

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.03+547.461.4+547.462.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ
 ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ
 ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ

VIII. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИОАНГИДРИДА ДИХЛОРМАЛЕИНОВОЙ
 КИСЛОТЫ И СПОСОБ СИНТЕЗА ТИОАНГИДРИДА
 ТЕТРАХЛОРЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 VIII 1968

Показана возможность превращения перхлортиофена в гексахлортиолен и октахлортиолан путем продолжительного фотохлорирования, а также возможность получения октахлортиолана каталитическим (J_2) хлорированием перхлортиофена. Одновременно показано дехлорирующее действие серы, однохлористой серы и порошка меди при превращении гексахлортиолена в перхлортиофен.

Разработан способ получения тиоангидридов дихлормалеиновой и тетрахлорянтарной кислот путем сернокислотного гидролиза гексахлортиолена и октахлортиолана, соответственно. Показано, что при гидролизе тиоангидрида дихлормалеиновой кислоты часть исходного тиоангидрида реагирует с отщепляющимся сероводородом и наряду с дихлормалеиновой кислотой образуется дигтиоангидрид 1,4-дитинтетракарбоновой кислоты. При гидролизе тиоангидрида тетрахлорянтарной кислоты вместо ожидаемой тетрахлорянтарной кислоты вследствие одновременно протекающих реакций декарбоксилирования и дегидрохлорирования образуется трихлоракриловая кислота. Последняя идентифицирована хлорированием в перхлорпропионовую кислоту.

Библ. ссылок 6.

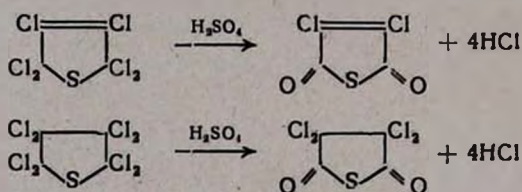
В предыдущем сообщении [1] было показано, что перхлортиофен может быть синтезирован взаимодействием элементарной серы не только с перхлорбутADIеном, но и с различными полихлоридами бутана, бутена и бутADIена, что, значительно расширяя сырьевую базу получения перхлортиофена, делает его более доступным продуктом.

Поскольку перхлортиофен стал доступным продуктом, представляло интерес расширение исследований на его основе.

Кроме перхлортиофена в литературе известны также 2,2,3,4,5,5-гексахлортиолен и 2,2,3,3,4,4,5,5-октахлортиолан. Они получают непосредственным хлорированием тиофена [2, 4]. Гексахлортиолен получается также каталитическим хлорированием перхлортиофена (в основном в присутствии J_2) и, наоборот, превращение гексахлортиолена в перхлортиофен осуществляют под действием цинка [3] или просто продолжительным нагреванием [2]. Окисление гексахлортиофена азотной кислотой приводит к образованию дихлормалеиновой кислоты [3].

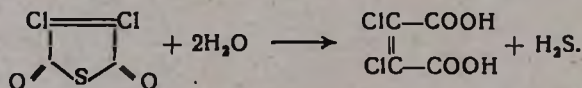
В настоящей работе нами показана возможность превращения перхлортиофена в гексахлортиолен и октахлортиолан путем его продолжительного фотохлорирования, а также возможность получения октахлортиолана каталитическим (J_2) хлорированием перхлортиофена. Одновременно показано дехлорирующее действие серы, однохлористой серы и порошка меди при превращении гексахлортиолена в перхлортиофен. Особый интерес представляет синтез тиоангидридов дихлормалеиновой и тетрахлорянтарной кислот на основе гексахлортиолена и октахлортиолана. Соединения этого ряда почти не изучены. Лишь совершенно недавно в литературе [5] появилось сообщение о синтезе тиоангидрида дихлормалеиновой кислоты путем окисления тетрахлортиофена азотной кислотой. Синтез тиоангидрида перхлорянтарной кислоты, насколько известно, осуществляется нами впервые.

Разработанный нами способ получения тиоангидридов дихлормалеиновой и тетрахлорянтарной кислот заключается в сернокислотном гидролизе гексахлортиолена и октахлортиолана по схеме:

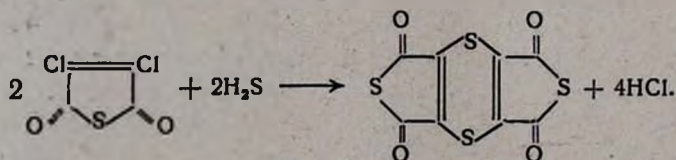


Выходы тиоангидридов выше 90%. Остальные геминальные пары атомов хлора в тиоангидриде тетрахлорянтарной кислоты, возможно из-за соседства сильных электроноакцепторных карбонильных групп, дальнейшему гидролизу не подвергаются.

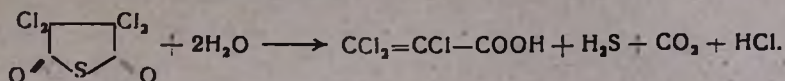
В результате гидролиза тиоангидрида дихлормалеиновой кислоты образуется ожидаемая дихлормалеиновая кислота по схеме:



Однако выход кислоты не количественный, в основном, по той причине, что, как было показано до нас [5], часть выделяющегося сероводорода реагирует с исходным тиоангидридом, образуя дитиоангидрид 1,4-дитиинтетракарбоновой кислоты по схеме:



При гидролизе тиоангидрида тетрахлорянтарной кислоты взамен ожидаемой тетрахлорянтарной кислоты образуется трихлоракриловая кислота, т. е. одновременно с гидролизом происходят реакции декарбоксилирования и дегидрохлорирования по схеме:



Помимо физических констант и эквивалента кислотности, трихлоракриловая кислота идентифицирована превращением путем фотохлорирования в пентахлорпропионовую кислоту.

Экспериментальная часть

Гексахлортиолен. Раствор 60 г перхлортиофена в 300 г четыреххлористого углерода в цилиндрическом реакторе при охлаждении ледяной водой насыщают хлором (привес 30 г), плотно закрывают и оставляют на солнце в продолжение 10 дней. Затем в вакууме водоструйного насоса (300 мм) удаляют растворитель. Остаток — сырой гексахлортиолен 78,3 г (99%). После перекристаллизации из петролейного эфира получают 67,1 г (85%) чистого продукта с т. пл. 40°. Литературные данные: 40—41° [2].

Октахлортиолан. а) Вышеописанным способом раствор 10 г гексахлортиолена и 150 г четыреххлористого углерода насыщают хлором (привес 14 г), оставляют под открытым небом на один год; после удаления растворителя получают 12,6 г (100%) кристаллического октахлортиолана с т. пл. 218°.

б) В трехгорлой колбе, снабженной термометром, приводящей и отводящей (через холодильник) газ трубками, через 45 г перхлортиофена, содержащего 2 г йода, пропускают хлор со скоростью 5 л/ч. Температура смеси повышается до 50°; через 2 часа температура начинает спадать, добавляют еще 2 г йода и в продолжение 4 часов температуру постепенно доводят до 160°. Затем добавляют еще 2 г йода и нагревание продолжают еще 4 часа при 160°. Реакционную смесь растворяют в 200 г четыреххлористого углерода, промывают раствором тиосульфата натрия, затем водой, высушивают над хлористым кальцием, удаляют растворитель, остаток — 57 г, подвергают вакуум-перегонке. Получают 33 г (55,6%) гексахлортиолена. Из остатка после перекристаллизации (метанол) получают 22 г, (30%) чистого октахлортиолана с т. пл. 218°.

Дехлорирование гексахлортиолена. а) Смесь 5 г гексахлортиолена и 1 г серы при непрерывном перемешивании нагревают при 200° в продолжение 4 часов; при этом выделяется однохлористая сера. При вакуум-перегонке остатка (57°/1 мм) получают 3,6 г (90,3%) перхлортиофена с т. пл. 29°.

б) Смесь 6 г (0,02 моля) гексахлортиолена и 4 г (0,035 моля) однохлористой серы нагревают в продолжение 8 часов; при температуре 180—200° отгоняется 1,8 г двуххлористой серы. Вакуум-перегонкой остатка получают 4 г (100%) перхлортиофена.

в) К раствору 14 г (0,05 моля) гексахлортиолена в 50 г бензола добавляют 12 г медного порошка и при непрерывном перемешивании

кипятят в колбе с обратным холодильником в продолжение 8 часов. После охлаждения фильтруют, отгоняют растворитель и вакуум-пергонкой (94—97°/7 мм) получают 9 г (86,5%) перхлортиофена.

Тиоангидрид дихлормалеиновой кислоты. К 60 г (0,2 моля) гексахлортиолену при непрерывной работе мешалки и при 20—30° в продолжение 1,5 часа из капельной воронки добавляют 300 г концентрированной серной кислоты, после чего перемешивание продолжают еще 1,5 часа при 30—40°. В заключение реакцию смесь сливают на колотый лед, быстро фильтруют осевшие белые кристаллы, промывают петролевым эфиром и сушат на воздухе. Выход сырого продукта 37,5 г (95,5%). После перекристаллизации из петролейного эфира получают 33 г (87,5%) чистого тиоангидрида дихлормалеиновой кислоты с т. пл. 86°. По литературным данным, т. пл. 86—7° [5]. Найдено %: С 26,17; Cl 38,4; S 17,85. $C_4Cl_2O_2S$. Вычислено %: С 26,20; Cl 38,79; S 17,48.

Тиоангидрид тетрахлорянтарной кислоты. К 36,4 г (0,15 моля) октахлортиолана в продолжение 1,5 часа при 140° из капельной воронки приливают 200 г концентрированной серной кислоты. Перемешивание продолжают еще 1,5 часа при 150—160°. Вес выделившегося хлористого водорода количественный. Обработкой реакционной смеси вышеописанным способом выделяют 25 г (100%) тиоангидрида тетрахлорянтарной кислоты. После перекристаллизации из петролейного эфира получают 22,5 г (90%) чистого продукта с т. пл. 174°. Найдено %: С 18,87; Cl 56,03; S 12,63. $C_4Cl_4O_2S$. Вычислено %: С 18,89; Cl 55,90; S 12,59.

Тиоангидрид тетрахлорянтарной кислоты хорошо растворяется в бензоле, хлороформе, дихлорэтано. С водой, спиртами и с органическими кислотами дает реакции гидролиза, алкоголиза и ацидолиза.

Дихлормалеиновая кислота. В продолжение 20 часов при комнатной температуре перемешивают раствор 5 г тиоангидрида дихлормалеиновой кислоты в 30 мл воды. С первых же минут чувствуется запах выделяемого сероводорода, одновременно наблюдается выделение темно-зеленых кристаллов дитиоангидрида 1,4-дитиинтетракарбонной кислоты. В заключение смесь отфильтровывают от указанных кристаллов—1,7 г (43%) с т. пл. 260°. Данные элементарного анализа и физические константы соответствуют данным литературы [5].

Из фильтрата перфорацией эфиром выделяют 3,5 г сырой дихлормалеиновой кислоты. Перекристаллизацией из петролейного эфира получают 2 г (40%) чистого продукта с т. пл. 115—116°. По литературным данным, т. пл. 116°. Кислотный эквивалент 194, вычислено 185.

Трихлоракриловая кислота. В продолжение 11 часов перемешивают раствор 5 г тиоангидрида в 30 г воды при 70°. В заключение реакцию смесь экстрагируют петролевым эфиром. После удаления эфира получают 2 г (60%) трихлоракриловой кислоты с т. пл. 74—76°. По литературным данным [6], 74—75°. Кислотный экв. 174, вычислено 175,5.

Пентахлорпропионовая кислота. В цилиндрической стеклянной ампуле емкостью 100 мл через раствор 3 г трихлоракриловой кислоты в 50 мл четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой пропускают хлор до привеса 3 г, плотно закрывают ампулу и оставляют на солище в продолжение 2—3 дней. С удалением растворителя получают 4,2 г (100%) пентахлорпропионовой кислоты. После перекристаллизации из петролейного эфира, в соответствии с литературными данными, при температуре выше 200° вещество разлагается. Найдено %: С 14,45; Н 0,46; Cl 71,76; экв. 241. $C_3HCl_5O_2$. Вычислено %: С 14,60; Н 0,40; Cl 72,08; экв. 246.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՔԼՈՐԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. ԴԻՔԼՈՐՄԱԼԵՆԱԹՔՎԻ ԹԻՈՒՆԷԴԻՐԻԻ ՍՑԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ ԵՎ ՏԵՑԻՐԱՔԼՈՐՍԱԹՔՔՎԻ ԹԻՈՒՆԷԴԻՐԻԻ ՍԽԹԵԶ

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

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված ֆոտոքլորացման միջոցով պերքլորթիոֆենը հեքսաքլորթիոլենի և օկտաքլորթիոլանի վերածելու, ինչպես նաև կատալիտիկ (J_2) քլորացման միջոցով պերքլորթիոֆենից օկտաքլորթիոլան ստանալու հնարավորությունը: Միաժամանակ ցույց է տրված ծծմբի, ծծմբի մոնոքլորիդի ու պղնձի փոշու դեքլորացնող ներգործությունը հեքսաքլորթիոլենը պերքլորթիոֆենի վերածելիս:

Մշակված է հեքսաքլորթիոլենի և օկտաքլորթիոլանի ծծմբաթթվական հիդրոլիզի միջոցով համապատասխանաբար դիքլորմալեինաթթվի ու տետրաքլորսաթթթվի թիոանհիդրիդների ստացման եղանակ: Ցույց է տրված, որ դիքլորմալեինաթթվի թիոանհիդրիդի հիդրոլիզով գոյանում է դիքլորմալեինաթթու: Ռեակցիայի ընթացքում անջատվող ծծմբաշրածնի ու ելանյութ՝ դիքլորմալեինաթթվի թիոանհիդրիդի փոխներգործության հետևանքով գոյանում է նաև 1,4-դիթիինտետրակարբոնաթթվի դիթիոանհիդրիդ:

Տետրաքլորսաթթթվի թիոանհիդրիդի հիդրոլիզի ժամանակ սպասվող տետրաքլորսաթթթվի փոխարեն գոյանում է տրիքլորակրիլաթթու, որի իսկությունը պարզված է նրան ֆոտոքլորացման միջոցով պենտաքլորպրոպիլոնաթթվի վերածելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, З. А. Джауари, Арм. хим. ж., 21, 414 (1968).
2. H. L. Coonradt, H. D. Hartough, H. D. Norris, J. Am. Chem. Soc., 74, 163 (1952).
3. H. D. Norris, H. McCracken, Пат. США 2.504.084; С. А., 44, 7884d (1950).
4. Ch. E. Inman, Пат. США, 2.746.974; С. А., 51, 1284h (1957).
5. O. Scherer, F. Kluge, Chem. Ber., 99, 1973 (1966).
6. H. Huntress, Organic Chlorine Compounds, New York, 1948, p. 236.