

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ

VI. ИНИЦИИРОВАННАЯ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОМ РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ХЛОРОМ В ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ ЭТАНА И В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. Н. АКОПЯН и А. М. СААКЯН

На примерах замещения водородов хлором в ди-, три-, тетра-, и пентахлорэтанах и в циклогексане показано, что в процессах хлорирования дивинилацетилен инициирует реакцию металепсии. Повышение температуры значительно способствует этой реакции, протекающей с сохранением общеизвестных закономерностей хлорирования органических соединений.

Общепризнано, что как аддитивное хлорирование ненасыщенных органических соединений, так и реакция металепсии имеют цепной характер и инициируются веществами, легко образующими свободные радикалы (азодинитрилы, органические перекиси, тетраэтилсвинец и др.), а также факторами, способствующими их образованию (фото-, термо-, и каталитическое хлорирование).

Многочисленные закономерности как аддитивного, так и субституционного хлорирования олефиновых и парафиновых углеводородов и их хлоропроизводных приведены в монографиях Уоллинга [1] и Кренцеля [2].

В предыдущих статьях [3] нами было показано, что винилацетиленовые углеводороды (моновинил-, дивинил- и фенилацетилены) принадлежат к числу соединений, которые в процессах хлорирования становятся генераторами свободных радикалов, в результате чего инициируют аддитивное хлорирование в темноте фотохлорируемых ненасыщенных соединений (бензол, перхлорэтилен и др.).

Представляло интерес выяснить — будут ли они инициировать также реакцию металепсии в органических соединениях. Для выяснения поставленного вопроса нами были подвергнуты инициированному дивинилацетиленом хлорированию α,β -дихлорэтан, 1,2,2-трихлорэтан, несимметричный тетрахлорэтан, пентахлорэтан, трихлорэтилен, циклогексан и хлороформ.

Результаты опытов, носивших не строго количественный характер, приводятся ниже.

Экспериментальная часть

Во всех опытах соблюдались следующие стандартные условия. В четырехгорлой полулитровой колбе, снабженной механической ме-

шалкой, термометром, капельной воронкой, приводящей и отводящей (холодильник) газ трубками, через 100 г хлорируемого объекта, при температуре на 10—15° ниже температуры его кипения (бани) в продолжении 3 часов пропускают хлор со скоростью 10 л/час; одновременно из капельной воронки в течение всего процесса добавляют раствор 2 г дивинилацетилена в 50 г хлорируемого вещества. В заключение путем повторной фракционной перегонки выделяют невошедшую в реакцию часть вещества и продукты хлорирования. Результаты опытов приведены в таблице. Некоторые нарушения баланса реакции объясняются уносом хлорируемого вещества отходящей смесью хлора и хлористого водорода.

Таблица

Хлорируемое соединение	Темп. реакции, °C	Продукты реакции	Колич. г	Невошедшая в реакцию часть соединения, г	Примечание
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	66	$\begin{cases} \text{ClCH}_2\text{CHCl}_2 \\ \text{ClCH}_2\text{CCl}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 79 \\ 5 \end{cases}$	76	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	20	$\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$	16	131	
То же без инициатора	66	—	—	146	
$\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$	93	$\begin{cases} \text{ClCH}_2\text{CCl}_3 \\ \text{Cl}_2\text{CHCCl}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 119 \\ 16 \end{cases}$	37	
$\text{ClCH}_2\text{CCl}_3$	115	$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_3$	71	86	
$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_3$	135	Cl_3CCCl_3	86	78	
$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_3$	20	—	—	143	
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	70—90	$\begin{cases} \text{Cl}_2\text{CHCCl}_3 \\ \text{Cl}_3\text{CCCl}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 195 \\ 46 \end{cases}$	—	Реакция вначале экзотермическая
Циклогексан	20	$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2 \end{cases}$	$\begin{cases} 98 \\ 58 \end{cases}$	40	Реакция экзотермическая
Хлороформ	55	—	—	138	

Константы продуктов реакции полностью соответствуют данным литературы.

Результаты реакции показывают, что:

1. Дивинилацетилен в качестве инициатора значительно способствует реакции металеписи в хлоропроизводных этана и в циклогексане.

2. Как и следовало ожидать, одним из основных факторов, благоприятствующих иницированной металеписи, является повышенная температура.

3. Здесь также сохраняются общеизвестные закономерности иницированного хлорирования, как, например, значительная стойкость метана и его хлоропроизводных к металеписи по сравнению с дру-

гими алканами, а также накопление хлора при одном и том же углеороде при хлорировании хлоропроизводных этана.

4. Замещение водорода в трихлорэтилене протекает после превращения последнего в пентахлорэтан.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 IV 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԱՆ ԵՎ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. ԷԹԱՆԻ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՑԻԿԼՈՅԲՄԱՆԻ ՄԵՋ ԶՐԱԾԻՆԸ ՔԼՈՐՈՎ
ՓՈԽԱՐԽԵԼՈՒ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ա. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ա փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ածխաջրածինները (մոնո-, դի-, և ֆենիլացետիլեններ) քլորման պրոցեսներում դառնալով ռադիկալների առաջացման աղբյուր, կարող են իրականացնել ֆոտոքլորվող միացությունների (տրի- և տետրաքլորէթիլենների, բենզոլ և ալլեն) քլորումը մթնում:

Ներկա հոդվածում ցույց է տրվում վերոհիշյալ հարուցիչներից դիվինիլացետիլենի հարուցմամբ շրածինները քլորով փոխարինելու ռեակցիայի հնարավորությունը դի, տրի- տետրա-, և պենտաքլորէթաններում և ցիկլոհեքսանում:

Ցույց է տրված, որ ջերմաստիճանի բարձրացումը մեծապես նպաստում է մետալիպսիային, քլորման ռեակցիայի մյուս օրինաչափությունների լրիվ պահպանմամբ:

Փորձերի արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе. Москва, ИЛ, 1960.
2. Б. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов. Москва, "Наука" 1964.
3. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖОХ, 32, 1098 (1963); А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 35, 51 (1965); А. Н. Акопян, А. М. Саакян, В. А. Петросян, Арм. хим. ж., 19, 267 (1966); А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Арм. хим. ж., 19, 270 (1966).