

В. В. КОРШАК и Т. Д. КОЗАРЕНКО

## О ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕЙСТВИЕМ ГЕКСАХЛОРЕТАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 XII 1950)

Исследуя взаимодействие гексахлорэтана с магнийорганическими соединениями с целью получения гексаарил- и гексаалкилэтанов, один из нас <sup>(1)</sup> обнаружил, что вместо образования последних имеет место реакция, приводящая к образованию углеводородов и тетрахлорэтилена согласно уравнению



Наряду с этой основной реакцией происходило также и восстановление гексахлорэтана, вследствие чего, кроме тетрахлорэтилена, получались также и низшие хлорпроизводные этана: пентахлорэтан, 1,1,1,2-тетрахлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан и трихлорэтан.

Реакция была исследована на примере магнийорганических соединений, полученных из бромбензола, парабромтолуола,  $\alpha$ -бромнафталина и бромистого этила. Первые три соединения дали дифенил, дитоллил и динафталин, соответственно. В случае этилмагнийбромиды были получены этан и этилен.

Поскольку эта реакция могла представлять интерес как новый метод синтеза углеводородов, мы вернулись к ней в настоящем исследовании, поставив своей целью нахождение таких условий, которые обеспечили бы получение достаточно высоких выходов углеводородов.

С этой целью мы исследовали взаимодействие гексахлорэтана с магнийорганическими соединениями, полученными из бромбензола,  $\alpha$ -бромнафталина, хлористого бензила, бромистого этила и иодистого метила. С каждым из перечисленных веществ ставился ряд опытов, в которых изменялись температура реакции, концентрация реагирующих веществ и продолжительность процесса. Кроме того, исследовалось влияние природы растворителя, и потому в качестве среды были испытаны, помимо диэтилового эфира, еще дибутиловый и диизоамиловый эфиры, а также смеси последних с диэтиловым эфиром.

В результате исследования оказалось, что этим методом можно получать углеводороды с выходом от 33 до 79% от теории, считая на взятое в реакцию галоидопроизводное.

Получение магнийорганического соединения целесообразно проводить в среде серного эфира и затем прибавлять гексахлорэтан, растворенный в дибутиловом или серном эфире. После этого отгоняют часть серного эфира, чтобы температура кипения смеси достигала оптимального значения. Оптимальной температурой реакции, дающей

наибольший выход углеводорода, будет 97° в случае хлористого бензила, 40° в случае бромнафталина и 22° в случае бромбензола. При

более низких и более высоких температурах выходы углеводорода резко падают, как это видно из табл. 1.

На рис. 1 показано, как изменяются выходы дифенила (кривая 1), динафтила (кривая 2) и дибензила (кривая 3) в зависимости от температуры.

Метилмагнийиодид при действии гексахлорэтана выделяет этан и метан (39 и 61%, соответственно). Этилмагнийбромид образует газ, состоящий, главным образом, из этилена и содержащий лишь немного этана и бутана.

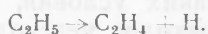
Интересно отметить, что состав газа, образующегося при этом, очень близок к составу газа, полученного Карозерсом (2) при термическом разложении натрийэтила и комплекса последнего с цинкдиэтилом, как это видно из табл. 2.

Это можно рассматривать как подтверждение высказанной нами ранее (1) мысли, что реакция протекает через стадию свободных радикалов и поэтому результат зависит от свойств

свободного радикала. В случае ароматических радикалов образуются димеры, в случае же неустойчивого, склонного к отщеплению водорода этильного радикала процесс димеризации имеет очень небольшой удельный вес, а главным является реакция диспропорционирования



и отщепления водорода



Вторым обстоятельством, подтверждающим наличие свободных радикалов в этом превращении, является тот факт, что, как мы убедились, раствор магнийорганического соединения с добавкой гексахлорэтана оказывается способным инициировать реакцию полимеризации стирола. Как известно, инициированная полимеризация стирола и других полимеризующихся мономеров начинается под воздействием свободных радикалов, получаемых при разложении перекиси бензоила или ей подобных веществ, могущих распадаться с выделением свободных радикалов (3).

Получение дибензила. В 4-горлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 5 г магниевой стружки и 70 мл абсолютного эфира.

Таблица 1

Получаемый углеводород	Т-ра в °	Выход в % от теории
Дифенил	1	19,5
	12	29,0
	22	33,0
	36	31,5
	46	28,1
	70	18,0
	133	6,0
α,α'-динафтил	1	28,2
	40	41,8
	41	41,0
	53	37,8
	71	22,8
	97	16,6
	140	11,2
Дибензил	10	55,4
	30	56,0
	41	58,9
	62	70,2
	81	76,3
	97	79,0

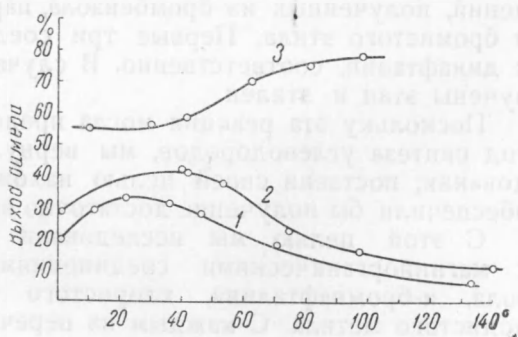


Рис. 1. Зависимость выхода димера от температуры

К содержимому колбы по каплям при перемешивании приливают 30 г хлористого бензила. Когда почти весь магний растворится, к полученному магниорганическому соединению приливают 25 г гексахлорэтана, растворенного в 70 мл безводного *n*-дибутилового эфира. После этого часть серного эфира отгоняется (через прямой холодильник) так, чтобы температура реакционной смеси достигала 80—90°. При этой температуре смесь выдерживается 4 часа, после чего образовавшийся комплекс разлагается водой и разбавленной серной кислотой. Эфирный слой сушится над прокаленным хлористым кальцием и фракционируется в вакууме. Выход дибензила, плавящегося при 51,2°, равен 16,6 г, или 87% от теории.

Таким же образом могут быть получены и другие углеводороды.

Поступило  
9 X 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Коршак, ЖОХ, 9, 1153 (1939). <sup>2</sup> W. H. Carothers, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 585 (1929). <sup>3</sup> В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, М.—Л., 1950.