

Г. А. РАЗУВАЕВ и Н. С. ВАСИЛЕЙСКАЯ

РЕАКЦИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА СО СПИРТАМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 VII 1951)

При исследовании фотореакций металлоорганических соединений в смеси двух растворителей, из которых один содержит галоид, а другой не содержит, обнаружена интересная реакция, заключающаяся в следующем: один радикал R от R_2Hg реагирует, отрывая атом водорода от растворителя, не содержащего галоида, а радикал RHg взаимодействует с галоидсодержащим растворителем с образованием $RHgX$. Так, дифенилртуть в растворе метанола с четыреххлористым углеродом при облучении ультрафиолетовым светом дает бензол, хлористую фенилртуть, формальдегид и гексахлорэтан.

Нам казалось интересным исследовать взаимодействие указанных выше реагентов при нагревании. Известно, что при облучении дифенилртути в метаноле ⁽¹⁾ идет такая же реакция, как и при нагревании ⁽²⁾: выделяется ртуть и образуется бензол и формальдегид. С четыреххлористым углеродом дифенилртуть реагирует только при облучении ⁽¹⁾ с образованием хлористой фенилртути, хлорбензола и гексахлорэтана, в то время как при нагревании взаимодействия не наблюдалось ⁽³⁾. Казалось вероятным, что радикалы, образующиеся при термической реакции дифенилртути с метанолом, могут реагировать с четыреххлористым углеродом. Навеска дифенилртути (2,0 г) нагревалась в запаянной трубке с метанолом (15 мл) с CCl_4 (15 мл) до 200—210° в течение 20 час. Реакционная смесь после нагревания разделилась на два слоя. При вскрытии трубки выделилось большое количество горючих газов, которые полностью растворялись в воде, в охлаждающей смеси сгущались в жидкость. На дне трубки выделилась ртуть (1,1 г). Верхний водный слой имел кислую реакцию и содержал формальдегид (идентифицирован по димедоновому производному). Неводный слой содержал хлороформ, бензол и CCl_4 .

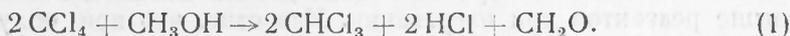
В некоторых опытах в водном растворе удалось доказать наличие сулемы. Таким образом, очевидно, что идет взаимодействие также и между метанолом и CCl_4 . Для выяснения того, что именно вызывает реакцию между этими соединениями, были проведены опыты с заменой дифенилртути на сулему. Оказалось, что и в этом случае идет аналогичная реакция. В продуктах реакции найдены хлористый метил, метиловый эфир, каломель, формальдегид, метилаль, хлороформ, вода и хлористый водород. Раствор 1,0 г сулемы в 10 мл CCl_4 и 17 мл метанола нагревался при 200—210° в течение 20 час. Реакционная смесь разделилась на два слоя. Трубка вскрывалась при охлаждении твердой углекислотой с толуолом. Газы, выделившиеся при нагревании трубки до комнатной температуры, собирались в охлаждаемый приемник. Сгущенный газ представлял собой смесь хлористого метила и

метилового эфира. Количество газа, определенное по убыли в весе реакционной смеси, равно 16,7 г.

К реакционной смеси добавлена вода, и неводный слой отделен (10 мл, или 13,4 г). В осадке на дне трубки выделился осадок каломели (0,85 г). Водный слой (25 мл) имел кислую реакцию. Содержание HCl определено титрованием (0,2 г). Реакция на ион Hg^{++} отрицательная. Водный раствор содержал формальдегид, количество которого, определенное по димедоновому производному, составляет 1,3 г. Неводный слой нагревался с обратным холодильником с разбавленной соляной кислотой для расщепления имеющегося в нем метилала на спирт и формальдегид, так как разгонка на ректификационной колонке в 25 теоретических тарелок не дала чистого хлороформа вследствие образования с метилалем азеотропа. В водном кислом растворе осаждением димедонового производного определен формальдегид (1,14 г). Всего, таким образом, формальдегида образовалось 2,44 г.

После нагревания с соляной кислотой и разгонки на ректификационной колонке был выделен чистый хлороформ. Для разгонки соби-рался материал из нескольких опытов. В пересчете на описанный опыт количество хлороформа составляет 7,6 г. Кроме хлороформа, неводный слой содержал не вошедший в реакцию CCl_4 . Выход хлороформа от прореагировавшего CCl_4 составил 74%. Расчет выхода формальдегида по CCl_4 составляет 2,58 г.

Для установления схемы процесса был проведен ряд опытов, выясняющих взаимодействие между отдельными компонентами. Оказалось, что реакция между метанолом и CCl_4 проходит без соединений ртути просто при нагревании компонентов. Реакция изображается следующим уравнением:



Далее идут последующие процессы:



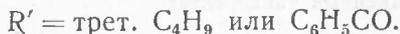
В присутствии соединений ртути имел место еще ряд реакций. Каломель при тех же условиях реагирует с CCl_4 (20 мл) с образованием сулемы (осаждено HgS 0,6 г) и гексахлорэтана (0,4 г).

Спирты (метилловый, этиловый, бензиловый) дегидратируются при нагревании с сулемой с образованием эфиров. Реакция идет лучше при большем количестве сулемы и при более повышенной температуре (230—250°).

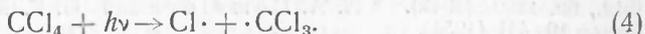
Метанол (16 мл) нагрет с 10 г HgCl_2 в течение 20 час. Трубка вскрыта при охлаждении. Выделяющийся при нагревании газ соби-рался в охлаждаемый твердой углекислотой приемник. Газ представлял собой эфир, вес которого равен 10,0 г. В трубке выделился осадок каломели (5,2 г). Оставшийся в трубке водный раствор (5,0 мл) содер-жал сулему и соляную кислоту, на титрование которой пошло 12,0 мл 0,1 N NaOH.

Как показали ориентировочные опыты, другие спирты (этиловый, бензиловый) при нагревании с сулемой также давали эфиры. Бензи-ловый спирт с CCl_4 реагировал с образованием хлористого бензила, дибензилового эфира, бензальдегида, хлороформа и воды. Одновре-менно получалось значительное количество смолистых продуктов. Реакция CCl_4 со спиртами напоминает описанную в литературе (4)

реакцию обмена водорода на хлор между CCl_4 и углеводородами, которая проходит при нагревании компонентов в присутствии перекиси



Возможно, что и в реакциях со спиртами образующийся радикал CCl_3 также отрывает водород от спиртов. Известно, что образование радикала CCl_3 допускается при многих реакциях⁽⁵⁾, проходящих с участием CCl_4 :



Нами наблюдалось ранее при исследовании фотореакций металлоорганических соединений в растворе CCl_4 , что радикал CCl_3 димеризуется в гексахлорэтан



Поэтому казалось интересным провести фотореакцию между CCl_4 и метанолом для сравнения с термической реакцией.

При длительном облучении смеси метанола (20 мл) с CCl_4 (20 мл) происходит расслоение смеси (примерно через 2 недели при облучении ртутной кварцевой лампой). Нижний слой постепенно увеличивается и, наконец, остается постоянным (14 мл). Так как при фотореакции происходит большое выделение хлористого водорода, разрушающего пробки, то наверху кварцевой пробирки, в которой проводился опыт, укреплялась пробирка с раствором щелочи. Реакционная смесь обрабатывалась водой. В водном растворе определен формальдегид осаждением димедоном (0,32 г); общее количество выделившегося хлористого водорода в водном слое и в ловушке составляет 2,19 г.

Неводный слой состоял из раствора гексахлорэтана в CCl_4 . После отгонки последнего получено 2,4 г гексахлорэтана.

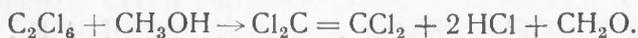
Таким образом, термическая реакция и фотореакция CCl_4 с метанолом отличаются весьма резко. При фотореакции идут процессы (4) и (5), а также



Реакция образования хлористого метила (2) не идет, поэтому выделяются большие количества хлористого водорода. Самые интересные различия заключаются в поведении радикала CCl_3 : при термическом процессе идет реакция отнятия водорода от спиртов, а при фотореакции — димеризация. Различие в реакциях с изменением температуры отмечено и для других радикалов, как метил или этил⁽⁵⁾. При низких температурах превалирует реакция димеризации, а при повышении температуры на первое место выступают реакции радикалов с другими молекулами и реакции диспропорционирования.

Можно допустить, что при термической реакции радикалы CCl_3 частично также димеризуются в гексахлорэтан, который может реагировать, в свою очередь, со спиртом. Но такие предположения отпадают, так как при нагревании метанола с гексахлорэтаном в запаянных трубках при 200—220° в продуктах реакции не найден хлороформ.

Были получены перхлорэтилен, формальдегид, хлористый метил. Следовательно, реакция идет так:



Исследование реакции CCl_4 со спиртами продолжается.

Горьковский государственный университет

Поступило
3 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев и Ю. А. Ольдекоп, ДАН, **64**, 77 (1949). ² Г. А. Разуваев и М. М. Котон, ЖОХ, **1**, 864 (1931). ³ М. М. Котон, Т. М. Зорина и Э. Г. Осберг, ЖОХ, **17**, 59 (1947). ⁴ J. P. West and L. Schmerling, Journ. Am. Chem. Soc., **72**, 3525 (1950). ⁵ M. S. Kharasch, E. Jensen and W. H. Urry, *ibid.*, **69**, 1100 (1947). ⁶ A. A. Comstock and G. K. Rollefson, Journ. Chem. Phys., **19**, 441 (1951).