:

0,2322 г вещества: 14,63 C_6H_6 , Δt 0,450°, мол. вес 179,8

С увеличением температуры кипения увеличивается и молекулярный вес фракций. Очевидно, II фракция представляет собою смесь трихлор-бутена и тетрахлорбутана.

Из III фракции при стоянии выделились кристаллы. После отжатия их на пористой тарелке и перекристаллизации из спирта удалось вы-делить 1,2 г чистого вещества с т. пл. 73—74°, что отвечает чистому 1,2,3,4-тетрахлорбутану.

Молекулярный вес (криоскопия):

I. 0,1077 г вещества: 15,54 C_6H_6 , Δt 0,203, найдено 186,0
II. 0,2154 г вещества: 15,54 C_6H_6 , Δt 0,393, найдено 192,0
Вычислено для $C_4H_6Cl_4$ 196,0.

Общий выход галоидных производных бутена и бутана во всех трех фракциях составляет около 25%.

Взаимодействие перекиси бензоила с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном. Взято в реакцию 75 г перекиси бензоила и 400 мл 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Получено 24 г бензойной кислоты с т. пл. 120—121°, что составляет 64% от теории, и 0,5 г *n*-фенилбензойной кислоты.

Получено нитрованием бензола 3,5 г *m*-динитробензола с т. пл. 90°.

Остаток после отделения кислых продуктов реакции при стоянии закристаллизовался. Получены крупные ромбические кристаллы с характерным камфарным запахом, последних собрано 21,4 г, или 23% от теоретического. Это вещество является гептахлорбутеном, температура плавления его после трехкратной перекристаллизации из спирта была 79—80°.

Молекулярный вес (криоскопия):

I. 0,1908 г вещества: 15,92 C₆H₆, Δt 0,203°, найдено 302,9

II. 0,2454 г вещества: 15,98 C₆H₆, Δt 0,264°, найдено 298,4

Вычислено для C₄HCl₇ 297,5

Анализ на галоид (по Степанову)

0,2809 г вещества: 0,9440 г AgCl. Найдено %: Cl 83,13

C₄HCl₇. Вычислено %: Cl 83,51

Горьковский государственный университет

Поступило
30 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Уотерс, Химия свободных радикалов, М., 1948, стр. 183—187. ² W. Cass, Journ. Am. Chem. Soc., 69, 500 (1947). ³ H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., 58, 765 (1925); 59, 662 (1926). ⁴ J. Boeseken et H. Gelissen, Rec. trav. chim., 43, 869 (1924). ⁵ Reynhart, ibid., 46, 72 (1927). ⁶ S. Winstein and F. Seubold jr., Journ. Am. Chem. Soc., 69, 2916 (1947). ⁷ K. Nozaki and P. Bartlett, ibid., 68, 1686 (1946).