

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

VII. СИНТЕЗ ПЕРХЛОРТИОФЕНА РЕАКЦИЕЙ СЕРЫ С ПОЛИХЛОРИРОВАННЫМИ БУТАНАМИ, БУТЕНАМИ И БУТАДИЕНАМИ

А. Н. АКОПЯН, А. М. СААКЯН и З. А. ДЖАУАРИ

Показано, что перхлортиофен можно синтезировать взаимодействием серы не только с гексахлорбутадиеном, но и с некоторыми полихлорированными бутанами, бутенами и бутадиенами.

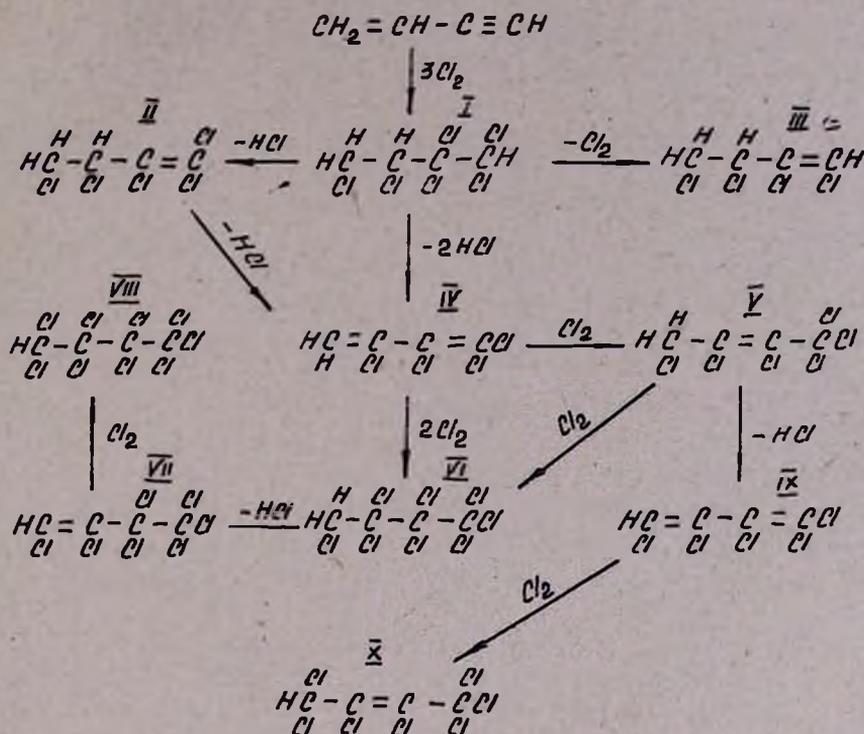
Синтез хлорпроизводных тиофена, а также ди- и тетрагидротиофенов, осуществляется в основном непосредственным хлорированием тиофена и последующим дегидрохлорированием и дехлорированием получаемых хлорпроизводных [1].

Исследовались образование и превращения перхлорсоединений этого ряда — перхлортиофена, 2,2,3,4,5,5-гексахлортиолена и октахлортиолана. Недавно был описан новый, оригинальный синтез перхлортиофена, заключающийся во взаимодействии серы с гексахлорбутадиеном при 204° [2]; при этом с почти количественными выходами образуются перхлортиофен и хлористая сера. Таким образом, в данной реакции часть серы является дехлорирующим агентом; известно также дегидрирующее ее свойство.

Поскольку мы располагали полихлорсоединениями ряда бутана, бутена и бутадиена, получаемыми на базе гексахлорида моновинилацетилена по методу, разработанному в нашей лаборатории, представлялось интересным выяснить не могут ли и эти соединения служить исходными веществами в синтезе хлорпроизводных тиофена.

Состав, строение и пути синтеза взятых для опытов полигаллоидных соединений представлены на нижеследующей схеме. Соединения I—VI были синтезированы нами ранее [3], а остальные (VII—X) описываются впервые.

Результаты опытов показали, что шесть соединений (V—X), взаимодействуя с серой при 200—220°, образуют перхлортиофен с выходами в 60—95% теоретического количества; при этом, в некоторых случаях наряду с хлористой серой образуется также двуххлористая сера, водород же, содержащийся в исходном полихлориде, выделяется в виде хлористого водорода. Эти особенности изучавшихся реакций учитывались при дозировке серы в исходных смесях. Тут, возможно, следует считаться и с хлорирующим действием двуххлористой серы.



Исходя из схемы синтеза исходных полихлоридов и результатов их взаимодействия с серой наиболее удобным в препаративном отношении исходным веществом следует считать октахлорбутан (VI).

Полихлориды I—IV не образуют перхлортиофена. На наш взгляд, причину этого следует искать в том, что первые три соединения при взаимодействии с серой дегидрохлорируются в полихлорид IV, который, не имея атома хлора при одном из крайних углеродов, не может образовать тиофенового кольца.

Экспериментальная часть

1,1,1,2,2,3,4-Гептахлорбутен-3 (VII). К смеси 32,6 г (0,1 моля) октахлорбутана (получение см. [3]) и 50 г 70%-ного метанола при перемешивании по порциям прибавляют 5 г размельченного едкого натра, после чего перемешивание продолжают 2 часа при 40—45° (баня). В заключение смесь вливают в воду, органический слой отделяют и высушивают над хлористым кальцием, перегоняют в вакууме, выделяют 20,8 г (71%) гептахлорбутена-3, т. кип. 77°/1 мм, d_4^{20} 1,7602, n_D^{20} 1,5580, M_{R_D} 54,38, вычислено 54,27. Найдено %: С 16,02; Н 0,67; Cl 83,21. C_4HCl_7 . Вычислено %: С 16,15; Н 0,33; Cl 83,52.

1,1,2,3,4-Пентахлорбутадиеи-1,3 (V). Вышеописанным способом дегидрохлорирования из 220 г 1,1,1,2,3,4-гексахлорбутена (получение см. [3]) в 330 г 75%-ного метанола и 40 г порошкообразного едкого

натра получают 128 г (67,5%) пентахлорбутадиена; т. кип. 194°/680 мм; 47—48°/1 мм. Остальные константы вполне соответствуют данным литературы [4].

1,1,1,2,2,3,3,4,4-Нонахлорбутан (VIII). Раствор 77 г гептахлорбутена-3 в 150 г четыреххлористого углерода в цилиндрическом реакторе, при охлаждении ледяной водой, насыщают хлором (привес 25 г) и оставляют на солнце до полного обесцвечивания. После удаления растворителя и перегонки в вакууме получают 70 г (73,3%) нонахлорбутана с т. кип. 134—136°/3 мм; n_D^{20} 57,72; d_4^{20} 1,9105; MR_D 63,94. Вычислено 64,47. Найдено %: С 12,88; Н 0,30; Cl 87,11. C_4HCl_9 . Вычислено %: С 13,03; Н 0,27; Cl 86,7.

1,1,1,2,3,4,4-Гептахлорбутен-2 (X). Вышеописанным способом фотохлорированием 14,1 г пентахлорбутадиена-1,3 в 100 г четыреххлористого углерода (4,5 г хлора) получают 10,9 г (59,2% теоретического) гептахлорбутена-2 с т. кип. 92—94°/1 мм, n_D^{20} 1,5620; d_4^{20} 1,7778; MR_D 54,2б, вычислено 54,27. Найдено %: С 16,40; Н 0,38; Cl 83,85 C_4HCl_7 . Вычислено %: С 16,15; Н 0,33; Cl 83,52.

Таблица

№ пп	Исходный полихлорид	Его количество в г	Количество серы в г	Темп. реакции, °С	Продолж. реакции в часах	Продукты реакции				Выход перхлортиофена в %
						HCl	S ₂ Cl ₂ в г	SCl ₂ в г	перхлортиофен в г	
1	$\begin{array}{cccc} Cl & Cl & Cl & Cl \\ HC=C & -C= & CCl \end{array}$	46	19	220	8	+	11,6	—	25,6	58
2	$\begin{array}{cccc} H & & & Cl \\ HC-C=C & -C- & CCl \\ Cl & Cl & Cl & Cl \end{array}$	25,0	8	220	4,5	+	3,6	—	13	61
3	$\begin{array}{cccc} & Cl & Cl & \\ HC=C & -C- & CCl \\ Cl & Cl & Cl & Cl \end{array}$	30,0	12,8	210	6,5	+	4,5	3,2	16,2	73,6
4	$\begin{array}{cccc} Cl & & & Cl \\ HC-C=C & -C- & CCl \\ Cl & Cl & Cl & Cl \end{array}$	30	8	210	4,5	+	4,5	2,9	21,2	95,4
5	$\begin{array}{cccc} H & Cl & Cl & Cl \\ HC-C-C & -C- & CCl \\ Cl & Cl & Cl & Cl \end{array}$	33,4	9,6	210	6	+	3,2	4,1	16	72,7
6	$\begin{array}{cccc} Cl & Cl & Cl & Cl \\ HC-C-C & -C- & CCl \\ Cl & Cl & Cl & Cl \end{array}$	21,6	8	220	4,5	+	3,6	4,0	9	69,2

Перхлортиофен. Во всех опытах взаимодействия полихлоридов с элементарной серой соблюдались следующие условия. В трехгорлой круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной механической мешалкой, термометром и дефлегматором длиной 30 см, присоединенной к холодильнику с приемником, охлаждаемым ледяной водой, по-

мешают соответствующие количества полихлорида и размельченной серы. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревают в бане со сплавом Вуда при 195—220° до прекращения отгонки хлоридов серы. В заключении из реакционной смеси при остаточном давлении 40 мм перегоняют при 49—51° оставшуюся в реакционной смеси часть двуххлористой серы, после чего углубляют вакуум до 7 мм и собирают фракцию с т. кип. 91—94°, состоящую из почти чистого перхлортиофена.

Результаты опытов приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 20 V 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԱՆ ԵՎ
ՔԼՈՐԱՍԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VII. ԳԵՐՔԼՈՐԹԻՈՅՆԻ ՍԻՆԹԵԶ ԳՈՒԻՔԼՈՐԹՈՒՑԱՆ, -ԲՈՒՑՆԵ ԵՎ
-ԲՈՒՑԱԳԻՆՆԵՐԻ ՈՒ ԾՄԹԻ ՓՈԽՆԵՐԿՈՐԾՈՒԹՅԱՄԲ:

Ա. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Զ. Հ. ԶԱՌԻԱՐԻ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ պերքլորթիոֆեն կարելի է սինթեզել ոչ միայն ծծմբի ու պերքլորրուտադիենի փոխներգործությամբ, այլև վերջինիս փոխարեն որպես կլանյութ բուտանի-, բուտենի- և բուտադիենի որոշ պոլիքլորիդներ գործադրելիս:

Նկարագրվում են մոնոփինիլացետիլենի հիման վրա մեր սինթեզած և փորձարկած տասը պոլիքլորիդների ֆորմուլաները և նրանց ստացման սխեման, իսկ աղյուսակում բերված են նրանցից վեցը (V—X), որոնց ռեակցիան ծծմբի հետ տալիս է պերքլորթիոֆեն, 60—95% ելքով:

Միաժամանակ ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ընթացքում, բացի ծծմբի մոնոքլորիդից, գոյանում է նաև ծծմբի դիքլորիդ, իսկ պոլիքլորիդներում եղած քրածինը հեռանում է քլորաջրածնի ձևով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. L. Coonradt, H. D. Hartough, J. Am. Chem. Soc., 70, 1158 (1948); H. D. Norris, J. H. McCracken, Пат. США 2503290: С. А. 44, 5585 (1950); 2504084, С. А. 44, 7884 (1950); H. L. Coonradt, H. D. Hartough, H. D. Norris, J. Am. Chem. Soc., 74, 163 (1953).
2. E. J. Geering, J. Org. Chem., 24, 1128 (1959).
3. А. Н. Аюлян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
4. A. Roedig, R. Kloss, Lieb. Ann., 612, 1 (1957).