

А. Н. Аколян и А. М. Саакян

## Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение IV. Изучение реакции конденсации 1,2,3,4,5,8-гексахлоргексена-3  
с бензолом

Реакция и продукты конденсации алкилгалоидов с ароматическими соединениями являлись в прошлом и продолжают оставаться в течение последних десяти лет объектами многочисленных и многосторонних исследований.

В большинстве из этих работ применялись в качестве ароматического соединения бензол [1—5, 11, 16—21], в качестве алкилгалоида—дихлорэтан [1—4, 6—8, 15, 17—19], а в качестве катализатора—главным образом хлористый алюминий. Кроме дихлорэтана, в отдельных работах применялись трихлорэтилен [5, 11], тетрахлорэтилен, тетрахлорэтан и гексахлорэтан [5], хлористый метилен [14], бензотрихлорид [20], замещенные в ядре хлор-, фтор-, нитропроизводные бензилхлорида [22], галоидопроизводные кротоновой кислоты [9], 1,4-дихлорбутан [12], 1,3-хлорбромпропан [21] и др. В качестве ароматического соединения в реакциях поликонденсации с целью изучения механизма реакции, сравнительной активности компонентов и других закономерностей, кроме бензола, применялись толуол [2, 7], фтор, хлор- и бромбензолы [14], *о*-дихлорбензол [8], дифенил, дифенилметан, дифенилэтан [15] и др.

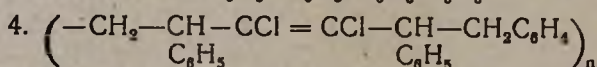
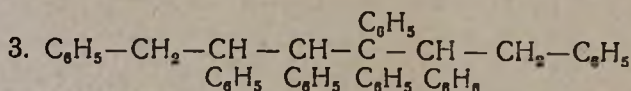
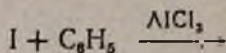
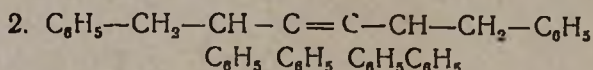
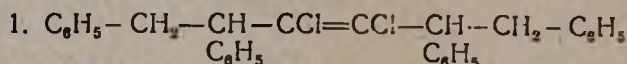
В зависимости от условий реакции конденсации—характера и соотношения исходных компонентов, температуры и т. д.—в одних случаях получают алкилированные ароматические мономерные, в других—низкомолекулярные полимерные соединения. Так, например, в продуктах конденсации бензола с дихлорэтаном были обнаружены сим-дифенилэтан, *п*-дифенетилбензол, *п,п'*-дифенетилдифенилэтан [2] и другие низкомолекулярные смолистые вещества, а конденсацией бензола с трихлорэтиленом, в зависимости от условий, получали сим-тетрафенилэтан и смолы.

В этом отношении характерны результаты исследований Шамданова [12], где взаимодействие бензола с 1,4-дихлорбутаном привело к полициклическим гидроароматическим соединениям: тетралину, октагидроантрацену, октагидрофенантрону, трифенилену и др.

Систематические исследования в этой области проводили Колесников и Коршак с сотрудниками [3—8, 14—15, 17—19, 22]. Вопросы кинетики реакций, конденсации алкилхлоридов—порядок реакции, влияние растворителя, характер катализа и т. д.—освещены в работах Лебедева [16].

За последние годы в связи с возросшей потребностью в терефталевой кислоте для производства полиэфиров типа терилена некоторые исследования были направлены в сторону разработки нового способа получения терефталевой кислоты путем окисления продуктов конденсации бензола и толуола с дихлорэтаном азотной кислотой [7, 10, 13]. В этом отношении отличаются работы Леваневского и Чуканова [13], а по части разработки окисления алкилированных ароматических соединений азотной кислотой — Назарова с сотрудниками [23].

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3 (I). Последний, как известно [24], является основным продуктом хлорирования дивинилацетилена и в реакции конденсации с бензолом может выступать как трехфункциональное соединение (омыляемые и неомыляемые атомы хлора и экранированная двойная связь). В нем сочетаются функции полигалоидированных этиленов и этанов. Поэтому при конденсации гексахлоргексена-3 с бензолом в присутствии хлористого алюминия, в зависимости от условий реакции, можно было ожидать образования следующих основных и многих других низкомолекулярных и полимерных соединений:



Результаты опытов показали, что в подобранных нами условиях конденсация приводит к двум продуктам. Один из них (50% выход) представляет собой игольчатые кристаллы с т. пл. 198—199°, которым по элементарному составу и по различным реакциям превращения соответствует первая из вышеприведенных структур, т. е. 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексен-3, отличающийся нерастворимостью в спиртах, ацетоне, петролейном эфире, плохо растворяющийся в хлороформе, бензоле; в дихлорэтано и четыреххлористом углероде растворяется плохо на холоду и хорошо при нагревании. При окислении 15—20%-ной азотной кислотой в автоклаве при 200—220° превращается в бензойную кислоту.

Второй продукт конденсации нами близко еще не изучен. Он является некристаллизуемой, неперегоняемой в вакууме и нелетучей с водяным паром вязкой массой, близкой по элементарному составу к тетрафенилдихлоргексену-3, но отличающейся от него хорошей растворимостью во всех органических растворителях, кроме спиртов.

Таблица

Результаты опытов конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3  
в присутствии хлористого алюминия

| №№ п/п | Количество в г |          | Молярное<br>соотнош.<br>$\frac{C_6H_6}{C_6H_7Cl_3}$ | $AlCl_3$ в г | Молярн. со-<br>отнош.<br>$\frac{C_6H_6Cl_2}{AlCl_3}$ | Т. реакции<br>в °C | Продолжи-<br>тельность<br>реакции в<br>часах | $HCl$ в г | Выход кри-<br>сталлич.<br>ТФДХГ-3 |      |
|--------|----------------|----------|-----------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----------|-----------------------------------|------|
|        | $C_6H_6Cl_3$   | $C_6H_6$ |                                                     |              |                                                      |                    |                                              |           | в г                               | в %  |
| 1      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 7,4          | 1:1,2                                                | 2-3                | 2                                            | 5,2       | 12                                | 52   |
| 2      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 7,4          | 1:1,2                                                |                    | 2,5                                          | 6         | 12                                | 52,6 |
| 3      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 7,4          | 1:1,2                                                | 2-3                | 2,20 м                                       | 5,1       | 11,8                              | 51,7 |
| 4      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 7,4          | 1:1,2                                                | 2-10               | 2                                            | 5,4       | 11,1                              | 48,7 |
| 5      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 6,7          | 1:1                                                  | 1-1,5              | 2                                            | 5,2       | 11                                | 48,2 |
| 6      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 6,7          | 1:1                                                  | 3-10               | 3                                            | 6,2       | 10,8                              | 47,3 |
| 7      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 4,07         | 1:0,6                                                | 2-3                | 3                                            | 6,4       | 8,6                               | 37,7 |
| 8      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 9,4          | 1:1,4                                                | 2-3                | 2                                            | 5,6       | 11,3                              | 51,3 |
| 9      | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 13,34        | 1:2                                                  | 2-3                | 2,15 м                                       | 5,4       | 10,5                              | 46,0 |
| 10     | 14,5           | 46       | 1:12                                                | 6,7          | 1:1                                                  | 3-4                | 2                                            | 6,9       | 10                                | 43,8 |
| 11     | 29             | 46,8     | 1:6                                                 | 6,7          | 1:0,5                                                | 10                 | 1,5                                          | 18        | 5,85                              | 25,7 |
| 12     | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 6,7          | 1:1                                                  | 3-20               | 5,5                                          | 6,4       | 7                                 | 30,7 |
| 13     | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 7,4          | 1:1,2                                                | 50-75              | 2,5                                          | 10,7      | 2,5                               | 11   |
| 14     | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 1,34         | 1:0,2                                                | 40                 | 3,20 м                                       | 7,9       | 7,7                               | 33,7 |
| 15     | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 1,34         | 1:0,2                                                | 30-40              | 2                                            | 6,7       | 7                                 | 30,7 |
| 16     | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 1,34         | 1:0,2                                                | 25-80              | 4,15 м                                       | 8,7       | 6,2                               | 27,2 |
| 17     | 14,5           | 93,6     | 1:24                                                | 2,68         | 1:0,4                                                | 20-30              | 4                                            | 6,8       | 8,3                               | 36,4 |

В начале мы решили заняться изучением оптимальных условий образования кристаллического тетрафенилдихлоргексена-3. С этой целью была поставлена серия опытов, где варьировались молярные соотношения реагирующих компонентов, температура и продолжительность реакции. Результаты этих опытов, приведенные в таблице, показывают, что при значительном излишке бензола, часть которого играет роль растворителя, существенное значение имеет количество хлористого алюминия. Как показали результаты опытов №№ 1-6, наилучшие выходы (50%) кристаллического тетрафенилдихлоргексена-3 получаются в условиях, когда на каждый моль гексахлоргексена-3 берется один моль хлористого алюминия. Увеличение количества хлористого алюминия свыше указанного соотношения, как показали результаты опытов №№ 8-9, не увеличивает выхода тетрафенилдихлоргексена-3. Наоборот, при взятии  $AlCl_3$  в количестве менее эквимолекулярного соотношения к гексахлоргексену-3 (опыт № 7) выход кристаллического продукта падает.

Что касается оптимального количества второго компонента реакции—бензола, для получения хороших выходов кристаллического тетрафенилдихлоргексена-3, как показали результаты большинства опытов, оно равняется 24 молям бензола на моль гексахлоргексена-3. В.

опыте № 10, где молярное соотношение бензола к гексахлориду было 12:1, имело место соответственное падение выхода кристаллического продукта. Это падение еще больше в опыте № 11, где с резким уменьшением соотношения бензола к гексахлориду одновременно уменьшалось и количество хлористого алюминия.

Оказалось, что реакция конденсации бензола с гексахлоргексен-3 в присутствии хлористого алюминия экзотермична, и для получения хороших выходов тетрафенилдихлоргексена-3 требуется охлаждение реакционной смеси до температуры 4—5°. При прочих равных условиях проведение реакции при более высоких температурах приводит к падению выхода кристаллического тетрафенилдихлоргексена-3 и повышению количества смолистого продукта (см. оп. № 12, 13).

В опытах №№ 15—17 было достигнуто некоторое улучшение выхода путем проведения реакции при повышенной температуре с одновременным уменьшением количества хлористого алюминия.

Как видно из таблицы, продолжительность реакции составляет от 1,5 до 4-х часов и равна времени, необходимому для полного выделения хлористого водорода плюс 0,5—1 час дополнительного перемешивания реакционной смеси.

В установлении оптимальных условий реакции некоторым критерием может служить также количество выделяющегося в процессе конденсации хлористого водорода. Как видно из данных таблицы, оно в большинстве случаев незначительно ниже вычисленного (7,4 г) количества.

Предварительные опыты конденсации бензола с гексахлоргексен-3 с применением безводного хлорного железа взамен хлористого алюминия показали, что последний для данной реакции является слабым катализатором: при комнатной температуре отщепление хлористого водорода не имеет места, при нагревании реакционной смеси—оно очень слабое.

### Экспериментальная часть

*Конденсация бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексен-3 в 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексен-3.* В четырехгорлой круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной мешалкой со ртутным затвором, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным через хлоркальциевую трубку с ловушкой для поглощения хлористого водорода, помещают 6,7 г (0,05 моля) безводного хлористого алюминия и 2/3 части общего количества (93,6 г, 1,2 моля) сухого бензола. Температуру смеси путем охлаждения ее снаружи ледяной водой доводят до 5°, после чего при непрерывном перемешивании по каплям в течение 30—40 минут приливают раствор 14,5 г (0,05 моля) гексахлоргексена-3 в остальной трети бензола. При этом становится возможным понижение температуры смеси до 2—3°. По прекращении выделения хлористого водорода перемешивание продолжают еще час.

В заключение реакционную массу приливают к подкисленной кашице колотого льда, при этом темно-окрашенная смесь делается светло-желтой, отделяется от водного слоя. Для удаления излишка бензола продукт подвергается перегонке с водяным паром. Оставшуюся после удаления бензола смолообразную массу несколько раз промывают маленькими порциями ацетона; не перешедшая в ацетон белая порошкообразная масса перекристаллизовывается из дихлорэтана, блестящие палочкообразные кристаллы с т. пл. 199°. Выход 11–12 г (50–52% теоретич.).

Найдено %: С 79,2; Н 5,57; Cl 15,93; М по Расту 444  $C_{30}H_{26}Cl_2$ . Вычислено %: С 78,7; Н 5,68; Cl 15,53; М—457.

Перешедшее в ацетон вещество после удаления ацетона представляет собой коричневую вязкую массу, которая хорошо растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, ацетоне и не растворяется в спиртах (предполагаются низкомолекулярные продукты поликонденсации).

*Окисление 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 разбавленной азотной кислотой при температуре 200–220°.* Навеска тетрафенилдихлоргексена-3 с двадцатикратным количеством 20%-ной азотной кислоты нагревалась в автоклаве при 220° 2 часа. После остывания отфильтровывались выпавшие кристаллы бензойной кислоты (выход более 70%), которые после сублимации имели т. пл. 119–120° и кислотное число 323; вычислено 327.

### В ы в о д ы

1. Изучена реакция конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3.

2. Показано, что в соответствующих условиях одним из основных продуктов конденсации является 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексен-3.

3. Изучено влияние различных условий реакции (соотношение компонентов, температура, количество катализатора) на выход тетрафенилдихлоргексена-3.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 7 III 1960

Ա. Մ. Հակոբյան եւ Ա. Մ. Սահակյան

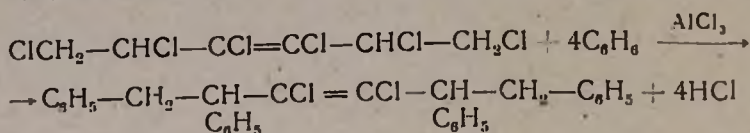
### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՑԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV. 1,2,3,4,5,6-Հեքսաքլորհեքսեն-3-ի կոդեհնուման բեցզոլի հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հաղորդման մեջ շարադրված է դիվինիլացետիլենի քլորմածք ստացվող 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ի և բենզոլի կոդեհնուման ուսումնասիրությունը ալյումինումի քլորիդի ներկալուծվածք

Ցույց է տրված, որ որոշ պայմաններում տեղի է ունենում միայն սա-  
պոնացող քլորների փոխարինումը ֆենիլ խմբերով: Որպես սեպակցիայի նիմ-  
նական արդյունք գոյանում է 1,2,5,6-տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3:



Ուսումնասիրվել են դանադան պայմանների՝ (ներգործող նյութերի  
մոլային հարաբերության, սեպակցիայի տեղումնային, ջերմաստիճանի, ինչպես  
նաև կատալիզատորի քանակի) ազդեցությունը դոպացող տետրաֆենիլդիքլոր-  
հեքսեն-3-ի ելքի վրա:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебanskiй, Г. И. Мироненко, ЖПХ 14, 618 (1941).
2. А. Ф. Добрянский, Ю. И. Корнилова, Сб. статей по общей химии 1. АН СССР, Москва, 1953, 315.
3. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ЖОХ 18, 198 (1948).
4. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 5, 596 (1951).
5. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, Сб. статей по общей химии 2. АН СССР, Москва, 1953, 1020.
6. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 2, 359 (1955).
7. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 6, 1059 (1955).
8. В. С. Колесников, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 6, 1100 (1955).
9. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР 1, 111, 114 (1956).
10. Като, Кодاما, Ямагиси, японск. пат. 8932 (1955) [РЖ (Хим) 1958, 2218 п.].
11. Н. В. Васильева, И. П. Цукерваник, ЖОХ 7, 1767 (1957).
12. К. М. Шамданов, ДАН УзССР 11, 37 (1957).
13. О. Е. Леваневский, Н. П. Чуканов, Тр. ин-та химии АН Киргиз. ССР 8, 87 (1957).
14. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 12, 1478 (1957).
15. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1, 85 (1958).
16. Н. Н. Лебедев, ЖОХ 28, 1151 (1958).
17. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН 4, 492 (1958).
18. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН 5, 600 (1958).
19. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН 5, 605 (1958).
20. И. П. Цукерваник, Э. Я. Белинсон, ЖОХ 23, 2038 (1958).
21. И. П. Цукерваник, И. М. Ковина, Л. В. Бугрова, Узб. хим. журнал 5, 69 (1958).
22. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 9, 1123 (1958).
23. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов, А. В. Семеновский, ДАН СССР 6, 1003 (1954).
24. D. D. Coffman, W. H. Carthers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040—7 (1933).