

А. Н. Акопян и А. М. Саакян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

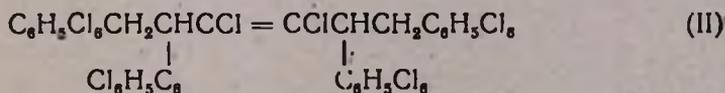
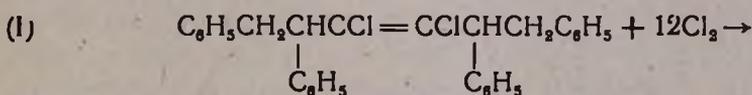
Сообщение V. Некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3 (продукт хлорирования дивинилацетилена) [2] одним из основных продуктов конденсации является 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексен-3. В настоящей работе излагаются результаты изучения некоторых реакций (хлорирование, нитрование) указанного тетрафенилдихлоргексена-3, а также свойства и превращения полученных хлор- и нитропроизводных.

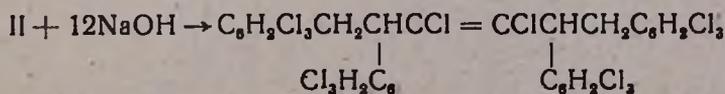
При хлорировании тетрафенилдихлоргексена-3, в зависимости от условий хлорирования, можно было ожидать продуктов как замещения, так и присоединения. Из литературы известно, что хлорирование хлористого бензила при освещении солнечными лучами приводит к образованию $C_6H_5Cl_2-CHCl_2$ [3].

Одновременно известно, что из общеизвестных пестицидов гексахлоран „ДДТ“ и др. принадлежат к числу аналогичных соединений.

Поставленные нами опыты хлорирования тетрафенилдихлоргексена-3 в растворе четыреххлористого углерода при освещении электролампой в 1000 вт. привели к 100%-ному выходу единственного продукта состава $C_{30}H_{26}Cl_6$, что соответствует превращению фенильных групп в гексахлорциклогексильные:



Попытки подтверждения строения образовавшегося 1,2,5,6-тетра-(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3 путем его окисления 20%-ной азотной кислотой в автоклаве при 220° не увенчались успехом. Вещество осталось без изменений. Поэтому оно по аналогии с превращением гексахлоранов в тетрахлорбензолы было подвергнуто дегидрохлорированию в 1,2,5,6-тетра (2,4,6-трихлорфенил)-3,4-дихлоргексен-3:



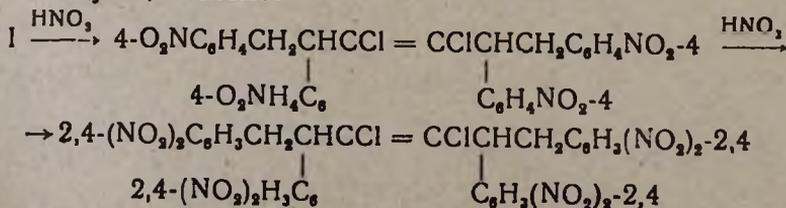
Окисление полученного трихлорфенил-соединения азотной кислотой привело к образованию трихлорбензойной кислоты с т. пл. 162—165°. Согласно литературным данным, из изомеров трихлорбензойных кислот изомер с расположением атомов хлора 2,3,5 плавится при 163°, с расположением 2,4,5, способный к сублимации, плавится при 162—164°, а с расположением 2,4,6—при 164°. Полученная нами кислота не сублимируется и по форме кристаллов и растворимости совпадает с изомером с расположением атомов хлора 2,4,6.

Испытание 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3, проведенное в отделе защиты растений Института земледелия МСХ АрмССР, показало, что, как можно было ожидать, аналогично гексахлорану он, хотя и обладает инсектицидным свойством, но слабо выраженным.

Что касается реакции нитрования, рассмотрение литературных данных показывает, что в большинстве случаев к ней прибегают для выяснения строения замещенных в ядре ароматических соединений. При этом аналогичные с тетрафенилдихлоргексеном-3 соединения при соблюдении некоторых условий (низкая температура) подвергаются так называемой мононитрации, в результате чего преобладает образование пара-нитросоединения, а в более жестких условиях (нагревание или применение нитрующей смеси) идет динитрация с расположением нитрогрупп в орто- и пара-положениях к имевшемуся заместителю [5]. Окислением арилмоно- или динитросоединения превращают в соответствующие нитробензойные кислоты.

В проведенных нами опытах нитрации тетрафенилдихлоргексена-3 также наблюдались вышеприведенные закономерности, т. е. нитрование азотной кислотой ($d = 1,52$) при охлаждении реакционной смеси давало тетранитрофенильное соединение—1,2,5,6-тетра (*п*-нитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3, а нитрование с нагреванием или нитрование нитрующей смесью приводило к октанитросоединению—1,2,5,6-тетра-(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексену-3. Последний получается также при нитровании азотной кислотой тетра(*п*-нитрофенил)дихлоргексена-3. При всех способах нитрации образование тринитрофенильного производного не было отмечено.

То обстоятельство, что из полученного нитросоединения—тетра-(нитрофенил)дихлоргексена-3 при окислении в автоклаве 20%-ной азотной кислотой при 270° образовалась *п*-нитробензойная кислота, а из тетра(динитрофенил)дихлоргексена-3—2,4-динитробензойная кислота, показывает, что нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 идет по следующей схеме:



Экспериментальная часть

Хлорирование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексен-3. В цилиндрический реактор диаметром 40 мм с доходящим до дна барботером и отводной трубкой, которая через склянку Тищенко с серной кислотой сообщается с атмосферой, помещается 15 г тетрафенилдихлоргексена-3 и 300 г четыреххлористого углерода. Смесь насыщается хлором при охлаждении снаружи ледяной водой до привеса 18—20 г и освещается электролампой в 1000 вт. с расстояния 30 см. Операция повторяется 2—3 раза, пока весь порошкообразный тетрафенилдихлоргексен-3, хлорируясь, не перейдет в раствор (всего 30 часов). После удаления растворителя и промывки оставшегося аморфного белого порошка метиловым спиртом получается 43 г (100% теории) 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3, плавящегося в интервале 204—224° (признак наличия различных модификаций).

Найдено %: С 27,48; Н 1,90; Cl 70,77
 $C_{30}H_{28}Cl_{28}$. Вычислено %: С 27,50; Н 1,98; Cl 70,51.

Дегидрохлорирование 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(2,4,6-трихлорфенил)-3,4-дихлоргексен-3. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещается 10 г тетрафенилдихлоргексена-3, 35 г ацетона и 20 г 96%-го спирта. Реактор снаружи охлаждается водой. При непрерывном перемешивании в течение 15 минут через свободный тубус вносится 4,5 г размельченной гидроокиси натрия. Перемешивание продолжается еще 3 часа при 50°, после чего реакционная смесь фильтруется, осадок несколько раз промывается водой для удаления хлористого натрия. Остаток 4,3 г (65% теорет.) слегка желтоватого порошкообразного 1,2,5,6-тетра(трихлорфенил)-3,4-дихлоргексена-3, который после растворения в бензоле и осаждения из метилового спирта плавится при температуре 132°, плохо растворяется в спиртах, ацетоне и петролиновом эфире, хорошо растворяется в четыреххлористом углероде, дихлорэтане и бензоле.

Найдено %: С 41,22; Н 1,28; Cl 57,65
 $C_{30}H_{14}Cl_{14}$. Вычислено %: С 41,3; Н 1,60; Cl 57,06.

Окисление 1,2,5,6-тетра(трихлорфенил)-3,4-дихлоргексена-3 20%-ной азотной кислотой при 220°. Навеска вещества с двадцатикратным по весу количеством 20%-ной азотной кислоты нагревается в автоклаве при 220° в продолжение 2,5 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровываются; после кристаллизации из воды имеют т. пл. 162—165°. Т. пл. 2,4,6-трихлорбензойной кислоты 164° [6].

Найдено %: Cl 47,6; кислотное число 173
 $C_7H_3O_2Cl_3$. Вычислено %: Cl 47,2; кислотное число 177.

Нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(п-нитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3. В 50 мл круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, помещают 5 г 98%-ной азотной кислоты и при непрерывном перемешивании и охлаждении ледяной водой по порциям вносят 5 г тетрафенилдихлоргексена-3. Через несколько минут смесь фильтруют, осадок промывают горячим дихлорэтаном для удаления непрореагировавшего исходного вещества, затем ацетоном.

Получается 5,1 г (75% теорет.) белого аморфного порошка с т. пл. 266—268°, отличающегося нерастворимостью в большинстве обычных органических растворителей (ацетон, бензол, ксилол, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, спирты, хлороформ, эфир).

Найдено %: С 56,56; Н 3,40; N 8,87; Cl 11,5
 $C_{30}H_{22}N_4O_6Cl_2$. Вычислено %: С 56,50; Н 3,45; N 8,89; Cl 11,1.

При окислении образца этого соединения 20%-ной азотной кислотой в автоклаве при 270° получается п-нитробензойная кислота, которая после сублимации плавится в соответствии с литературными данными при 238°. Кислотное число 245, содержание азота 8,4%.

$C_7H_5NO_4$. Вычислено: кислотное число 239; N 8,3%.

Нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3. Образец тетрафенилдихлоргексена-3 (3 г) с пятикратным количеством 98%-ной азотной кислоты при непрерывном встряхивании нагревается при 50—60° до полного его растворения (20—30 мин.). Нагревание продолжается еще 5—10 минут, после чего раствор выливается в ледяную воду, выпавший осадок фильтруется, промывается водой. Выход 5,3 г (98,8% теорет.). 1,2,5,6-Тetra(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3 представляет собой слегка желтоватый аморфный порошок, который хорошо растворяется в ацетоне, дихлорэтано, хлороформе, набухает в бензоле и ксилоле и не растворяется в спиртах, при нагревании, не плавясь, разлагается иногда со вспышкой.

Найдено %: С 44,31; Н 2,30; N 13,33; Cl 8,60
 $C_{30}H_{18}N_8O_{10}Cl_2$. Вычислено %: С 44,06; Н 2,2; N 13,70; Cl 8,69.

Нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3 нитрующей смесью. В пробирку наливают 6 г концентрированной серной кислоты и 10 г дымящей 98%-ной азотной кислоты. При наружном охлаждении пробирки ледяной водой и непрерывном встряхивании вносят по порциям 1 г кристаллического тетрафенилдихлоргексена-3. Последний, реагируя с нитрующей смесью, моментально растворяется. После разбавления реакционной смеси ледяной водой оседает 1,7 г (94% теорет.) желтого аморфного порошка—октанитросоединение.

Этот же продукт получается при встряхивании и нагревании до 50° 1 г 1,2,5,6-тетра(нитрофенил)-3,4-дихлоргексена-3 с 3 мл 98%-ной азотной кислоты до его полного растворения.

При окислении 1,2,5,6-тетра(динитрофенил)-3,4-дихлоргексана-3 в автоклаве 20%-ной азотной кислотой при 220° в продолжение двух часов и после выпарки излишка азотной кислоты были получены кристаллы динитробензойной кислоты, которые после перекристаллизации из бензола плавилась при 180—182°. По литературным данным [7], т. пл. 2,4-динитробензойной кислоты 182°.

Найдено %: N 13,7; кислотное число 196
 $C_7H_4N_2O_6$. Вычислено %: N 13,2; кислотное число 200.

В ы в о д ы

1. Изучены реакции и продукты хлорирования и нитрования 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексана-3 (продукта конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3).

2. Показано, что при хлорировании тетрафенилдихлоргексана-3 в четыреххлористом углероде при освещении электролампой в 100С вт. происходит только присоединение хлора к фенильным группам, в результате чего образуется 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексен-3.

3. Дегидрохлорирование 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексана-3 (по аналогии с превращением гексахлоранов в трихлорбензолы) приводит к образованию 1,2,5,6-тетра(2,4,6-трихлорфенил)-3,4-дихлоргексана-3.

4. Показано, что в зависимости от условий при нитровании 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексана-3 получается 1,2,5,6-тетра-(*п*-нитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3 или 1,2,5,6-тетра-(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3.

Все вышеуказанные соединения синтезированы впервые.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 7 III 1960

Ս. Կ. Հակոբյան եւ Ս. Մ. Սահակյան

**ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ
 ՀԱՆՈԳԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱԼՈՒՄ**

Հաղորդում V: 1,2,5,6-Տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի մի քանի
 ռեակցիաների մասին

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրել ենք 1,2,5,6-տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի նիտրման և քլորման ռեակցիաները և ստացված նյութերի հատկությունները:

Ցույց ենք տվել, որ տետրաֆենիլդիքլորհեքսեն-3-ը ածխածնի տետրաքլորիդում ֆոտոքլորման ենթարկելիս տեղի է ունենում միայն քլորի միացում ֆենիլային խմբերին, որի հետևանքով դրանում է 1,2,5,6-տետրա(հեքսաքլորցիկլոհեքսիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3: Վերջինս դեհիդրոքլորման են-

թարկվելիս (հեքսաքլորանները տրիքլորբենզոլի փոխարկվելու անալոգիայով) ստացվում է 1,2,5,6-տետրա(2,4,6-տրիքլորֆենիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3:

Յուլց է տրված, որ նալած 1,2,5,6-տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի նիտրման պայմաններին, գոյանում են 1,2,5,6-տետրա(4-նիտրոֆենիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3, կամ 1,2,5,6-տետրա(2,4-դինիտրոֆենիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3:

Վերոհիշյալ բոլոր միացութունները սինթեզված և բնութագրված են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Акопян, А. М. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 269 (1960).
2. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040 (1933).
3. Van der Linden, Rec. trav. chim. 57, 1033 (1938).
4. E. N. Huntress, „Organic Chlorine Compounds“, New York, 1948.
5. Escales, Ber. 37, 3599 (1904); Friedländer, Cohn, Monatsh 23, 545 (1902).
6. Sudborough, J. Chem. Soc. 1895, 67, 602.
7. И. Хейльборн, Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений. ИЛ, Москва, 1949.