

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и В. И. ФИРСТОВ

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1,1,1-ТРИХЛОРПРОПИЛЕНА

Трихлорпропилену с т. кип. 114—115°,  $n_D^{20} = 1,4827$ ,  $d_4^{20} = 1,369$ , первоначально полученному дегидратацией 1,1,1-трихлоризопропилового спирта, долгое время ошибочно приписывалось строение 1,1,1-трихлорпропилена (1-5). На самом деле, как было недавно показано (6), он имеет строение 1,1,2-трихлорпропилена-1. Эта ошибка повлекла за собой ряд неправильных суждений как о свойствах и химическом поведении 1,1,1-трихлорпропилена, так и о строении ряда соединений, генетически связанных с 1,1,2-трихлорпропиленом-1.

До сих пор не описанный 1,1,1-трихлорпропилен нами получен примерно с 50% выходом действием спиртовым раствором едкого кали на 1,1,1,3-тетрахлорпропан при температуре 0—5°. Наряду с ним получен с ~30% выходом 1,1,3-трихлорпропилен-1.

1,1,1-трихлорпропилен представляет собой жидкость с т. кип. 101—102°,  $n_D^{20} = 1,4680$ ;  $d_4^{20} = 1,3292$ ; найдено  $MR_D = 30,37$ , вычислено  $MR_D = 30,20$ .

Найдено %: С 24,54; Н 2,33; Cl 73,68  
[Вычислено %: С 24,78; Н 2,08; Cl 73,16

Строение этого трихлорпропилена доказано получением из него хлорала при озонировании. Хлораль был идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона строения  $C_6H_3(NO_2)_2NHNCNCO_2C_2H_5$ , полученного действием на изучаемый образец хлорала 2,4-динитрофенилгидразина в абсолютном спирте в присутствии нескольких капель концентрированной  $H_2SO_4$ . Определение температуры плавления пробы смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из заведомого хлорала в тех же условиях, депрессии температуры плавления не показало.

В противоположность имевшимся в литературе сведениям о якобы крайней инертности 1,1,1-трихлорпропилена (3-5) он оказался веществом весьма реакционноспособным, в частности, он легко претерпевает аллильную перегруппировку, присоединяет хлор и бром, а в присутствии перекиси бензоила — и бромистый водород, способен димеризоваться и полимеризоваться под действием перекисей, конденсироваться с бензолом в присутствии  $AlCl_3$ .

Аллильная перегруппировка 1,1,1-трихлорпропилена в 1,1,3-трихлорпропилен-1 наступает при нагревании его в стальной пробирке до 150° или при добавлении к нему небольшого количества  $AlCl_3$  при 0°.

1,1,1-трихлорпропилен легко присоединяет хлор при насыщении раствора его в  $CCl_4$  газообразным хлором при комнатной температуре. При этом получен жидкий пентахлорпропан с т. кип. 64—65° при 8 мм;  $n_D^{20} = 1,5105$ ;  $d_4^{20} = 1,6117$ ; найдено  $MR_D = 40,16$ , вычислено  $MR_D = 40,39$ .

Найдено %: С 16,11; Н 1,51; Cl 82,38  
Вычислено %: С 16,66; Н 1,39; Cl 81,97

Таблица 1

№ пп.	Соединение	Т. кип. в °	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	С, %		Н, %		Cl, %		Способ получения
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	
1	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl}_3$	101—102	1,3292	1,4680	25,54	24,78	2,33	2,08	73,68	73,46	Дегидрохлорированием 2 Дегидробромированием 3 Присоединением хлора к 4 Дегидрохлорированием 6 При дегидрохлорировании 2 или аллильной перегруппировкой 4  Действием бензола на 4 в присутствии $\text{AlCl}_3$
2	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHClCCl}_3$	64—65/8 мм	1,6117	1,5105	16,11	16,66	1,51	1,4	82,31	81,97	
3	$\text{CH}_2\text{BrCHBrCCl}_3$	76—77/3 мм	2,4712	1,5640	11,94	11,81	1,14	0,99	—	—	
4	$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CCl}_3$	53—54/30 мм	1,5099	1,5000	20,03	20,03	1,22	1,12	—	—	
5	$\text{CH}_2 = \text{CBrCCl}_3$	54—55/10 мм	1,8142	1,5327	16,30	16,06	1,01	0,90	84,77	85,08	
6*	$\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CCl}_3$	100—101/15 мм	1,7187	1,5282	14,29	14,37	0,92	0,80	82,48	82,63	
7	$\text{CHCl} = \text{CClCCl}_3$	59—60/6 мм	1,6449	1,5282	16,71	16,79	0,50	0,47	—	—	
8	$\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$	68—69/30 мм	1,5409	1,5160	19,86	20,03	1,47	1,12	—	—	
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH} = \text{CCl}_2$	93—94/6 мм	1,2032	1,5490	57,54	57,81	4,52	4,31	38,35	37,92	
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CCl}_2$	121—122/8 мм	1,3232	1,5630	48,76	48,84	3,15	3,19	—	—	

\* Определения  $d$  и  $n_D$  проведено при 25°.

По способу своего получения этот пентахлорпропан должен иметь строение 1, 1, 1, 2, 3-пентахлорпропана; по своим свойствам он резко отличается от кристаллического пентахлорпропана с т. пл. 179—180°, который описан в литературе, как якобы имеющий указанное строение. Последний по способу своего получения (1)—присоединением хлора к трихлорпропилену с т. кип. 115° ( $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_3$ ), очевидно, имеет строение 1, 1, 1, 2, 2-пентахлорпропана.

При присоединении брома к 1, 1, 1-трихлорпропилену получен жидкий трихлордибромпропан с т. кип. 76—77° при 3 мм;  $n_D^{20} = 1,5640$ ;  $d_4^{20} = 2,1712$ ; найдено  $MR_D = 45,75$ , вычислено  $MR_D = 46,18$ .

Найдено %: С 11,94; Н 1,14  
Вычислено %: С 11,81; Н 0,99

Интересно отношение 1, 1, 1-трихлорпропилена к бромистому водороду. При пропускании тока сухого  $\text{HBr}$  в раствор 1, 1, 1-трихлорпропилена в  $\text{CCl}_4$  при нагревании до 50° присоединения  $\text{HBr}$  не наблюдается, в присутствии перекиси бензоила в тех же условиях реакция идет. При этом получен бромтрихлорпропан с т. кип. 92—93° при 24 мм;  $n_D^{20} = 1,5290$ ;  $d_4^{20} = 1,8322$ ; найдено  $MR_D = 38,15$ , вычислено  $MR_D = 39,42$ .

Найдено %: С 16,05; Н 1,77  
Вычислено %: С 15,92; Н 1,78

По своим константам полученный бромтрихлорпропан резко отличается от обоих известных бромтрихлорпропанов, содержащих  $\text{CCl}_3$ -группу, следовательно, реакция протекала с перегруппировкой. Строение этого соединения исследуется.

1, 1, 1-трихлорпропилен очень легко конденсируется с бензолом в присутствии небольшого количества  $AlCl_3$  при  $0-5^\circ$ . При этом с хорошим выходом получен продукт с т. кип.  $93-94^\circ$  при 6 мм:  $n_D^{20} = 1,5490$ ;  $d_4^{20} = 1,2032$ ; найдено  $MR_D = 49,45$ , вычислено  $MR_D = 49,43$ .

Найдено %: C 57,54; H 4,52; Cl 38,35  
Вычислено %: C 57,81; H 4,31; Cl 37,92

Очевидно, что в присутствии  $AlCl_3$  реакция прошла с аллильной перегруппировкой и полученный продукт имеет строение  $C_6H_5CH_2CH = CCl_2$ . Действительно, при взаимодействии бензола с 1, 1, 3-трихлорпропиленом-1 в тех же условиях получено соединение, идентичное с вышеописанным.

Крайняя доступность 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропана\*, являющегося исходным веществом для получения 1, 1, 1-трихлорпропилена, делает доступным и это последнее соединение. Поэтому представляет интерес разработка способов получения других полигалогидропроизводных пропана и пропилена, содержащих трихлорметильную группировку, исходя из 1, 1, 1-трихлорпропилена.

Сведения о некоторых соединениях, полученных нами этим путем, сведены в табл. 1.

Поступило  
21 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Vitoria, Rec. trav. chim., **24**, 265 (1905); C. **1905**, 1, 345. <sup>2</sup> L. Henry, Rec. trav. chim., **24**, 342 (1905); C. **1905**, 1, 1697. <sup>3</sup> P. Renn, Bull., **5**, 11 (1938). <sup>4</sup> M. S. Kharasch, E. H. Rossin and E. K. Fields, Journ. Am. Chem. Soc., **63**, 2558 (1941). <sup>5</sup> A. L. Henne and A. M. Whaley, ibid., **64**, 1157 (1942). <sup>6</sup> A. Kirmann and G. Oestermann, Bull., **15**, 168 (1948). <sup>7</sup> M. S. Kharasch, E. V. Jensen and W. H. Urry, Sci., **102**, 128 (1945). <sup>8</sup> R. M. Joyce, W. E. Hanford and J. Harmon, Journ. Am. Chem. Soc., **70**, 2529 (1948).

\* 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропан легко получается присоединением четыреххлористого углерода к этилену в присутствии перекиси бензоила (<sup>7,8</sup>).