

О ДЕЙСТВИИ МАГНИЯ НА *n*-КСИЛИЛЕНДИБРОМИД

В. Д. Яснопольский, А. А. Меджидов

В одной из работ Карозерса [1] есть указание на образование полимера при действии магния на *n*-ксилилендигромид. С целью изучения свойств этого полимера мы решили изучить действие магния на *n*-ксилилендигромид.

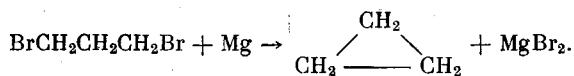
Реакцию между магнием и *n*-ксилилендигромидом проводили следующим образом. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 9,5 г магния и 54 г *n*-ксилилендигромида с т. пл. 142—143°, полученного действием брома на кипящий *n*-ксиол. Затем в колбу была налита смесь равных количеств сухого бензола и эфира. Реакционную смесь нагревали в течение пяти дней на водяной бане; к этому времени магний полностью прореагировал. После этого к реакционной смеси приливали воду и смесь энергично встряхивали. Было получено два слоя: нижний — бесцветный водный, верхний — органический, светло-желтого цвета. На границе фаз выделялось светло-желтое порошкообразное вещество. Последнее было отфильтровано, а жидкости разделены. В результате упаривания водного слоя были получены белые кристаллы, которые в водном растворе реагировали с нитратом серебра с образованием осадка бромистого серебра. Растворимость в воде и способность реагировать с нитратом серебра говорят о том, что полученные кристаллы представляют собой бромистый магний, а не $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

После испарения растворителей из органического слоя на воздухе получено 2,1 г желтого вещества с примесью блестящих белых кристаллов.

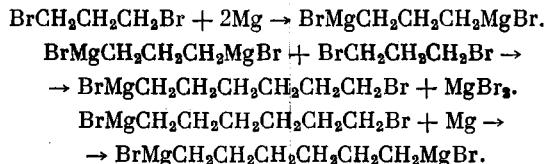
При нагревании порошкообразного вещества с бензолом на водяной бане растворения не происходило, но бензол окрашивался в желтый цвет. После слияния бензола вещество вновь нагревали с новой порцией бензола и обработку бензолом повторяли до прекращения окрашивания бензольной вытяжки. После испарения бензола из бензольных экстрактов на дне кристаллизатора оказалась пленка прозрачного желтого вещества (~ 2 г). После обработки бензолом было получено 16,5 г светло-желтого порошкообразного вещества, которое не плавилось и не растворялось как на холода, так и при нагревании в ацетоне, спиртах, уксусной кислоте, эфире и декалине, содержащего 88,92% углерода и 7,39% водорода. При сжигании с порошкообразной окисью меди пламя окрашивалось в зеленый цвет, что указывало на присутствие в нем брома. Это позволяет предположить, что вещество содержит в качестве примеси бромистый магний. Для очистки от этой примеси вещество было растерто в тонкий порошок, который затем кипятили с водой. После фильтрования вещество многократно промывали горячей водой. Элементарный состав высущенного вещества оказался тем же (С 88,60%; Н 7,51%) и оно по-прежнему давало положительную реакцию на галоид по Бейльштейну. Этот факт дал право заключить, что вещество не загрязнено бромистым магнием, а галоид входит в состав вещества в виде соединения.

В свое время Зелинский и Гутт [2] при действии магния на 1,3-дигромпропан в качестве основного вещества получили циклический триметилен и незначительное количество димагниевого производного

гексаметилендибромида



Образование димагниевого производного гексаметилендибромида в данном случае могло произойти в результате реакции



n-Ксилилендибромид по своей структуре отличается от 1,3-дибромпропана тем, что в первом вместо метиленовой группы находится бензольное кольцо. Благодаря близости структур обоих дибромидов мы считаем возможным объяснить образование порошкообразного полимера аналогичной схемой и придать ему строение



В пользу правильности этой формулы свидетельствует то, что если содержание углерода и водорода в порошкообразном веществе принять за 100 %, то содержание углерода и водорода, соответственно, будет равно 92,30 и 7,70 %, что соответствует содержанию углерода и водорода в элементарном звене — $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$.

Число звеньев (*n*) в цепи было определено следующим путем. На основании вышеприведенной формулы полимера в нем содержится органическая часть с весом $104 \cdot n$ и неорганическая часть с весом 208. Средние данные из двух элементарных анализов, приведенных выше, показывают, что органическая часть составляет 96,16 %, а неорганическая — 3,84 %. На основании этих данных среднее число звеньев в цепи

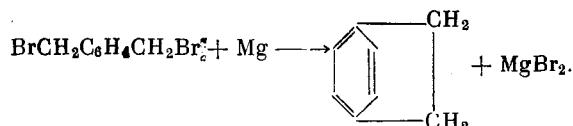
$$n = \frac{96,16 \cdot 208}{3,84 \cdot 104} = 50.$$

Этому числу звеньев отвечает молекулярный вес, равный 5408.

Наличие магния в полимере было доказано следующим образом. Полимер был помещен в тигель и смочен серной кислотой; затем тигель нагревали на электроплитке до прекращения выделения паров, после чего тигель на короткое время был помещен в муфельную печь. Затем в тигле обработали горячей водой; при прибавлении к профильтрованному водному раствору раствора фосфорнокислого аммония произошло помутнение, а на следующее утро выпал белый осадок.

Вещество, выделенное в результате экстракции бензолом, не было однородным. При нагревании оно растворялось в тетралине, но при охлаждении раствора выпадал осадок. Таким путем удалось очистить часть вещества и были получены блестящие кристаллы с т. пл. 86—97°. Найдено, %: С 90,54; Н 7,82.

Последующей трехкратной перекристаллизацией было получено вещество того же состава: С 90,11%; Н 7,98%. По-видимому, это вещество является углеводородом, образовавшимся в результате реакции



Такой углеводород содержит 92,30% углерода и 7,70% водорода.

Как указывалось выше, *p*-ксилилендibромид по своей структуре отличается от 1,3-дibромпропана тем, что в первом вместо метиленовой группы находится бензольное кольцо. Поэтому образование в качестве главного продукта реакции полимера, а не димера, являвшегося побочным продуктом в случае 1,3-дibромпропана, приходится объяснять особым влиянием бензольного кольца на ход данной реакции!.

Выводы

В результате изучения реакции между магнием и *p*-ксилилендibромидом установлено, что в качестве главного продукта реакции образуется полимер, имеющий строение $\text{BrMg}(-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-)_{50}\text{MgBr}$.

Полимер представляет собой неплавкий и нерастворимый в органических растворителях желтый порошок.

Институт нефтехимических
процессов АН АзССР

Поступила в редакцию
31 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Sagotthers, Chem Revs, 8, 353, 1931.
2. Н. Д. Зелинский, И. Ф. Гутт, Ber., 40, 3049, 1907.

THE ACTION OF MAGNESIUM ON *p*-XYLYLENE DIBROMIDE

V. D. Yasnopol'skii, A. A. Medzhidov

S u m m a r y

On the basis of a study of the reaction between magnesium and *p*-xylylene dibromide it has been found that the principal product of the reaction is a polymer of the structure: $\text{BrMg}(-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2-)_{50}\text{MgBr}$. The polymer is a non-melting yellow powder, insoluble in organic solvents.