

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.723.13+66.062.46

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
 И ЕГО ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ

XVIII. НОВЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 2,3,4,5-ТЕТРАХЛОРГЕКСАТРИЕНА-1,3,5

А. Н. АКОПЯН, В. С. АСЛАМАЗЯН и С. Г. КОНЬКОВА

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 I 1972

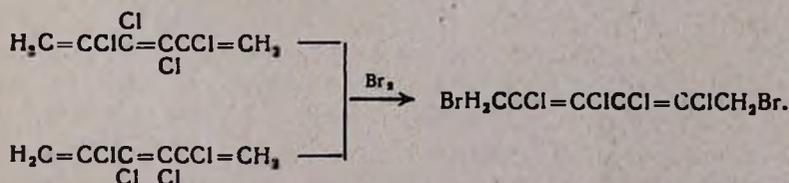
2,3,4,5-Тетрахлоргексатриен-1,3,5, бромированием и хлорированием превращен в 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4 и 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4, соответственно. При термическом дегидробромировании дибромпроизводное отщепляет две молекулы бромистого водорода и циклизуется с почти количественным выходом в 1,2,3,4-тетрахлорбензол. Соответствующий дибромпроизводному гексахлоргексадиен-2,4 такому превращению не подвергается.

Превращением обоих полигалогенидов в 1,6-диазетоксисоединение и омылением последнего с хорошим выходом получен 2,3,4,5-тетрахлор-2,4-гексадиендиол-1,6.

Библ. ссылок 4.

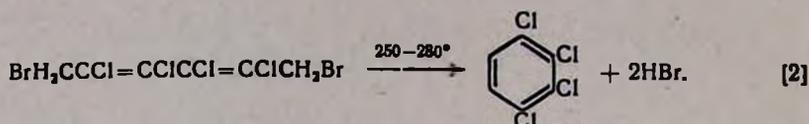
2,3,4,5-Тетрахлоргексатриен-1,3,5, синтезированный нами ранее [1], образуется в *цис*-(5—10%) и *транс*-(более 90%) формах. *Транс*-изомер является перспективным довольно активным мономером радикальной полимеризации. Его полимер—термопластическая масса с отличными антикоррозийными свойствами.

Хлорирование этих модификаций [1] протекает уже на рассеянном свете, даже несколько экзотермично, с последовательным присоединением двух молекул хлора—первой молекулы в положения 1,6 с образованием одного и того же 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиена-2,4, а второй молекулы в положения 2,4 с образованием 1,2,2,3,4,5,5,6-октахлоргексена-3. При бромировании же *цис*- и *транс*-тетрахлоргексатриены присоединяют только одну молекулу брома по местам 1,6, превращаясь в один и тот же 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4 по схеме:



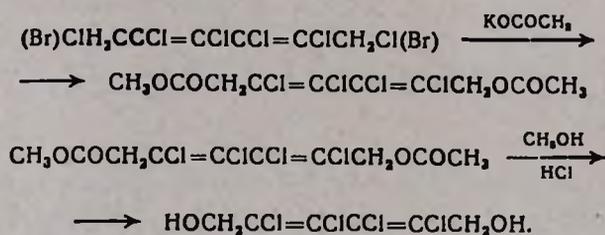
Исходя из состава и строения полученных полигаллоидных соединений C_6 , содержания в них сопряженных двойных связей и наличия атомов хлора у простых и двойных связей, представляло интерес изучить их реакции с целью изыскания путей синтеза новых продуктов на их основе.

В этом аспекте могут представлять определенный интерес два следующих превращения: 1. получение чистого 1,2,3,4-тетрахлорбензола с почти количественным выходом при термическом дегидробромировании 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4.



Соответствующий гексахлоргексадиен в этих условиях (даже в присутствии дегидрохлорирующих агентов—активированного угля, хлористого бария), аналогичного превращения не претерпевает.

Второй синтез относится к получению многофункционального диола—2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4-диола-1,6 из 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 и соответствующего ему хлораналога—1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиена-2,4 алкоголизом промежуточного получаемого из них 1,6-дишестокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 по схеме:



Полученный диол может представить интерес в качестве мономера для получения поликонденсационных смол (полиэфиров, полиуретанов и др.). Присутствие большого процента хлора в них придаст смолам негорючесть, а двойные связи могут служить центрами модифицирования.

В литературе имеется патентная работа [3] относительно синтеза 2,3,4,5-тетрагидрогексадиен-2,4-диола-1,6.

Экспериментальная часть

1,2,3,4-Тетрахлорбензол. Термодегидробромирование проводят в двугорлой колбе (200 мл), снабженной капельной воронкой и насадкой с низкоприпаянной отводящей трубкой, вставленной в горлышко колбы Вюрца (100 мл), служащей приемником, охлаждаемой проточной водой. Отводную трубку последней присоединяют к склянке Тищенко с водой для поглощения отщепляющегося бромистого водорода. Реакционную колбу нагревают на бане со сплавом Вуда до 250—280° и в продолжение 1 часа по каплям приливают 30 г дибромтетрахлоргексадиена.

При этом начинает перегоняться тетрахлорбензол, накапливающийся в приемнике в виде слепка желтых кристаллов; выход 116,5 г (97%). В реакторе остается около 1 г сажи. Т. пл. 1,2,3,4-тетрахлорбензола после перекристаллизации из спирта 46—47°, что соответствует литературным данным [4]. Найдено %: С 33,23; Н 1,03; Cl 65,40. $C_6H_2Cl_4$. Вычислено %: С 33,33; Н 0,92; Cl 65,73.

1,6-Диацетокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4. К 25 г (0,255 моля) свежеплавленного и тонкоизмельченного ацетата калия приливают 75 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают до полного растворения, после чего приливают 40 г (0,104 моля) 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 и перемешивая кипятят 4 часа на масляной бане. Образовавшийся обильный осадок бромида калия отфильтровывают (22,5 г), фильтрат приливают к воде, экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают раствором бикарбоната натрия, водой, сушат сульфатом натрия и отгоняют хлороформ. Из остатка перегонкой в вакууме при 135—138°/1 мм получают 34,5 г (97,1%) диацетоксисоединения с n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 1,4479; M_{RD} найдено 70,4, вычислено 70,2. Найдено %: С 35,34; Н 3,00; Cl 42,34. $C_{10}H_{10}Cl_4O_4$. Вычислено %: С 35,11; Н 2,90; Cl 42,20.

В тех же условиях из 15 г (0,163 моля) ацетата калия, 75 мл ледяной уксусной кислоты и 19,5 г (0,067 моля) 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиена-2,4 нагреванием в течение 18 часов и аналогичной обработкой получают 115,6 г (68,7%) диацетоксисоединения с вышеприведенными константами.

2,3,4,5-Тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6. Раствор 34,5 г 1,6-диацетокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 в 65 мл метанола, содержащего 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают с обратным холодильником в продолжение 4 часов, после чего отгоняют смесь образовавшегося метилацетата с метанолом. К остатку добавляют 65 мл метанола с 1 мл соляной кислоты и нагревают еще 4 часа. После отгонки смеси метилацетата с метанолом из остатка перегонкой в вакууме при 150°/1—2 мм получают 21 г (81,2%) вязкой сиропобразной массы, которая при стоянии превращается в белые кристаллы с т. пл. 1108—1110° (из бензола). Найдено %: С 28,9; Н 2,05; Cl 56,69. $C_6H_8Cl_4O_2$. Вычислено %: С 28,5; Н 2,38; Cl 56,30.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ
ԱՇՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVIII. ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 2,3,4,5-ՏԵՏՐԱՔԼՈՐՀԵՔՍԱՏՐԻԵՆ-1,3,5-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Վ. Ս. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԿԱԿՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Հոդվածում շարադրված են դիվինիլացետիլենի հեքսաբրոմիդի դեհիդրո-բրոմամբ գոյացող 2,3,4,5-տետրաբրոմհեքսատրիեն-1,3,5-ի բրոմուումով կամ

քլորումով ստացվող 1,6-դիբրոմ-2,3,4,5-տետրաքլորհեքսադիեն-2,4-ի, ինչպես նաև համապատասխան 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսադիեն-2,4-ի հիման վրա երկու նոր սինթեզներ:

Ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ դիբրոմտետրաքլորհեքսադիեն-2,4-ը շերմային (250—280°) դեհիդրոբրոմացման ենթարկելիս, գրեթե քանակական ելքով վեր է ածվում մաքուր 1,2,3,4-տետրաքլորբենզոլի: Համապատասխան հեքսաքլորհեքսադիեն-2,4-ը նման փոխարկման չի ենթարկվում:

Երկրորդ սինթեզը վերաբերվում է ինչպես դիբրոմտետրաքլորհեքսադիեն-2,4-ը, այսպես էլ նրա քլորանալոգ 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսադիեն-2,4-ը 1,6-դիացետոքսի-2,3,4,5-տետրաքլորհեքսադիենի փոխարկելուն և վերջինի օճառացմամբ բազմաֆունկցիոնալ 2,3,4,5-տետրաքլոր-2,4-հեքսադիեն-դի-ոլ-1,6-ի ստացման:

STUDIES ON THE DIVINYLACETYLENE AND ITS HALOGEN DERIVATIVES

XVIII. NEW SYNTHESSES ON THE BASIS OF 2,3,4,5-TETRACHLOROHEXATRIENE-1,3,5

A. N. HAKOPIAN, V. S. ASLAMAZIAN and S. G. KONKOVA

Addition of bromine and chlorine to 2,3,4,5-tetrachlorohexatriene-1,3,5 (derived from divinylacetylene via chlorination and dehydrochlorination of 1,2,3,4,5,6-hexachlorohexene-3) leads to the formation of 1,6-dibromo-2,3,4,5-tetrachlorohexadiene-2,4 (I) and 1,2,3,4,5,6-hexachlorohexadiene-2,4 (II) respectively. Thermal (250—280°) degradation of I evolves two moles of hydrogen bromide and subsequent cyclisation produces 1,2,3,4-tetrachlorobenzene in high yield. II fails to give the some reaction.

It has been shown that acetylation of I and II leads to the same 1,6-diacetoxy-2,3,4,5-tetrachlorohexadiene-2,4, compound which on hydrolysis produces the corresponding 2,3,4,5-tetrachlorohexadiene-2,4-diol-1,6.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН Арм. ССР, 13, 155 (1960).
2. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, С. Г. Конькова, Автор. свид. 257485, Опублик. 20. XI. 1969 г. Бюлл. № 36.
3. H. Iseron, Пат. США 3.268.598; С. А., 65, 15227 (1966).
4. E. H. Huntress, „Organic Chlorine Compounds“, N.-Y., 1948, стр. 97.