

ХИМИЯ

Г. М. Икрян

Отщепление галоидоводорода от полигалоидных производных углеводородов при помощи жидкого аммиака

Сообщение II

Отщепление галоидоводорода от смешанных полигалоидозамещенных этанов

В первом сообщении¹ была показана возможность отщепления одной молекулы галоидоводорода жидким аммиаком от соединений следующего строения: $\text{CHX}_2-\text{CHX}_2$ и CHX_2-CX_3 (где X—хлор или бром). При этом было установлено, что вследствие реакции жидкого аммиака с вышеуказанными полигалоидозамещенными алкилами получаются полигалоидозамещенные этены следующего строения: $\text{CHX}=\text{CX}_2$ и $\text{CX}_2=\text{CX}_2$; так были получены: трихлорэтен из 1,1,2,2-тетрахлорэтана, тетрахлорэтен из пентахлорэтана и трибромэтен из 1,1,2,2-тетрабромэтана с выходами близкими к количественным.

С целью распространить разработанный метод на другие полигалоидные производные углеводородов, нами были подвергнуты действию жидкого аммиака смешанные полигалоидозамещенные углеводороды.

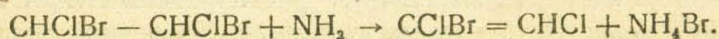
В данном сообщении излагаются результаты опытов со смешанными хлор-бром-производными этана следующего строения: $\text{CHXU}-\text{CHXU}$, $\text{CX}_2\text{U}-\text{CHXU}$ и CXU_2-CHXU (где X—хлор и U—бром).

Были взяты 1,2-дихлор-1,2-дибромэтан, 1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтан и 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтан.

Опыты, проведенные с этими соединениями, показали, что жидкий аммиак очень легко и гладко отщепляет от вышеуказанных соединений только одну молекулу бромистого водорода, в результате чего получают смешанные полигалоидозамещенные этены и бромистый аммоний, с выходами близкими к количественным.

Были получены соответственно: 1,2-дихлор-1-бромэтен, трихлор-бромэтен и 1,2-дихлор-1,2-дибромэтен.

Таким образом во всех случаях протекает реакция следующего типа:



Все опыты по отщеплению бромистого водорода проводились по разработанному нами методу, описанному в I сообщении. Реакция велась в пределах температуры кипения аммиака.

Определены и приведены некоторые константы как полученных, так и исходных веществ.

Экспериментальная часть

Отщепление бромистого водорода от 1,2-дихлор-1,2-дибромэтана

Исходный 1,2-дихлор-1,2-дибромэтан был приготовлен бромированием 1,2-дихлорэтена при дневном освещении и охарактеризован следующими константами:

Т. кип. 187° при 678 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5669, d_4^{20} 2,3115

Найдено: MR_D 36,278

$C_2H_2Cl_2Br_2$. Вычислено: MR_D 36,700

25 г 1,2-дихлор-1,2-дибромэтана, охлаждались в реакторе, находящемся в сосуде Дьюара, смесью твердой углекислоты и спирта до -40° . Реактор представлял из себя длиннорлую колбу с боковым тубусом у горла. В горло колбы вставлялся тройник с термометром, для измерения температуры жидкости внутри реактора. Проходящее через горло реактора колено тройника кончалось на расстоянии 3—4 см от поверхности жидкости. Из балона через тройник впускался газообразный аммиак, который сжижался, образуя слой над дихлордибромэтаном. Обе жидкости вводятся в реакцию взбалтыванием, производимым время от времени в продолжение всего опыта.

Для предотвращения испарения аммиака, при вытаскивании реактора из сосуда Дьюара при взбалтывании, в систему включен с помощью тройника и газоотводной трубки, идущей из баллона в реактор, ртутный затвор с барометрической трубкой.

Для удаления воздуха в начале опыта и аммиака по окончании реакции служит контрольный гидравлический счетчик, соединенный резиновой трубкой с горловиной тубуса реактора. В течение опыта, при помощи зажима, выход газа в гидравлический счетчик закрыт.

Жидкий аммиак, для реакции, берется в избытке равном по объему дихлордибромэтану. После 1,5—2 часов взбалтывания (температура внутри реактора с -40° поднимается до -30° при избыточном давлении, колеблющемся от 300—400 мм рт. ст.) реактор снимается из охлаждающей смеси, зажим в пути гидравлического счетчика открывается, и аммиак постепенно (в течение 2—3 часов) испаряется. По мере испарения аммиака в слоях жидкости появляется муть, и к концу опыта, когда весь аммиак удален, в колбе остается кашецеобразная масса, состоящая из кристаллического бромистого аммония, пропитанного бесцветной жидкостью.

Органическая часть выделяется растворением NH_4Br в воде и разделением водного слоя от маслянистого. Последний сушится без.

водным хлористым кальцием и подвергается затем перегонке в колбе с дефлегматором.

Вся масса перегоняется при $109-111^{\circ}\text{C}$ при 675 мм рт. ст. (перегонка велась досуха). В колбе оставалось несколько капель жидкости, кипящей выше 111°C .

Вторичной перегонкой выделен чистый 1,2-дихлор-1-бромэтан в количестве 15,84 г, характеризующийся следующими константами:

Т. кип. $109-110^{\circ}$ при 675 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5195, d_4^{20} 1,8881

Найдено: MR_D 28,289

C_2HCl_2Br . Вычислено: MR_D 28,468.

Выход чистого 1,2-дихлор-1-бромэтана составляет 95,5% от теории.

Испарением водного слоя и сушкой до постоянного веса получается бромистый аммоний 9,4 г, соответствующий почти количественному выходу 1,2-дихлор-1-бромэтана.

Некоторое количество 1,2-дихлор-1-бромэтана бромировалось бромной водой при дневном освещении и комнатной температуре. После удаления избытка брома гипосульфитом, промывки водой и сушки над безв. хлористым кальцием полученный продукт подвергался фракционировке перегонкой в вакууме. Выделен продукт присоединения 2 атомов брома к $CClBr=CHCl$, т. е. 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтан, охарактеризованный следующими константами:

Т. кип. 101° при 13 мм рт. ст., n_D^{20} 1,6059, d_4^{20} 2,6233.

Найдено: MR_D 44,143

$C_2HCl_2Br_3$. Вычислено: MR_D 44,465

Отщепление бромистого водорода от 1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтана

1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтан приготавливался бромированием трихлорэтена при комнатной температуре и на свету. Чистый продукт характеризовался следующими константами:

Т. кип. $84-86^{\circ}$ при 13 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5704, d_4^{20} 2,3211

Найдено: MR_D 41,185

$C_2HCl_3Br_2$. Вычислено: MR_D 41,567

25 гр 1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтана подвергались действию жидкого аммиака в условиях, описанных в предыдущем опыте.

При конденсации аммиака наблюдалась бурная реакция (обильное выделение NH_4Br и повышение температуры внутри реактора).

$CCl_2Br-CHClBr$ при условиях реакции (-40 до -30°) замерзает (температура замерзания по литературным данным $-8,9^{\circ}\text{C}$), и это частично мешает перемешиванию реакционной смеси.

После 1,5-часового взбалтывания и удаления излишка аммиака (в течение 1 часа) содержимое колбы представляло белый кристаллический NH_4Br , пропитанный жидкостью.

После растворения NH_4Br в воде и отделения органического маслянистого слоя последний сушился над CaCl_2 и подвергался перегонке с дефлегматором. После двукратной перегонки выделена фракция, кипящая при $141-142,5^\circ \text{C}$ при 679 мм рт. ст. в количестве 15,51 г. В колбе оставалось около 0,5—0,6 г вышекипящей (чем $142,5^\circ$) жидкости.

Константы полученного трихлорбромэтена следующие:

Т. кип. $141-142,5^\circ \text{C}$ при 679 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5434, d_4^{20} 2,0194.

Найдено: MR_D 32,844

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$. Вычислено: MR_D 33,335:

Выход трихлорбромэтена составляет 86,4% от теории.

Испарением водного слоя и сушкой до постоянного веса получено 8,75 г NH_4Br , что соответствует 94,06% выхода продукта реакции.

Отщепление бромистого водорода от 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтана

30 г 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтана (константы которого см. на стр. 47) в присутствии 20 см³ абсолютно этилового эфира подвергались действию жидкого аммиака, в условиях вышеприведенных опытов.

Выделенный после двукратной перегонки в количестве 20,46 г продукт реакции кипит при $165-166^\circ$ при 675 мм рт. ст. В перегонной колбе оставалось около 1 г остатка, кипящего выше 166° . Полученный 1,2-дихлор-1,2-дибромэтен характеризуется следующими константами:

Т. кип. $165-166^\circ$ при 675 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5762, d_4^{20} 2,3651

Найдено: MR_D 35,652

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Вычислено: MR_D 36,233

Выход чистого 1,2-дихлор-1,2-дибромэтена составляет 89,4% от теории. Бромистый аммоний получен в количестве 8,75 г, что соответствует количественному выходу $\text{CClBr}=\text{CClBr}$.

Выводы

1. Метод отщепления галоидоводорода, при помощи жидкого аммиака, вполне приемлем для смешанных полигалоидозамещенных этанов. Последние гладко и быстро реагируют с жидким аммиаком при температуре его кипения. Смешанные полигалоидные этены получают с близкими к количественным выходами.

2. От смешанных хлор-бромполигалоидозамещенных этанов жидкий аммиак, во всех случаях, отщепляет только одну молекулу бромистого водорода.

3. Смешанные полигалоидные этены, благодаря отсутствию побочных реакций, получают в чистом, свободном от примесей виде.

Химический Институт
АН Арм. ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мкрян Г. М.—Сборник трудов Химического Института Арм.ФАН № 2, стр. 36, 1940 г.

(Химический реферативный журнал IV, 5, стр. 36, 1941 г.).

Գ. Մ. Մկրյան

ՀԱԼՈՒԴՋՐԱԾՆԻ ՊՈԿՈՒՄԸ ԱԾԻԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՀԱԼՈՒԴ ԱՐՏԱԾՅԱԼՆԵՐԻՑ ՀԵՂՈՒԿ ԱՍԻԱԿԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Հեղուկ ամիակի միջոցով հալոիդջրածնի պոկման եղանակը միանգամայն կիրառելի է խառը պոլիհալոիդ էթանների նկատմամբ: Վերջինները աբազ և սահուն ռեակցվում են հեղուկ ամիակի հետ նրա եռման ջերմաստիճանի սահմաններում: Խառը պոլիհալոիդ էթենները ստացվում են քանակականին մոտ ելքերով:

2. Խառը քլոր-բրոմ պոլիհալոիդ էթաններից հեղուկ ամիակը բոլոր դեպքերում պոկում է հալոիդջրածնի միայն մեկ մոլեկուլ:

3. Շնորհիվ կողմնակի ռեակցիաների բացակայությամբ խառը պոլիհալոիդ էթենները ստացվում են խառնուրդներից ազատ՝ մաքուր վիճակում:

G. M. Mkrian

Splitting off haloidhydrogen from polyhaloid derivates of hydrocarbons by means of liquid ammonia

Information II

Splitting off haloidhydrogen from mixed polyhaloid substituted ethanes

Summary

In the first information has been shown the possibility of splitting off one molecule of haloid hydrogen by liquid ammonia from polyhaloid substituted ethanes; as a result polyhaloid substituted ethenes were obtained.

In the present information are shown the effect of liquid ammonia on mixed chlorine-bromine-derivates of ethane as follows:

1. The method of splitting off haloid hydrogen by means of liquid

ammonia is quite suitable for mixed polyhaloid substituted ethanes. The last react quickly and smoothly with liquid ammonia at boiling temperature. Mixed polyhaloid ethenes are obtained with yields nearly to their quantity yields.

2. From mixed chlorine-bromine-polyhaloid-substituted ethanes liquid ammonia splits off in all cases only one molecule of bromic hydrogen.

3. Mixed polyhaloid ethenes are obtained due to the absence of secondary reactions in a clean and free of admixtures state.