

А. Н. Акопян, Г. М. Мкрян, Н. А. Бабян и О. Б. Гарибджанян

Некоторые производные гексахлоргексена-3

Сообщение I. Получение 3,4 дихлоргексатриена-1, 3, 5 из 1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексена-3

В процессе полимеризации ацетиленов вместе с основным продуктом реакции винилацетиленом, как известно, образуются также дивинилацетилен, ацетиленилдивинил и высшие полимеры ацетиленов.

Дивинилацетилен является предметом многочисленных исследований, однако работа с ним затруднена вследствие большой способности его к полимеризации и образованию взрывоопасных перекисей.

Дивинилацетилен до настоящего времени не нашел должного использования.

Судя по литературным данным, работы по использованию дивинилацетиленов проводились в основном двумя путями: полимеризацией ДВА и получением из полимеров его главным образом лаков, синтетической олифы, изоляционных материалов¹ и пластических масс², получением производных ДВА, способных полимеризоваться, в которых сокращено число двойных связей и дальнейшее их использование.

Технически наиболее доступно и просто получение хлорпроизводных дивинилацетиленов, представляющих собою стабильные (невзрывоопасные) соединения. Дальнейшая обработка хлорированных продуктов может дать возможность получения ряда новых производных.

Хлорирование дивинилацетиленов изучалось в различных условиях.

Первой работой по хлорированию ДВА без катализаторов в растворе четыреххлористого углерода была работа Карозерса и сотрудников³. Ими была получена смесь различно прогалогенированных продуктов, получены жидкие: дихлорид-1,4 дихлоргексатриен-2, 3, 5, тетрахлорид-1, 3, 4, 6, тетрахлоргексадиен-2, 4, трихлорид-1,3,4, трихлоргексатриен-2,4,5, в небольшом количестве, и кристаллический гексахлорид-1, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлоргексен-3 с. т. пл. 58—59⁰ и сиропообразная жидкость, по составу приближающаяся к гексахлориду, но

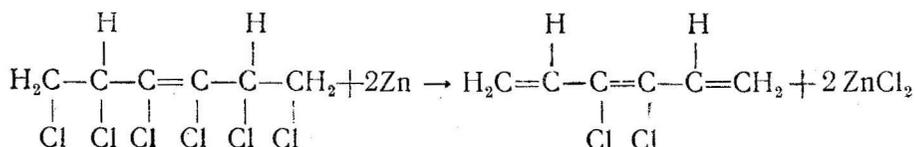
имеющая более высокий молекулярный вес. Хлорирование дивинилацетилена в присутствии катализаторов проведено фирмой E. I. du Pont de Nemour's Co⁴. Катализаторами служили бром, иод, железо, ртуть, сера, хлористый алюминий, хлористый цинк и хлорное железо. Полученная основная фракция, кипящая при 145—150° (12 мм) с разложением, по предположению авторов являлась 1, 2, 3, 4, 5, 6' гексахлоргексен-3.

При хлорировании в присутствии тех же катализаторов, но не хлором, а тионилхлоридом при 30°, авторы получили жидкость с т. к. 58° при 7 мм и предположили, что это 3,4 дихлоргексатриен-1, 3, 5, однако ее не идентифицировали и не исследовали.

Работая над утилизацией дивинилацетилена через хлорпроизводные его, мы решили подойти к получению 3,4 дихлоргексатриена-1, 3, 5 в чистом виде, применив для этого иную методику.

Изучение свойств 3,4 дихлоргексатриен-1, 3, 5 представляет интерес, так как по своей структуре это соединение является сходным с хлоропреном и следовательно должно обладать способностью полимеризоваться.

Пользуясь цинком как галлоидотщепляющим агентом, мы поставили себе целью выяснить возможность и оптимальные условия образования 3-4 дихлоргексатриена-1, 3, 5 из 1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексена-3 по реакции:



Опыты были проведены с различными металлами—Zn, Fe, Al, Cu, Mg и различными растворителями—спиртом этиловым 96% и 70%, эфиром абсолютным и влажным, ацетеном, метиловым спиртом. Результаты опытов показали, что с наилучшим выходом гексахлорид (1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексен-3) реагирует с цинком в растворе 94—96% винного спирта, где реакция идет самопроизвольно и энергично, с железом—только при кипячении, причем полученный продукт полимеризуется в коричневую массу, для очистки которой нужно промыть ее спиртом. С алюминием 1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексен-3 реагирует так же, как и с цинком; медь действует слабо даже при нагревании, магний не реагирует.

Экспериментальная часть

3, 4 дихлориксатриен-1, 3, 5.

В колбу, снабженную термометром и содержащую раствор 42 г гексахлоргексена-3 в 200 см³ 96% этилового спирта, постепенно, при непрерывном помешивании, присыпалась цинковая пыль в количестве 1 г. Реакция начиналась самопроизвольно. Для поддержания

температуры около 30—32° реакционная смесь охлаждалась водопроводной водой. Реакция длилась 2—3 часа. По окончании реакции для высаливания продукта приливалась вода, до получения более немутнеющего молочного раствора. Не вошедшая в реакцию цинковая пыль отфильтровывалась на бюхнеровской воронке. Маслянистый слой разогнялся. Основная фракция перегонялась при 53—53,8°, 15 мм рт. ст. и 52—54° (13 мм). Было получено 10,95 г почти бесцветной маслянистой жидкости (51% от теории) с точкой замерзания от—11 до—12°. На дне колбы остаются непрореагировавший 1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексен-3 и заполимеризовавшийся продукт реакции.

Запах фракции с т. к. 53—53,8 (15 мм) специфичен и напоминает запах хлоропрена. Растворяется в спирте, бензоле, хлороформе четыреххлористом углероде; при стоянии, при комнатной температуре, около 1 часа вещество полимеризовалось в каучукоподобную массу. При погружении пробирки с веществом в теплую воду полимеризация наступала в течение 15—20 мин. Ведя фильтрацию при охлаждении и охлаждая приемник ледяной водой начало полимеризации можно замедлить еще на 1—2 часа. Полимер хорошо растворяется в хлороформе, четыреххлористом углероде. При нанесении на стеклянные и металлические пластинки такой раствор дает блестящую, но хрупкую пленку. При продолжительном стоянии роговеет, сильно твердеет и теряет способность растворяться в вышеупомянутых растворителях.

Работы по исследованию полимера будут продолжены.

Анализ вещества с т. к. 53—53,8° (15 мм)

(3,4 дихлоргексатриен-1, 3, 5).

На хлор по Кариусу

Навеска—0,0904 г частично заполимеризовавшегося вещества—0,1744 г.

Найдено : % Cl₂—47,72.

Вычислено : % Cl₂—47,65.

Определение молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле

Навеска вещества — 0,6526 г.

бензола — 11,8266 „

Температура замерзания бензола—3,17°;

„ „ раствора—1,26°

$$\Delta t = 1,91^{\circ}$$

Мол. вес. Найден. — 146,4.

„ „ Вычислен. — 148,76.

Определение бромного числа

Навеска триена—0,6130 г.

На реакцию израсходовано брома—1,28070 г.

Теоретически требуемое количество брома для получения тетрабромиды—1,317 г.

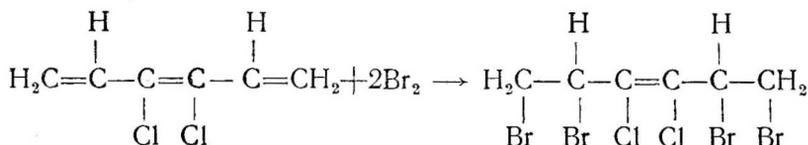
Хлорирование полученного вещества с т. к. 52—54° (13 мм)

(3,4 дихлоргексатриена-1, 3, 5).

Некоторое количество фракции с т. к. 52—54° (13 мм) было предельно прохлорировано. Получен кристаллический продукт с т. пл. 59—60°, что соответствует 1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексену-3.

На основании полученных данных (т. к. 3,4 дихлоргексатриена-1, 3, 5, т. зам., молекулярного веса, бромного числа, анализа на хлор по Карнусу и т. пл. полностью охлоренного триена-3,4-дихлоргексатриена-1, 3, 5) можно полагать, что отщеплением хлора от 1, 2, 3, 4, 5, 6 гексахлоргексена-3 цинковой пылью в растворе 94—96% этилового спирта получен 3,4 дихлоргексатриен-1, 3, 5.

Получение 1, 2, 5, 6 тетрабром-3,4 дихлоргексен-3



К некоторому количеству свежеполученного 3,4 дихлоргексатриена-1,3,5 в растворе четыреххлористого углерода постепенно, по каплям приливался раствор брома в том же растворителе. Реакция шла энергично с разогреванием реакционной смеси. Приливание бромного раствора было прекращено, когда, после нескольких часов стояния, обесцвечивание не наблюдалось.

Для удаления избытка брома реакционная смесь промывалась водным раствором иодистого калия, затем гипосульфита.

Избыток растворителя отгонялся на водяной бане. По охлаждении перегонной колбы выпадали мелкие кристаллы 1,2 5,6 тетрабром-3,4 дихлоргексена-3 с т. пл. 93—96°. Выход количественный. Кристаллы хорошо растворяются в хлороформе, четыреххлористом углероде.

Выводы

1. Взаимодействием 1,2,3,4,5,6 гексахлоргексена-3 с цинковой пылью в растворе 96% этилового спирта при 30—32° получен 3,4-дихлоргексатриен-1,3,5 с выходом 51% от теоретического, который охарактеризован по физико-химическим константам с т. кип. 53—53,8° (15 мм) и т. зам.—11—12°.

Установлена способность 3,4 дихлоргексатриена-1,3,5 к полимеризации в каучукоподобный полимер при комнатной температуре.

2. Реакция получения 3,4 дихлоргексатриена-1,3,5 проведена с различными металлами—Zn, Fe, Mg, Al, Cu и различными растворителями—ацетоном, эфиром—абсолютным и влажным, в этиловом 96% и 70% спирте. Выяснено, что лучшие результаты получаются в случае цинка, как галоидоотщепляющего агента в растворе 96% спирта.

3. При предельном хлорировании 3,4 дихлоргексатриена-1,3,5 получен обратно исходный продукт 1,2,3,4,5,6 гексахлоргексен-3.

4. Получен тетрабромид—1,2,5,6 тетрабром-3,4 дихлоргексен-3 из 3,4 дихлоргексатриена-1,3,5 с. т. пл. 93—96°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. J. du Pont de Nemour's Dr. Co, übert von; A. M. Collins (A. P. 1812544 vom 7/8, 1929, ausg. 30/6 1931).
 2. Англ. пат. № 389122 от 6/III 1933; жур. пласт. массы 47 (1935).
 3. J. Am. Chem. Soc. 55. 2040—47 (1933).
 4. E. P. 389122 vom 4/6 1931 ausg 6/4 1933.

Армянский филиал Академии наук СССР.
 Химический институт

Ա. Ն. Հակոբյան, Գ. Մ. Մկրտչյան, Ն. Ա. Քարինյան եւ Օ. Բ. Դարիբաբյան

ՀԵՔՍԱԲԼՈՐԴԶԵԲՍԵՆ-3-Ի ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՏԱԾՅԱԼՆԵՐԸ (ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ I)

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1) 1, 2, 3, 4, 5, 6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ը ցինկի փոշու հետ, 96 0%-ոց սպիրտային լուծույթում և 30—32°-ում վեր է ածվում 3, 4-դիքլորհեքսատրիեն-1, 3, 5-ի (եկըը՝ տեսականի 510/3-ը), որը բնորոշվում է ֆիզիկոքիմիական կոնստանտներով՝ եռ. կետը՝ 53—53,8° (15 մմ ճնշման տակ) և սառ. կետը՝ —11-ից մինչև —12°:

Ապացուցված է, որ 3, 4-դիքլորհեքսատրիենը (սենյակային ջերմաստիճանում) պոլիմերիզացիայի ենթարկվելով՝ վերածվում է կառուցականման պոլիմերի:

2) 3,4-դիքլորհեքսատրիեն-1, 3, 5-ի ստացման ռեակցիան կատարված է տարբեր մետաղների՝ Zn, Mg, Al, Fe, Cu, և տարբեր լուծիչներին՝ ացետոնի, բացարձակ էֆիրի, 96 0%-ոց և 70 0%-ոց սպիրտի հետ:

Պարզված է, որ լավ արդյունքներ ստացվում են Zn որպես հալոիդ անջատող մետաղ գործածելու դեպքում՝ 96 0%-անոց սպիրտում:

3) 3, 4-դիքլորհեքսատրիեն-1, 3, 5-ը լրիվ քլորացնելիս ստացվում է սկզբնական ելանյութը՝ 1, 2, 3, 4, 5, 6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ը:

4) 3,4-դիքլորհեքսատրիեն-1, 3, 5-ից ստացված է 1, 2, 5, 6 տետրաբրոմ-3, 4 դիքլորհեքսեն-3. հալ. կետը՝ 93—96°:

*A. M. Acopyan, G. M. Mkryan, N. A. Babyan and
O. B. Garibjanyan*

Some derivatives of hexachlorhexene-3. I

S u m m a r y

1. The interaction of 1,2,3,4,5,6 hexachlorhexene-3 and zinc dust in the solution of 96% ethylalcohol at 30—32° has produced 3,4 dichlorhexatriene-1,3,5 with the yield 51% out of the theoretical, which is characterized by physico-chemical constants; the boiling point being 53—53,8° (15 mm) the freezing point—11—12°.

There has been established at room temperature the capacity of 3,4 dichlorhexatriene-1,3,5 to polymerize into rubber-like polymer.

2. The reaction for obtaining 3,4 dichlorhexatriene-1,3,5 has been carried out with different metals: Zn, Fe, Mg, Al, Cu and with different solvents: acetone, ether-absolute and moist, 96% and 70% ethylalcohol. It has been found out that the best results obtainable are in the case of zinc which proves to be the agent that splits off haloids in 96% alcohol solution.

3. On maximum chlorination of 3,4 dichlorhexatriene-1,3,5 the initial product 1,2,3,4,5,6 hexachlorhexene-3 has been again obtained.

4. Tetrabromide-1,2,5,6 tetrabrome-3,4 dichlorhexene-3 has been obtained from 3,4 dichlorhexatriene-1,3,5 at melting point 93—96°.