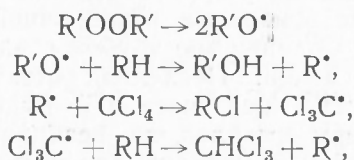


Ю. А. ОЛЬДЕКОП

**ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ  
УГЛЕРОДОМ И ТОЛУОЛОМ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 IX 1953)

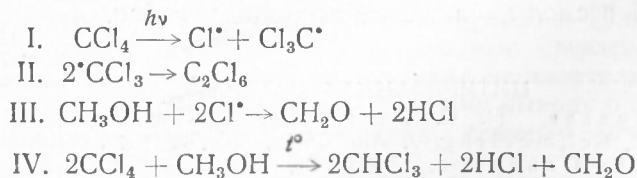
За последнее время весьма интенсивно изучаются реакции четыреххлористого углерода, протекающие в присутствии перекисей или света (1). Значительное число работ посвящено исследованию присоединения четыреххлористого углерода к непредельным соединениям, но его реакции с насыщенными углеводородами почти не изучены. Однако при действии перекисей или света алифатические углеводороды реагируют с четыреххлористым углеродом. Так, при нагревании до 130—140° в присутствии перекисей бензоила или третичного бутилена имеет место реакция обмена атома водорода на хлор между четыреххлористым углеродом и насыщенными углеводородами (2). Из пропана и четыреххлористого углерода образуется хлористый изопропил, из изобутана и CCl<sub>4</sub> — третичный хлористый бутил, а гексан дает в этих условиях смесь вторичных хлоргексанов. Реакции протекают по следующей схеме:



где R' соответствует третичному C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.

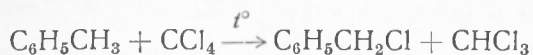
Радикал Cl<sub>3</sub>C·, образующийся в результате этой реакции, отрывает атом водорода от углеводорода, образуя хлороформ.

Радикал Cl<sub>3</sub>C· получался нами ранее во многих фотореакциях металлоорганических соединений ртути в растворе четыреххлористого углерода или хлороформа, однако всегда отмечалась реакция димеризации радикала Cl<sub>3</sub>C· в гексахлорэтан (реакция II) (3). Совершенно так же с образованием гексахлорэтана проходила фотореакция четыреххлористого углерода со спиртом (реакции I, II и III) (4). Если же последнюю реакцию проводить при нагревании компонентов выше 200°, направление реакции изменяется, радикал Cl<sub>3</sub>C· не димеризуется, а отрывает водород от спирта, образуя хлороформ (реакция IV) (5).

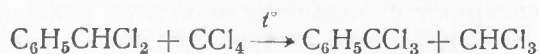
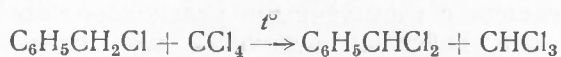


Объектом настоящей работы было исследование термической реакции между толуолом и четыреххлористым углеродом. Как известно, четыреххлористый углерод реагирует с толуолом в присутствии

$AlCl_3$  (6), причем образуется тритолилхлорметан или дитолилдихлорметан, в зависимости от условий проведения опыта. Мы осуществляли реакцию нагреванием компонентов в запаянных трубках при температуре 225—235°. При нагревании компонентов, находившихся в равномолекулярных соотношениях, имело место образование хлороформа, хлористого бензила и незначительного количества хлористого водорода. Реакция может быть изображена следующим основным уравнением:



При увеличении количества четыреххлористого углерода по сравнению с толуолом увеличивается и содержание хлористого бензила в продуктах реакции. Так, при молярном соотношении 1:2 толуола к четыреххлористому углероду выход хлористого бензила достигал 13%, считая на взятый толуол. Содержание продуктов дальнейшего хлорирования толуола невелико; так, выделено лишь ничтожное количество бензойной кислоты в результате омыления бензотрихлорида. Образование бензотрихлорида можно предположить за счет дальнейшего хлорирования хлористого бензила в боковую цепь:



#### Экспериментальная часть

Четыре толстостенные стеклянные трубки заполнялись по 15,3 г ( $1/6$  моля) толуола и 51,2 г ( $1/3$  моля) четыреххлористого углерода каждая. Трубки запаивались и помещались в трубчатую печь, в которой поддерживалась температура 225—235°. Через 40 час. трубки были вскрыты; заметно осмоление реакционной массы и выделение хлористого водорода. Содержимое трубок соединено вместе и промыто несколько раз водой. Последняя оттитрована 0,1 *N* NaOH. Всего получено 0,8 г HCl (без учета HCl, выделившегося при вскрытии трубок). Хлороформ выделен из реакционной массы 3-кратной перегонкой на эффективной колонке; его получено 2,25 г со следующими константами; т. кип. 62—62,5°,  $d_{20}^{20}$  1,5002,  $n_D^{15}$  1,4490. Незначительное отклонение от литературных данных следует приписать небольшой примеси четыреххлористого углерода. Из остатка после удаления непрореагировавших четыреххлористого углерода и толуола выделен перегонкой хлористый бензил с т. кип. 176—180° в количестве 11,0 г, или 13% теоретического, считая на взятый в реакцию толуол. Для хлористого бензила получен пикрат *s*-бензил-изотио мочевины с т. пл. 185—186° (по литературным данным, т. пл. 187° (?)).

Кроме того, получено 1,3 г вышекипящей фракции с т. кип. 90—105° при 30 мм; при омылении ее водноспиртовой щелочью получено 0,1 г бензойной кислоты с т. пл. 120°. Проба смешения с чистой бензойной кислотой плавилась также при 120°. В остатке от перегонки 1,5 г смолы, ближе не исследовавшейся.

Поступило  
25 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Усп. хим., **22**, 36 (1953).  
<sup>2</sup> J. P. West, L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3524 (1950). <sup>3</sup> Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ДАН, **64**, 77 (1949). <sup>4</sup> Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, ЖОХ, **21**, 2197 (1951). <sup>5</sup> Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, ДАН, **80**, 69 (1951). <sup>6</sup> Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, М., ИЛ, 1949, стр. 124. <sup>7</sup> M. Jugеšek, M. Vesera, Coll. čekoslov. Chem. Commun., **16**, 95 (1951).