

В. А. НЕКРАСОВА

## СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ ГАЛОИДАЛКАНОВ ТЕРМИЧЕСКИМ ХЛОРИРОВАНИЕМ *n*-АЛКАНОВ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 4 XI 1952)

В литературе имеются указания на термическое хлорирование алканов с целью получения первичных, вторичных и третичных галоидалканов.

Д. В. Тищенко <sup>(1)</sup> изучал действие элементарного хлора на предельные моно- и дихлориды и пришел к выводу, что «относительные активности» первичных, вторичных и третичных атомов водорода не являются величинами постоянными. Мак-Би, Хасс и др. <sup>(2)</sup> проводили хлорирование пропана, *n*-бутана, изобутана, *n*-пентана и изопентана и установили следующие закономерности: если хлорируется алифатический углерод при повышенной температуре, то образуются все теоретически возможные изомеры. При низких температурах вторичные и третичные водородные атомы замещаются с большей скоростью, чем первичные. При 600° и выше хлорирование уже не является реакцией избирательной и все водородные атомы замещаются с одинаковой скоростью. Мэбери <sup>(4)</sup> проводил парофазное хлорирование *n*-октана и получил 2-хлороктан с т. кип. 173—176°. Процент превращения *n*-октана в 2-хлороктан не указан. Пелюз и Кахур <sup>(5)</sup> получили смесь первичных и вторичных монохлорнонанов при жидкофазном хлорировании, кипящую в пределах 190—198°. Выход хлорпроизводных не указан. Мэбери <sup>(4)</sup> при жидкофазном и парофазном хлорировании *n*-декана на рассеянном солнечном свете получил смесь монохлордеканов и дихлордеканов.

Целью настоящей работы являлось изучение условий синтеза вторичных галоидалканов действием хлора на нормальные алканы в паровой фазе.

Хлорирование углеводородов проводилось термическим путем в специальном приборе, обеспечивающем возможность точного регулирования отношений алканов и хлора. Используемые в работе углеводороды предварительно очищались фракционированием на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Свойства очищенных углеводородов приведены в табл. 1.

Предварительными опытами хлорирования *n*-гексана было установлено, что оптимальным временем контакта является 0,2—0,3 сек., и поэтому в дальнейших опытах, в которых устанавливались наиболее благоприятные температура процесса и отношения алканов и хлора, время контакта сохранилось таким же.

Хлорирование *n*-гексана. *n*-гексан в количестве 86 г подвергался хлорированию при 97° и отношении углеводорода к хлору 6:1. Получено 119,7 г охлоренного продукта, из которого при фрак-

Таблица 1

Углеводороды	Т. кип. °/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
<i>n</i> -гексан . . . . .	68—69/751	1,3751	0,6594
<i>n</i> -гептан . . . . .	88—99/754	1,388	0,6838
<i>n</i> -октан . . . . .	125—126/754	1,3975	0,7029
<i>n</i> -нонан . . . . .	150—151/751	1,4056	0,7179
<i>n</i> -декан . . . . .	174—175/750	1,4121	0,7301

ционировании выделено: 21,4 г неизмененного алкана с  $n_D^{20}$  1,3749 и  $d_4^{20}$  0,6591; 80,4 г (67%) продукта, выкипающего в пределах 122—124°, с  $n_D^{20}$  1,4131,  $d_4^{20}$  0,8730 (содержание хлора 29,58%) и 17,9 г (15%) продукта, выкипающего при 134—137°, с  $n_D^{20}$  1,4231 и  $d_4^{20}$  0,8781.

На основании сравнения констант хлорпроизводных с литературными данными (3) можно заключить, что фракции вторая и третья представляют собой, соответственно, вторичные хлоргексаны и 1-хлоргексан.

Таблица 2

Мол. отнош. гексана к хлору	Т-ра в °	Выход в %	
		1-хлоргексана	втор. монохлоридов
6:1	77	нет	75
6:1	97	15	67
6:1	117	24,7	44
6:1	137	43	28
4:1	77	нет	73
10:1	77	.	79,7

Результаты проведенных далее опытов хлорирования *n*-гексана при различных температурах и отношениях алкана и хлора приведены в табл. 2.

Хлорирование *n*-гептана. 100 г *n*-гептана при хлорировании при 157° и отношении хлора к гептану 6:1 дали 130 г продукта, из

которого после отделения неизмененного гексана были выделены фракции: I—45—47° при 19,5 мм, 74,1 г,  $n_D^{20}$  1,4231,  $d_4^{20}$  0,8688, содержание хлора 26,96%,  $MR_D$  найдено 39,36, вычислено для  $C_7H_{15}Cl$  39,4; II—159—161°, 17,8 г,  $n_D^{20}$  1,4290,  $d_4^{20}$  1,8746.

Фракция I состоит из вторичных монохлоргептанов, а фракция II является 1-хлоргептаном (3).

Далее были проведены опыты хлорирования *n*-гептана при различных температурах и отношениях углеводорода и хлора. В каждый опыт было взято по 100 г гептана. Полученные результаты приведены в табл. 3. Из данных таблицы следует, что для получения вторичных хлоргептанов наиболее благоприятной является температура 137° и отношение гептана и хлора 10:1.

Хлорирование *n*-октана. Октан в количестве 114 г хлорировался при 137° и отношении его к хлору, равном 6:1. Получено 130 г вещества, из которого после отгонки неизмененного *n*-октана выделено 72,1 г продукта, выкипающего при 171—173°, и 29,9 г, выкипающего при 182—184°.

Первый продукт на основании его свойств ( $n_D^{20}$  1,4443,  $d_4^{20}$  0,8716,  $MR_D$  найдено 43,52, вычислено для  $C_7H_{15}Cl$  44,01; содержание хлора

Таблица 3

Мол. отнош. гептана к хлору	Т-ра в °	Выход в %	
		1-хлоргептана	втор. монохлоридов
6:1	137	нет	73,7
6:1	157	13,7	57
6:1	177	22,5	41
6:1	197	40,3	39
6:1	217	45	35,9
4:1	137	нет	70
10:1	137	.	77

23,85%) принимался за смесь вторичных хлороктанов, а второй ( $n_D^{20}$  1,4424,  $d_4^{20}$  0,8970,  $MR_D$  найдено 43,86, вычислено для  $C_7H_{15}Cl$  44,0; содержание хлора 23,80%) — за 1-хлороктан (6).

Результаты дальнейших опытов по определению оптимальных условий синтеза вторичных хлороктанов показаны в табл. 4. Из данных табл. 4 следует, что для получения высоких выходов вторичных хлороктанов необходимо вести хлорирование при 177° и отношении углеводорода и хлора 10:1.

Хлорирование *n*-нонана. Первый опыт хлорирования *n*-нонана был проведен при 187° и отношении нонана и хлора, равном 6:1. После хлорирования 128 г нонана было получено 161 г вещества, из которого при фракционировании было выделено небольшое количество (1,2 г) неизмененного нонана ( $n_D^{20}$  1,4061); 43,13 г (33%) вещества, соответствующего по своим константам (т. кип. 202—204°,

$n_D^{20}$  1,4400,  $d_4^{20}$  0,8803) 1-хлорнонану (6), и 105,2 г (65,4%) вещества, свойства которого были следующими: т. кип. 190—192° при 754 мм,  $n_D^{20}$  1,4420,  $d_4^{20}$  0,8790; содержание хлора 21,62%. Эта последняя фракция принималась за вторичные монохлориды нонана.

Результаты опытов по определению оптимальных условий получения вторичных нонанов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Т-ра хлорирования в °	Мол. отнош. углеводорода и хлора	Выход в % на прореагировавший нонан		
		1-хлорнонана	втор. монохлоридов	дихлорнонана
187	6:1	33,0	65,4	нет
207	6:1	35,4	63,2	"
227	6:1	42,2	57,0	"
187	10:1	34,0	64,7	"
187	4:1	36,3	61,0	"

(37,2%) 1-хлордекана (6) (т. кип. 223—224,8°,  $n_D^{20}$  1,4378,  $d_4^{20}$  0,8704, содержание хлора 20,77%) и 53,5 г (60,7%) вещества со следующими

Хлорирование *n*-декана. В опыт было взято 71 г декана; хлорирование проводилось при 197° и отношении углеводорода и хлора 6:1. Получено 88,0 г охлоренного продукта, из которого при фракционировании выделено 1,5 г неизмененного декана ( $n_D^{20}$  1,4120), 32,8 г

Таблица 4

Т-ра хлорирования в °	Мол. отнош. <i>n</i> -октана и хлора	Выход в % на прореагировавший октан		
		1-хлороктана	втор. монохлоридов	дихлороктанов
137	6:1	23,2	55,4	нет
157	6:1	29,3	59,3	"
177	6:1	32,0	65,7	"
197	6:1	38,7	59,5	"
217	6:1	43,4	54,2	"
177	10:1	29,0	69,2	"
177	4:1	37,2	61,0	"

Таблица 6

Т-ра хлорирования в °	Мол. отнош. углеводорода и хлора	Выход в % на прореагировавший <i>n</i> -декан		
		1-хлордекана	втор. монохлоридов	дихлордеканов
197	6:1	37,2	60,7	нет
217	6:1	39,7	59,0	"
237	6:1	43,0	54,6	"
197	10:1	37,0	61,2	"
197	4:1	39,2	59,0	"

свойствами: т. кип. 210—212,5°,  $n_D^{20}$  1,4380,  $d_4^{20}$  0,8706,  $MR_D$  найдено 53,21, вычислено для  $C_{10}H_{21}Cl$  53,25; содержание хлора 20,95%. Этот продукт принимался за смесь вторичных монохлоридов декана.

Далее были проведены опыты хлорирования декана при различных температурах и отношениях углеводорода и хлора. Продукты хлорирования анализировались так же, как и в первом опыте. Результаты опытов сведены в табл. 6.

Из сопоставления данных, полученных при хлорировании нормальных алканов различного молекулярного веса, следует, что оптимальные температуры хлорирования гексана и гептена отличаются между собой на значительную величину (59°), в то время как для углеводородов более высокого молекулярного веса (например, нонан и декан) это различие составляет лишь 10°.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
30 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- † Д. В. Тищенко, ЖОХ, 7, в. 5, 897 (1937).   <sup>2</sup> Е. Т. McBee, H. B. Hass, Ind. and Eng. Chem., 39, 305 (1947); M. S. Kharash, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 61, 2142 (1939).   <sup>3</sup> M. L. Sherrill, *ibid.*, 52, 1985 (1930); R. H. Clark, H. R. Streight, Trans. Roy. Soc. Can., (3), 23, sect. 3, 77 (1929).   <sup>4</sup> G. F. Mabery, Am. Chem. J., 19, 419, 482 (1897).   <sup>5</sup> T. Pelouze, A. Cahours, C. R., 54, 1241 (1862); 56, 505 (1863); 57, 62 (1863).   <sup>6</sup> H. G. Rule, E. B. Smith, J. Harrower, J. Chem. Soc., 386 (1933).