

А. Н. Акопян и Г. А. Габриелян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение III. Синтезы на базе 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3

В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты исследования реакции дегидрохлорирования цис- и транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексенов-3 в 2,3,4,5-тетрахлоргексатриены-1,3,5 и синтезы на их основе.

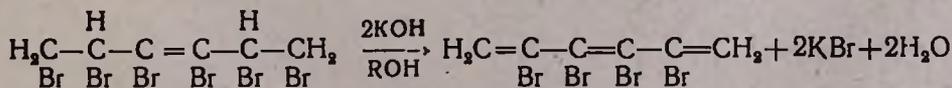
В настоящей работе излагаются результаты аналогичных исследований на базе транс-1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3.

Известно, что при бромировании дивинилацетилена получается бром-аналог гексахлоргексена-3—1,2,3,4,5,6-гексабромгексен-3.

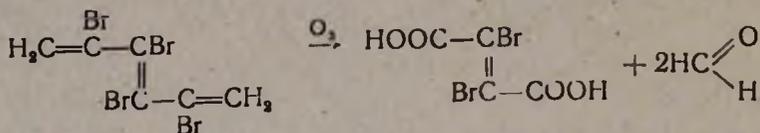
Ньюланд с сотрудниками [2], впервые синтезировавшие дивинилацетилен, показали, что последний, реагируя с бромом, образует две модификации гексабромгексена, одна из которых имеет т. пл. 81°, другая—114°. Разделение указанных модификаций основывалось на их различной растворимости в петролейном эфире. Одновременно Леслио и ГиEMON [3], получившие дивинилацетилен другим путем, показали, что он с бромом образует 1,2,3,4,5,6-гексабромгексен-3 с т. пл. 105—106°.

В наших опытах бромирования дивинилацетилена были получены две модификации гексабромида. Первая, основная модификация, с т. пл. 104—105°, составляющая $\frac{4}{5}$ общего количества гексабромида, согласно результатам озонлиза продукта его дегидробромирования—2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5, является транс-изомером. Вторая модификация имела т. пл. 81°. При этом было показано, что при бромировании дивинилацетилена, соблюдая определенные условия, можно с успехом применять бензол в качестве растворителя вместо четыреххлористого углерода.

Дегидробромированию подвергался транс-изомер гексабромгексена-3 с т. пл. 104—105°; при этом аналогично гексахлоргексену-3, дегидробромированием которого получался 2,3,4,5-тетрахлоргексатриен-1,3,5, из гексабромида образовался способный к полимеризации кристаллический мономер 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5 по схеме:



Строение полученного тетрабромгексатриена было подтверждено его озонлизом. В продуктах гидролиза озонида были обнаружены формальдегид и дибромфумаровая кислота:

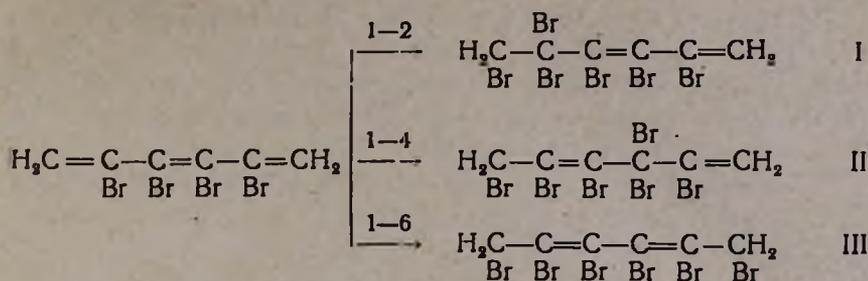


Эти результаты одновременно показывают, что, как и при гексахлоргексене-3, дегидрогалонирование гексабромгексена-3 идет согласно правилу Зайцева и полученный 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5 имеет транс-конфигурацию. Он является кристаллическим веществом светло-коричневого цвета с т. пл. 81°. Это один из редких случаев, когда способный к полимеризации мономер является кристаллическим веществом. Большинство общеизвестных мономеров, начиная от бутадиена до стирола и эфиров акриловой и метакриловой кислот, являются газами или жидкостями. Для предохранения жидких мономеров от самопроизвольной полимеризации при длительном хранении они подвергаются стабилизации добавкой небольших количеств ингибиторов полимеризации.

Возник вопрос изыскания способа стабилизации кристаллического мономера. Поставленные нами опыты стабилизации 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 показали, что можно стабилизировать его в растворе соответствующего растворителя.

В случае газообразных и жидких мономеров способность их к полимеризации устанавливается в большинстве случаев их переходом в жидкое или твердое состояние. Возник вопрос, как же установить способность к полимеризации подобных 2,3,4,5-тетрабромгексатриену-1,3,5 мономеров, которые и до полимеризации находятся в твердом состоянии. Очевидно, в таких случаях, как показали наши опыты, для установления факта и процента полимеризации опытный образец после проведения эксперимента следует растворять в таких растворителях, которые, растворяя мономер, не растворяют полимер. В данном случае для тетрабромгексатриена такими растворителями являются ацетон, этиловый эфир и спирты.

Тетрабромгексатриен подвергался нами хлорированию и бромированию. Опыты показали, что, несмотря на наличие трех двойных связей, он даже при освещении солнечными лучами присоединяет только одну молекулу брома, превращаясь в гексабромгексадиен. Исходя из вышеприведенного строения тетрабромгексатриена, представляется три механизма бромирования (1—2, 1—4 и 1—6):

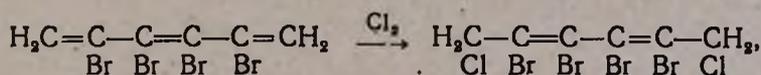


Из вышеприведенных трех возможных строений гексабромгексадиенов только в III случае можно объяснить, почему реакция прекращается после присоединения одной молекулы брома (экранированность двойных связей с обеих сторон атомами галоида).

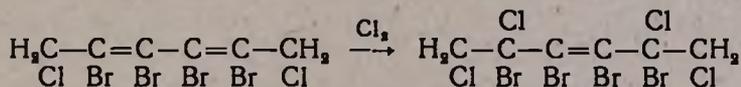
Подтвердить строение полученного гексабромгексадиена путем его озонирования или окисления не представлялось возможным ввиду его стойкости к озону и средствам окисления (перманганат калия, азотная кислота).

При хлорировании 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 присоединяются две молекулы хлора, в результате чего получается тетрахлортетрабромгексен.

Исходя из вышеизложенных соображений, мы полагаем, что хлорирование тетрабромгексатриена-1,3,5 идет по следующей схеме. Вначале хлор присоединяется по механизму 1-6:



в результате чего образуется 1,6-дихлор-2,3,4,5-тетрабромгексадиен-2,4. Последний в свою очередь, подвергаясь хлорированию по механизму 2-5, образует 1,2,5,6-тетрахлор-2,3,4,5-тетрабромгексен-3, который, подобно гексахлоргексену-3, дальнейшему хлорированию не подвергается:

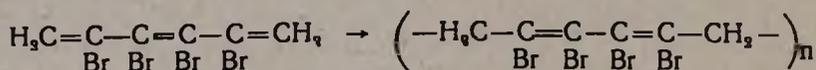


Как дихлортетрабромгексадиен, так и тетрахлортетрабромгексен, как это обычно имеет место с аналогичными соединениями, получают в жидкой и твердой модификациях.

Как было упомянуто выше, 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5 кристалличен и способен к полимеризации. Скорость его полимеризации во много раз превосходит скорость полимеризации его хлор-аналога—2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5. Его полимер является порошкообразным продуктом коричневого цвета, хорошо растворяющимся в обычных растворителях полимеров (бензол, дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод) и не растворяющимся в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах.

Исходя из строения 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 и наличия в нем трех сопряженных двойных связей, его полимеризация может протекать в основном по механизму 1—2, 1—4 и 1—6. Полимеризация по первым двум механизмам должна привести к разветвлениям и, следовательно, к сшитым нерастворимым полимерам.

То обстоятельство, что политетрабромгексатриен хорошо растворяется в органических растворителях, дает основание полагать, что полимеризация в основном идет по механизму 1—6, в результате, аналогично тому, что имеет место при реакции бромирования, оставшиеся двойные связи вследствие экранирования с обеих сторон атомами брома теряют способность к сшиванию:



Химический состав политетрабромгексатриена был установлен анализом на бром.

Экспериментальная часть

Бромирование дивинилацетилена в 1,2,3,4,5,6-гексабромгексен-3. В 750 мл трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой без затвора, капельной воронкой и термометром, помещался раствор 50 г (0,64 моля) дивинилацетилена в 330 г бензола. Раствор охлаждался ледяной водой и к нему из капельной воронки по каплям в течение часа приливалось 288 г (1,8 моля) брома. В указанных условиях температура реакционной смеси не превышала 10° и происходило быстрое обесцвечивание брома. После добавления всего количества брома перемешивание продолжалось еще полчаса, затем для удаления растворителя—бензола—реакционная смесь подвергалась перегонке с водяным паром. После удаления всего бензола и охлаждения продукт реакции кристаллизовался. Его отделяли от воды отсасыванием на воронке Бюхнера и сушили на воздухе. Выход сырого гексахлорида 330 г (92% теории). Путем многократной фракционной кристаллизации из 96%-ного спирта были выделены две модификации гексахлорида. Одна из них, основная, составляющая 1/5 общего количества продукта, имела т. пл. 104—105°, вторая—81°.

Дегидробромирование 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3 в 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5. В 750 мл трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещалось 87 г (0,15 моля) гексабромгексена-3 и 235 г 96%-ного этилового спирта. Реакционная смесь охлаждалась ледяной водой до 2°, после чего при умеренном перемешивании через свободное горло колбы по порциям в течение 20 минут добавлялось 13,7 г (0,3 моля—10% излишек) чешуйчатой гидроокиси натрия, затем охлаждение прекращалось, вследствие чего температура реакционной смеси медленно (в течение 30 минут) достигала 30°. Перемешивание продолжалось еще 30 минут при

нагревании смеси до 40°. После охлаждения основная часть образовавшегося тетрабромгексатриена выпадала в виде коричневых кристаллов, которые отделялись отсасыванием на бюхнеровской воронке и тщательно промывались водой для удаления остатков образовавшегося бромистого натрия. Из фильтрата после отгонки спирта вместе с кристаллами бромистого натрия выпадало некоторое количество кристаллов тетрабромида, который промывался водой и присоединялся к основной массе. Выход 30 г (50% теории). После двукратной перекристаллизации из 96%-ного спирта тетрабромгексатриен получался в виде светло-коричневых кристаллов с т. пл. 81°.

Найдено %: Br 80,30

$C_6H_4Br_4$. Вычислено %: Br 80,80.

Озонирование 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5. Через раствор 8 г тетрабромгексатриена в 80 г четыреххлористого углерода при -20° в течение 7 часов пропускался со скоростью 25 л/час. кислород с 5%-ным содержанием озона

После удаления растворителя в вакууме, гидролиза озонида и отгонки воды, в которой формальдегид определялся аммиачным раствором окиси серебра, остались коричневые кристаллы (3,1 г), после промывки хлороформом они имели т. пл. 230°. По литературным данным, т. пл. дибромфумаровой кислоты 229°.

Найдено %: Br 58,47

$C_4H_4Br_2O_4$. Вычислено %: Br 58,40.

Бромирование 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 в 1,2,3,4,5,6-гексабромгексадиен-2,4. К раствору 7 г (0,017 моля), свежеперекристаллизованного тетрабромгексатриена в 70 г четыреххлористого углерода по каплям добавлялся бром, и раствор выставлялся на солнце. Добавление брома прекращалось, когда от последней его капли раствор переставал обесцвечиваться. На бромирование пошло 2,83 г (0,017 моля) брома. После удаления растворителя в вакууме часть реакционного продукта выкристаллизовывалась. Кристаллы отделялись от жидкой части отсасыванием на фильтре Шотта. После перекристаллизации из 96%-ного спирта они имели т. пл. 193—194°.

Найдено %: Br 85,89

$C_6H_4Br_6$. Вычислено %: Br 86,02.

Жидкая часть продукта реакции перегонялась при 162°/1—2 мм; d_4^{20} 2,753; n_D^{20} 1,6825.

Найдено %: Br 86,82

$C_6H_4Br_6$. Вычислено %: Br 86,02.

Хлорирование 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 в 1,2,5,6-тетрахлор-2,3,4,5-тетрабромгексен-3. Раствор 5 г тетрабромгексатриена в 50 г четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой насыщался хлором и оставлялся на ночь. После уда-

ления растворителя в вакууме часть реакционного продукта выкристаллизовалась. Кристаллы после фильтрации через фильтр Шотта и промывки горячим спиртом имели т. пл. 181°.

Найдено %: ClBr 85,20

$C_6H_4Cl_4Br_4$. Вычислено %: ClBr 85,80.

Жидкая часть продукта подвергалась вакуум-фракционной перегонке. Основная часть перегонялась при 140°/1 мм; d_4^{20} 2,3855; n_D^{20} 1,6109. MR_D найдено 79,03, вычислено 79,96.

Найдено %: ClBr 86,30

$C_6H_4Cl_4Br_4$. Вычислено %: ClBr 85,80.

Самопроизвольная полимеризация 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5. 3 г свежеперекристаллизованного тетрабромгексатриена хранились в закрытой пробирке при комнатной температуре (18—20°) в течение 15 дней, после чего вещество промывалось горячим спиртом и высушивалось в вакуум-эксикаторе. Остаток 2,2 г (73,3%). Полученный полимер представлял собой порошок светло-коричневого цвета, хорошо растворялся в хлороформе, CCl_4 , дихлорэтане и не растворялся в спиртах, ацетоне и эфирах.

Найдено %: Br 79,82

$(C_6H_4Br_4)_n$. Вычислено %: Br 80,78.

Стабилизация 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5. К раствору 3 г тетрабромгексатриена в 10 г бензола в пробирке добавлялось 0,015 г (0,5% от мономера) гидрохинона. Закрытая пробирка хранилась 15 дней. По истечении указанного срока растворитель был удален в вакууме. Оставшиеся кристаллы были полностью растворены в горячем спирте и имели т. пл. 81°.

Выводы

1. Дегидробромированием 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3 получен кристаллический мономер—2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5.
2. Показаны способность тетрабромгексатриена к самопроизвольной полимеризации в кристаллическом состоянии и способ его стабилизации.
3. Бромированием 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 получен 1,2,3,4,5,6-гексабромгексадиен-2,4 в твердой и жидкой модификациях.
4. Хлорированием 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 получен 1,2,5,6-тетрахлор-2,3,4,5-тетрабромгексен-3 в твердой и жидкой модификациях.
5. Все вышеуказанные соединения синтезированы и охарактеризованы впервые.

Ս. Ն. Հակոբյան և Հ. Ա. Գաբրիելյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՍՏԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III. Աինթեզներ 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3-ի բազայի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդման մեջ շարադրված էին սինթեզներ դիվինիլացետիլենի քլորացումից ստացվող 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսենի բազայի վրա: Սույն հաղորդման մեջ բերված է 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3-ի հիման վրա համանման հետադոտոթլուենների արդյունքը:

Ցույց է տրված, որ դիվինիլացետիլենը բրոմելուց հիմնականում գոյանում է տրանս-1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3, որի դեհիդրոբրոմացումը տալիս է տրանս-2,3,4,5-տետրաբրոմհեքսատրիեն-1,3,5:

Վերջինս բյուրեղային նյութ է (81° հալման կետով), որն ընդունակ է բյուրեղային վիճակում պոլիմերվելու, և տալիս է փոշիանման լուծելի պոլիմեր: Ցույց է տրված, որ երկար պահելու դեպքում նրա ինքնաբուխ պոլիմերումը կարելի է արգելակել, նրա լուծույթին ավելացնելով սովորական ստաբիլիզատորներ՝ հիդրոխինոն, ֆենիլնաֆթիլամին և այլն:

Տետրաբրոմհեքսատրիենը բրոմելիս իրեն մեկ մոլ բրոմ միացնելով տալիս է 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսադիեն-2,4 երկու, պինդ և հեղուկ, մոդիֆիկացիաների ձևով, բայց քլորելիս միացնում է 2 մոլ քլոր և վեր է ածվում տետրաքլորտետրաբրոմ հեքսեն-3-ի, նույնպես երկու, պինդ և հեղուկ մոդիֆիկացիաների ձևով:

Ինչպես տետրաբրոմհեքսատրիենը, այնպես էլ նրա ածանցյալները սինթեզված և բնութագրված են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 155 (1960).
2. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. O. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
3. Lespieau, Guillemont, C. r. 195, 245 (1932).
4. Lutz, J. Am. Chem. Soc. 52, 3405 (1930).