

## Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлоропроизводных

V. О реакции и продуктах инициированного хлорирования толуола и его хлоропроизводных

А. Н. Акопян и А. М. Саакян

Исследованы продукты инициированного дивинил- и фенил-ацетиленами хлорирования толуола и его хлоропроизводных.

Показано, что эти инициаторы значительно повышают скорость как аддитивного хлорирования ядра толуола, так и реакции замещения атомов водорода в метильной группе. Инициированное хлорирование при повышенной (60—70°) температуре ведет в основном к реакции замещения водородов в боковой цепи, а при умеренной (15—20°) температуре преобладает реакция аддитивного хлорирования ядра. По мере накопления хлорных атомов в метильной группе толуола инициирование аддитивного хлорирования ядра затрудняется; с другой стороны, при насыщении ядра хлором реакция замещения водородов в боковой метильной группе заметно подавляется.

За небольшими исключениями, дивинил- и фенилацетилены оказывают одинаковый инициирующий эффект. Моновинилацетилен, подобно дивинил- и фенилацетиленам, инициирует аддитивное хлорирование толуола.

Ранее был описан способ инициированного винилацетиленовыми углеводородами аддитивного хлорирования в темноте три- и тетра-хлорэтиленов, бензола, хлорбензола,  $\alpha, \beta, \beta$ -трихлорстирола, полихлорбутадиенов и других соединений [1, 2]. Представляло интерес распространение этого способа на гомологи бензола способные к аддитивному хлорированию, но более склонные к замещению хлором атомов водорода в боковой цепи.

В качестве объекта хлорирования был избран толуол. Хлорирование толуола в боковой цепи при температуре его кипения общеизвестно. Известно также, что эта реакция сильно ускоряется освещением реакционной смеси. Аддитивное хлорирование толуола осуществляется при низких (—20 —0°) температурах, протекает очень медленно и ускоряется как освещением, так и активаторами, в частности, перекисью бензоила [3]. При этом, кроме основного продукта аддитивного хлорирования — метилгексахлорциклогексана, образуется также хлористый бензил и продукт аддитивного хлорирования последнего хлорметилгексахлорциклогексан.

В настоящей работе в качестве инициатора в процессе хлорирования толуола и его хлоропроизводных применялся раствор дивинил- или фенилацетилена в четыреххлористом углероде. Эти легко хлорируемые углеводороды становятся источником атомарного хлора и активных радикалов, обеспечивая цепную реакцию хлорирования толуола и его производных.

Результаты проведенных опытов показали значительный эффект взятых инициаторов как в реакции аддитивного хлорирования толуола при умеренных температурах (15—20°) с образованием изомеров метилгексахлорциклогексана, так и в реакции образования бензил- и бензальхлоридов при повышенной (60—70°) температуре.

Взятые инициаторы эффективны в реакциях хлорирования хлористого бензила в бензальхлорид и последнего в бензотрихлорид, но в реакциях аддитивного хлорирования бензил- и бензальхлоридов их иницирующее действие проявляется слабо.

Продукты хлорирования отделялись фракционной перегонкой в вакууме. Метил- и хлорметилгексахлорциклогексаны идентифицировались их дегидрохлорированием в соответствующие метил- и хлорметилтрихлорбензолы и окислением последних в соответствующие трихлорбензойные кислоты.

### Экспериментальная часть

В опытах хлорирования соблюдались следующие стандартные условия. В четырехгорлой полулитровой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, капельной воронкой, приводящей и отводящей (холодильник) газ трубками, через 150 г хлорируемого вещества в продолжение 3 часов пропускают хлор со скоростью 25—30 л/час при аддитивном хлорировании и 10—15 л/час при замещении водорода в боковой цепи. Одновременно, из капельной воронки добавляют раствор 3 г фенил- или дивинилацетиленов в 100 г четыреххлористого углерода. В заключение перегонкой в вакууме водоструйного насоса удаляют четыреххлористый углерод. Остаток подвергают фракционной перегонке в вакууме. Результаты опытов приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что:

1. Применение дивинил- и фенилацетиленов в качестве инициаторов при хлорировании в темноте толуола значительно повышает скорость как аддитивного хлорирования ядра, так и замещения атомов водорода в боковой метильной группе. Иницированное хлорирование при повышенной температуре (60—70°) приводит к продуктам замещения в боковой цепи, а при умеренной температуре (15—20°) преобладает реакция аддитивного хлорирования ядра.

2. За редкими исключениями дивинил- и фенилацетилены оказывают одинаковый иницирующий эффект.

3. По мере накопления атомов хлора в метильной группе аддитивное хлорирование ядра затрудняется. С другой стороны, при насыщении ядра хлором реакция замещения атомов водорода в метильной группе заметно подавляется.

Таблица

№ п/п	Объект хлорирования	Инициатор	Температура реакции в °С	Выход хлорпроизводных в г					
				$\text{CH}_2\text{ClC}_6\text{H}_5$	$\text{CHCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{CHCl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
1	Толуол	—	15—20	20	—	—	39	—	—
2	"	—	70—80	56	—	—	—	—	—
3	"	ДВА*	15—20	60	28	—	185	18	—
4	"	МВА**	15—20	50	28	—	150	—	—
5	"	ФА***	15—20	40	8	—	130	27	—
6	"	ДВА	60—70	128	92	—	8	—	—
7	"	ФА	60—70	141	10	—	7,6	—	—
8	Бензил, хлористый	ДВА	15	—	35	—	—	62	—
9	"	ФА	15	—	6,5	—	—	18	—
10	"	ДВА	60—70	—	154	—	—	22	—
11	"	ФА	60—70	—	173	—	—	15	—
12	Бензальхлорид	ДВА	12—15	—	—	7,6	—	—	25,4
13	"	ФА	12—15	—	—	9,8	—	—	7,2
14	"	ДВА	60—70	—	—	144,5	—	—	—
15	"	ФА	60—70	—	—	56	—	—	—
16	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	ДВА	60—70	—	—	—	—	30	—
17	$\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_5$	ДВА	15—20	—	—	—	—	—	—

\* Дивинилацетилен, \*\* Моновинилацетилен, \*\*\* Фенилацетилен.

4. Моновинилацетилен (оп. № 4), подобно дивинил- и фенилацетиленам, инициирует аддитивное хлорирование ядра толуола.

При выделении из охлоренных жидкостей смеси изомеров метилгексахлорциклогексана собирают фракцию, кипящую при 127—137°/1 мм. Найдено %: С 28,3; Н 2,06; Cl 69,55.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_6$ . Вычислено %: С 27,5; Н 2,60; Cl 69,80.

Смесь изомеров хлорметилгексахлорциклогексана собирается в фракции, кипящей при 150—160°/1 мм. Найдено %: С 24,81; Н 1,85; Cl 73,45.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_7$ . Вычислено %: С 24,60; Н 2,06; Cl 73,18.

Смесь изомеров дихлорметилгексахлорциклогексана кипит при 160—170°/1 мм. Очень вязкая жидкость, при разбавлении которой петролейным эфиром выпадают кристаллы с т. пл. 144—147° (из перхлорэтилена). Найдено %: С 22,72; Н 1,15; Cl 76,63.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_8$ . Вычислено %: С 22,60; Н 0,98; Cl 76,50.

*Дегидрохлорирование метилгексахлорциклогексана.* К смеси 30 г продукта и 56 г 76%-ного водного метанола, охлаждаемой ледяной водой, в продолжение 20 минут по порциям добавляют 13 г размельченной гидроокиси натрия, после чего смесь при непрерывном

перемешивании нагревают при 40—45° еще 3 часа. В заключение добавляют воду, отделяют органический слой (20 г), промывают водой, сушат хлористым кальцием. Перегонкой в вакууме (65—95°/2 мм) получают 19 г кристаллов, пропитанных жидкостью. После сублимации кристаллы плавятся при 79° (температура плавления 2,4,5-трихлортолуола [4]). Найдено %: С 42,38; Н 2,34; Cl 55,05.  $C_7H_5Cl_3$ . Вычислено %: С 42,90; Н 2,70; Cl 54,40.

**Окисление 2,4,5-трихлортолуола.** Смесь 0,3 г трихлортолуола и 6 г 20%-ной азотной кислоты в закрытой ампуле нагревают в автоклаве при 230° в течение 2 часов. Выпавшие кристаллы (0,32 г) фильтруют и промывают холодной водой. После сублимации получают игольчатые кристаллы с т. пл. 162—163°. По литературным данным [5], кристаллы 2,4,5-трихлорбензойной кислоты возгоняются и плавятся при 162—165°. Найдено %: С 37,43; Н 1,14; Cl 46,56; экв. 217.  $C_7H_3Cl_3O_2$ . Вычислено %: С 37,20; Н 1,30; Cl 47,20; экв. 225.

**Дегидрохлорирование хлорметил-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана.** В условиях дегидрохлорирования хлорметилгексахлорциклогексана и 28 г гидроокиси натрия получают 31 г продукта, кипящего при 91—95°/2—3 мм с  $n_D^{20}$  1,5821, который по элементарному составу соответствует ожидаемому хлорметилтрихлорбензолу. Найдено %: С 36,93; Н 1,91; Cl 60,60.  $C_7H_4Cl_4$ . Вычислено %: С 36,50; Н 1,75; Cl 60,75.

**Окисление хлорметилтрихлорбензола.** 4 г смеси изомеров из предыдущего опыта в растворе гидроокиси калия ( $d = 1,24$ ) в течение 3 часов обесцвечивали 3,6 г перманганата калия. После обычной обработки получают 2,7 г кристаллов, плавящихся в интервале 133—135° и, как по кислотному эквиваленту, так и по элементарному составу соответствующих трихлорбензойной кислоте. Найдено %: С 37,00; Н 1,21; Cl 46,82; экв. 236.  $C_7H_3Cl_3O_2$ . Вычислено %: С 37,20; Н 1,31; Cl 47,19; экв. 225.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 18 II 1965

## ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՆՈՐՄԱՆ ԵՎ ՔՆՈՐԱՄՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. Տալուրի և նրա քլորածանցյալների հարուցված քլորման ռեակցիայի  
ու պրոդուկտների մասին

Ս. Մ. Հակոբյան և Ս. Մ. Ստեփանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Որպես վիսիվացետիլենային ածխաջրածինների միջոցով օրգանական միացությունների ինիցիված քլորման աշխատանքների շարունակութուն, ներկա հաղորդման մեջ շարադրված են տոլուոլի և նրա քլորածանցյալների

քլորացման ռեակցիայի արդյունքները, որպես օրինակ ալնպիսի միացությունների, որոնք ոչ միայն հակված են կողքի շղթայի մեթիլ խմբի ջրածինները քլորով փոխարինելու, այլև կարող են հանդես գալ արոմատիկ կորիզի ադիտիվ ռեակցիայի հնարավորութամբ:

Ցույց է տրված, որ փոքր քանակներով որպես քլորման ինիցիատոր վերցրած ֆենիլ- և դիվինիլացետիլենները զգալի նպաստում են ինչպես տուլուոլի կորիզի ադիտիվ քլորման, ալնպես էլ կողքի մեթիլ խմբի ջրածինները քլորով փոխարինելուն, ընդ որում չափավոր բարձր ջերմաստիճանում ( $65-70^\circ$ ) հիմնականում փոխարինվում են կողքի մեթիլ խմբի ջրածինները, իսկ մեղմ ջերմային պայմաններում ( $15-20^\circ$ ) գերակշռում է կորիզի ադիտիվ քլորման ռեակցիան:

Փորձերի հետևանքները միաժամանակ ցույց են տվել, որ կողքի մեթիլ խմբում քլորի ատոմների կուտակման հետ զուգընթաց նվազում է կորիզի ադիտիվ քլորման ինտենսիվությունը: Մյուս կողմից կորիզը քլորով հագեցնելու դեպքում ճնշվում է կողքի մեթիլ խմբի ջրածինների մետալիզացիան:

Փորձերի տվյալներից հետևում է նաև, որ որպես քլորման ինիցիատոր վերցրած ֆենիլ- և դիվինիլացետիլեններն իրենց էֆեկտիվությամբ, քիչ բացառությամբ, գրեթե չեն տարբերվում միմյանցից:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. С. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОХ, 32, 1098 (1962).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 35, 51 (1965).
3. *Väihö Veljola*, Soamen Kemistilehti, 27B, № 11, 79—84 (1954).
4. J. B. Cohen, H. D. Dakin, J. Chem. Soc., 81, 1332 (1902).
5. H. Huntress, Organic Chlorine Compounds, N. Y., 1948, 415.