

А. Н. Акопян и В. С. Асламазян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение VII. О реакции и продуктах фотохлорирования
1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3

1,2,3,4,5,6-Гексахлоргексен-3 с т. пл. 58—59 был выделен впервые Коффманом и Карозерсом из продуктов хлорирования дивинилацетилена в четыреххлористом углероде и охарактеризован ими как соединение, стойкое к озону и горячей азотной кислоте и не подвергающееся дальнейшему хлорированию даже при повышенной температуре на свету [1].

В одной из предыдущих работ [2] нами сообщалось о наличии в продуктах хлорирования дивинилацетилена другой модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с т. пл. 91° и путем химических превращений обеих модификаций, а также изомеризацией цис-модификации в транс- было показано, что они являются геометрическими изомерами [3].

В настоящее время дивинилацетилен является многотоннажным побочным продуктом процесса димеризации ацетилена в моновинилацетилен в производстве хлоропренового каучука. С расширением производства полихлоропрена тоннаж дивинилацетилена соответственно увеличится, что приведет к изысканию путей его квалифицированной утилизации. В этом аспекте, нам кажется, одним из способов его использования будет хлорирование его в гексахлоргексен-3, а последний послужит основой для многообразных синтезов. Одновременно исследование реакции и продуктов галоидирования дивинилацетилена способствует пополнению рядов насыщенных и ненасыщенных галоидопроизводных гексана. Поэтому многостороннее изучение процесса и продуктов хлорирования дивинилацетилена является актуальным и представляет определенный интерес.

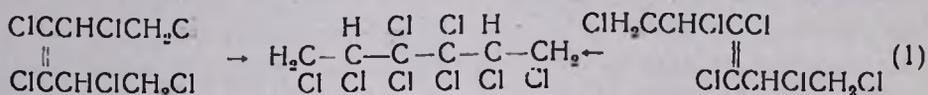
Проведенные нами исследования по дальнейшему хлорированию гексахлоргексена-3 показали, что упомянутые выше утверждения о его стойкости к хлорированию не совсем верны и что гексахлоргексен-3 в растворе четыреххлористого углерода под непосредственными солнечными лучами или при освещении электролампой в 1000 вт хлорируется; при этом, в зависимости от продолжительности хлорирования, основным продуктом является 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3, а при очень длительном фотохлорировании — гексахлорэтан.

То обстоятельство, что фотохлорирование полученного декахлорида ведет также к гексахлорэтану, является доказательством того,

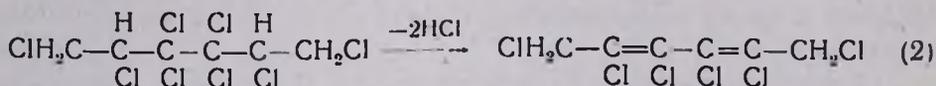
что при образовании гексахлорэтана из гексахлоргексена-3 декахлорид является одним из промежуточных продуктов.

Специальными опытами было показано, что фотохлорирование как цис-, так и транс-гексахлоргексенов-3 приводит к одному и тому же 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексену-3, т. е. в начале хлорирования в один момент нарушается двойная связь в гексахлоргексенах-3, являющаяся причиной цис-транс-изомерии, а в дальнейшем она вновь возникает однозначно для обоих случаев хлорирования. Это дает основание для предположения следующего механизма хлорирования цис- и транс-гексахлоргексенов-3 в декахлоргексен-3.

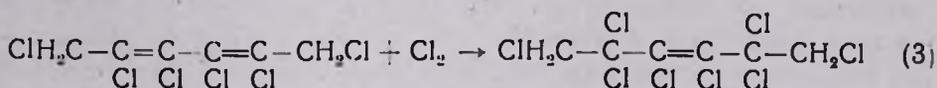
Вначале под действием света хлорируется двойная связь в обеих модификациях гексахлоргексенов-3, в результате чего образуется 1,2,3,3,4,4,5,5,6-октахлоргексан (1):



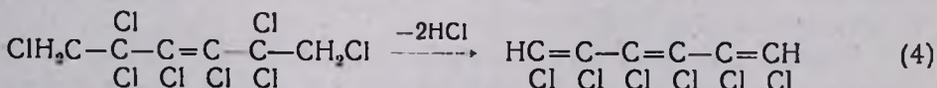
При этом образовавшийся октахлоргексан, подобно другим соединениям, которые легко отщепляют хлористый водород [4], превращается в гексахлоргексадиен (2):



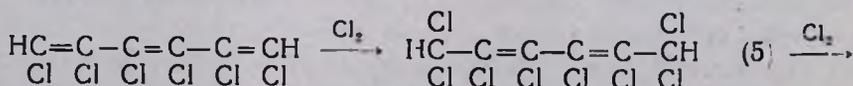
Последний, хлорируясь по механизму 2—5 по концам сопряженной системы двойных связей, превращается в 1,2,2,3,4,5,5,6-октахлоргексен-3 (3):

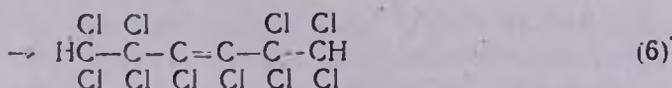


который, в свою очередь, будучи нестойким, теряет две молекулы хлористого водорода и превращается в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5 (4):

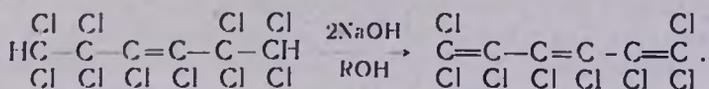


Наконец, образовавшийся гексахлоргексатриен (4), хлорируясь вначале по механизму 1—6, превращается в 1,1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексадиен-2,4 (5), а последний по механизму 2—5 превращается в стойкое в условиях реакции соединение 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3 (6):



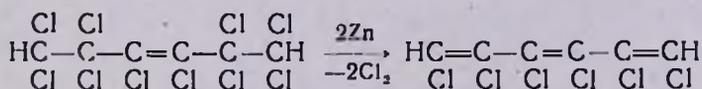


Строение декахлоргексена-3 было установлено путем его дегидрохлорирования спиртовым раствором едкого натра в описанное в литературе [5] соединение 1.1.2.3.4.5.6.6-октахлоргексатриен-1,3,5:

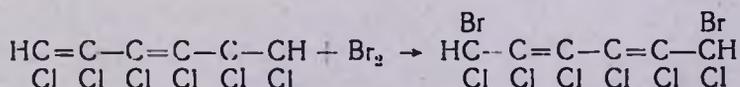


Выделением и идентификацией гипотетических промежуточных соединений мы не занимались. При выделении декахлорида из реакционной массы после удаления растворителя (CCl_4) и перекристаллизации его из метилового спирта в маточном растворе были обнаружены кристаллы, которые по т. пл. (130—131) и по содержанию хлора (78,6%) идентичны с полученным Вейгнером с сотрудниками [6] хлорированием дивинилацетилена 1,2,3,3,4,4,5,6-октахлоргексаном. Однако, как нам кажется, одного лишь процента содержания хлора недостаточно для придания октахлориду указанного строения, так как приведенные нами выше октахлоргексен (3) и октахлоргексадиен (5) содержанием хлора не очень отличаются от октахлоргексана. Поэтому нам кажется более вероятным для октахлорида строение 1,2,2,3,4,5,5,6-октахлоргексена-3 (3), а возможно, и октахлоргексадиена (5), что нуждается в экспериментальном доказательстве.

Декахлоргексен-3, кроме дегидрохлорирования, предпринятого для установления его строения, был подвергнут также дехлорированию цинковой пылью в этиловом спирте: при этом, в результате отщепления двух молекул хлора, был получен предположительно 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5:



который при фотохлорировании, присоединяя две молекулы хлора, превращается обратно в исходный декахлоргексен-3, а при бромировании присоединяет, подобно полученным нами другим аналогичным галотриенам [2], одну молекулу брома, превращаясь в 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4:



Экспериментальная часть

Фотохлорирование транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3. Раствор 20 г транс-гексахлоргек-

сена-3 в 100 г CCl_4 в цилиндрическом реакторе насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной водой (привес 17 г) и выставлялся на солнце (т. 30—40 С), реактор сообщался с атмосферой через капилляр; операция повторялась 5 раз (5 дней). После удаления растворителя под небольшим вакуумом из оставшейся кристаллической массы промывкой и перекристаллизацией из метилового спирта было выделено 10,2 г (34,6%) декахлоргексена с т. пл. 143, который после двукратной кристаллизации из метилового спирта имел т. пл. 146.

Декахлоргексен-3 хорошо растворяется в бензоле, эфире, дихлорэтано, четыреххлористом углероде, хлороформе, ацетоне, а в метиловом и этиловом спиртах—при нагревании.

Найдено %: Cl 82,67; H 0,6; C 16,91
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_{10}$. Вычислено %: Cl 82,75; H 0,46; C 16,78.

После отгонки метилового спирта было выделено 12,8 г окта-хлорида с т. пл. 125, который после двукратной перекристаллизации из метилового спирта плавился при 130—131.

Найдено %: Cl 78,66
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_8$. Вычислено %: Cl 78,45.

Получение 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 фотохлорированием цис-модификации гексахлоргексена-3. В вышеописанных условиях раствор 5 г цис-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в 50 г CCl_4 насыщался хлором (привес 7 г) и выставлялся на солнце. На следующий день после удаления растворителя и обработки метанолом было получено 2,8 г (38%) кристаллического декахлорида с т. пл. 143, который после двукратной перекристаллизации имел т. пл. 146. Проба смешения декахлоридов, полученных из цис- и транс-гексахлоргексенов-3, депрессии температуры плавления не дала.

Фотохлорирование транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3 при освещении электролампой в 1000 вт. В тех же условиях раствор 30 г транс-гексахлоргексена-3 в 200 г CCl_4 насыщался хлором (т. 15, привес 12 г) при освещении реактора электролампой в 1000 вт с расстояния 40 см. Операция повторялась 8 раз, освещение—в течение 140 часов (т. 30—40). После удаления растворителя и обработки метанолом было получено 13 г (30%) кристаллического декахлоргексена, который после перекристаллизации имел т. пл. 146.

Найдено %: Cl 82,70; H 0,54; C 16,77
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_{10}$. Вычислено %: Cl 82,75; H 0,46; C 16,78.

В аналогичных условиях хлорирование цис-гексахлоргексена-3 дало такие же результаты.

Фотохлорирование транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в гексахлорэтан. Раствор 3 г транс-гексахлорида в 30 г CCl_4 в цилиндрическом реакторе насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной

водой и выставлялся на солнце (т. 30—40). В течение месяца операция насыщения повторялась 9 раз (по мере обесцвечивания раствора). После удаления растворителя из остатка с водяным паром было отогнано 2,8 г сублимирующихся кристаллов с камфорным запахом с т. пл. в закрытом капилляре 183—185°.

Найдено %: Cl 89,79
C₂Cl₆. Вычислено %: Cl 89,87.

Проба смешения с заведомым образцом гексахлорэтана депрессии температуры плавления не дала.

Фотохлорирование 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 в гексахлорэтан. Раствор 3,4 г декахлорида в 30 г CCl₄ ежедневно по 2 раза в течение 7 дней насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной водой и выставлялся на солнце (т. 30—35). После удаления растворителя было получено 3 г сублимирующихся кристаллов с камфорным запахом с т. пл. 185°.

Найдено %: Cl 89,03
C₂Cl₆. Вычислено %: Cl 89,87.

Дегидрохлорирование 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 в 1,1,2,3,4,5,6-октахлоргексатриен-1,3,5. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, при непрерывном перемешивании к раствору 3 г едкого кали в 30 мл 96%-ного этилового спирта через свободный тубус в течение 40 минут добавлялось 10 г декахлорида. Перемешивание продолжалось еще 3 часа при 40—50 (водяная баня), после чего реакционная смесь выливалась в воду; выделялось 7,4 г кристаллов (90% теоретич.) с т. пл. 63—65°, которые после двукратной перекристаллизации (из спирта) плавилась при 71—72° (по литературным данным [5], т. пл. 72°). Вещество отличается высокой химической стойкостью, не хлорируется даже при освещении, не подвергается окислению дымящей азотной кислотой.

Найдено %: Cl 79,61; C 20,22
C₂Cl₆. Вычислено %: Cl 79,7; C 20,20.

Дехлорирование 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5. К смеси 15 г декахлорида и 80 мл этилового спирта в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, при непрерывном перемешивании в течение 14 минут через свободный тубус по порциям добавлялось 3,5 г свежеприготовленных стружек цинка. Перемешивание продолжалось еще 4 часа при температуре 50° (водяная баня), после чего к реакционной массе добавлялась вода, при этом оседало 8,5 г (81% теорет.) масляной фазы, которая перегонялась под вакуумом при 104—106° (3 мм) и при стоянии целиком кристаллизовалась. После перекристаллизации из небольшого количества спирта кристаллы плавилась при 36—37°.

Найдено %: С 25,58; Н 0,81; Cl 74,4
 $C_6H_2Cl_6$. Вычислено %: С 25,09; Н 0,70; Cl 74,2.

Хлорирование 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 в 1,1,2,2,3,4,5,6,6-декахлоргексен-3. В цилиндрическом реакторе раствор 3 г гексахлоргексатриена-1,3,5 в 50 г четыреххлористого углерода насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной водой; принес 9 г. Раствор стоял под солнцем 7 дней при температуре воздуха -2 — $+5$. После удаления растворителя осталось 4,7 г липкой кристаллической массы, после промывки которой этиловым спиртом было получено 3,8 г (86%) кристаллов. После двукратной перекристаллизации из хлороформа они плавилась при 145. Проба смешения с заведомым образцом декахлорида депрессии температуры плавления не дала.

Бромирование 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 в 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4. К раствору 1 г гексахлоргексатриена в 10 г четыреххлористого углерода по каплям добавлялся бром, пока от последней капли раствор перестал обесцвечиваться. Израсходовалось 0,55 г брома. После удаления растворителя были получены кристаллы, которые после перекристаллизации из бензола плавилась при 157—158.

Найдено %: Cl + Br 82,6
 $C_6H_2Cl_4Br_2$. Вычислено %: Cl + Br 83,4.

В ы в о д ы

1. Вопреки утверждениям о стойкости гексахлоргексена-3 к хлорированию показано, что при фотохлорировании его цис- и транс-модификаций образуется один и тот же 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3, а при длительном фотохлорировании—гексахлорэтан; на основании этого сделано предположение о механизме реакции.

2. Строение декахлорида установлено путем его дегидрохлорирования в известный 1,1,2,2,3,4,5,6,6-октахлоргексатриен-1,3,5.

3. Показано, что при дехлорировании 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 образуется 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5, который при хлорировании превращается обратно в исходный декахлоргексен-3.

4. Бромированием 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 получен 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4.

