

В. А. НЕКРАСОВА и член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН

ХЛОРИРОВАНИЕ *n*-УНДЕКАНА

В последние годы все большее внимание привлекают реакции хлорирования *n*-алканов.

В предыдущих работах ⁽¹⁾ нами было изучено термическое хлорирование *n*-алканов состава C_6-10_{10} при температурах от 197 до 357° с высокой степенью превращения. Целью настоящего исследования являлось изучение реакции парофазного хлорирования *n*-ундекана в присутствии двуокиси азота.

В наших работах ⁽²⁾ окислы азота были использованы в качестве гомогенного катализатора в реакциях окисления спиртов. Недавно А. В. Топчиев с сотр. ⁽³⁾ при изучении хлорирования *n*-бутана нашли, что двуокись азота катализирует эту реакцию и позволяет проводить ее при сравнительно низкой температуре.

Хлорирование *n*-ундекана нами проводилось при полном использовании поступающего в реакцию хлора в установке, схематически изображенной на рис. 1.

n-Ундекан поступал из бюретки 1 с капельником для равномерного введения в испаритель 2, снабженный электрическим терморегулятором. Затем пары углеводорода входили в реактор 3, обогреваемый масляным термостатом 4 с терморегулятором. Реактор состоял из змеевика, изготовленного из стеклянной трубки «пирекс» диаметром 10,5 мм и общей длиной 1 м. В центральную часть реактора вставлялся термометр. Хлор из баллона 5 проходил через склянку Тищенко 6 с конц. серной кислотой и через реометр 7 вводился в тубулированную склянку 8, в которую поступала и двуокись азота из бюретки 9 с охлаждающей муфтой. Смесь газов проходила затем в реактор. Газообразные продукты реакции выходили из реактора и через холодильник 10 поступали в приемники 11, охлаждаемые смесью льда с солью.

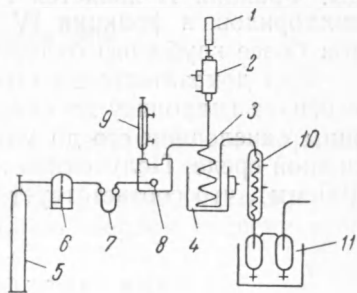


Рис. 1. Схема установки для хлорирования алканов

Исходным продуктом для получения хлоропроизводных служила узкая лигроиновая фракция 190—200° прямой гонки крымской нефти. Углеводороды нормального строения отделялись от изомеров и циклических углеводородов через комплекс с мочевиной ⁽⁴⁾. Углеводороды нормального строения подвергались затем четкой разгонке.

Выделенный *n*-ундекан обладал следующими свойствами: т. кип. 195,5—196° (758 мм); d_4^{20} 0,7402; n_D^{20} 1,4172; MR_D найдено 53,61; для $C_{11}H_{24}$ MR_D вычислено 53,0.

На основании наших предыдущих работ ⁽¹⁾ по хлорированию *n*-алканов молярное отношение *n*-ундекана и хлора было взято 10 : 1. Жидкая двуокись азота получалась нами по способу И. Е. Йошпа и О. П. Спиридонова ⁽⁵⁾.

Хлорирование *n*-ундекана проведено нами при различных температурах и скорости введения хлора 0,7 л/час. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Хлорирование *n*-ундекана в присутствии
двуокси азота (2%)

№№ опытов	Т-ра в °C	Выход в % на прореагировавший <i>n</i> -ундекан			
		1-хлорунде- кан	вторичн. монохлори- ды	дихлориды	остаток и потери
4	250	45,3	49,3	3,2	2,2
7	260	46,7	45,2	5,5	2,6
11	270	48,5	41,6	6,7	3,2
15	280	47,2	39,5	9,8	3,5

В качестве примера приведем результаты исследования продуктов хлорирования *n*-ундекана при 270°. 78 г *n*-ундекана хлорировались при 270° и молярном отношении углеводорода к хлору 10 : 1. Было получено 93 г продуктов охлорения.

При их разгонке были выделены следующие фракции:

I. 228—230° (754 мм), 38,7 г (41,6%) с n_D^{20} 1,4354 и d_4^{20} 0,8621; содержание хлора 18,69%.

II. 240—242° (754 мм), 45,5 г (48,5%) с n_D^{20} 1,4399 и d_4^{20} 0,8677; содержание хлора 18,67%; MR_D найдено 57,89; для $C_{11}H_{23}Cl$ MR_D вычислено 57,86.

III. 243—245° (754 мм), 7,54 г (6,7%).

IV. Остаток 3,0 г (3,2%).

Судя по свойствам, I фракция принималась за вторичные монохлориды. Фракция II является 1-хлорундеканом ⁽⁶⁾. Фракция III состояла из дихлоридов, а фракция IV (остаток) представляла собою смесь продуктов более глубокого охлорения.

Для доказательства строения 1-хлорундекана фракция I была подвергнута гидролизу до спирта (т. кип. 146—147°/25 мм) ⁽⁷⁾ с последующим окислением его до ундециловой кислоты перекисью водорода в щелочной среде. Полученная кислота имела т. пл. 27,9° и т. кип. 212° (99—100 мм), что соответствует литературным данным ⁽⁸⁾.

Таблица 2

Термическое хлорирования *n*-ундекана

№№ опытов	Т-ра в °C	Выход в % на прореагировавший <i>n</i> -ундекан			
		1-хлорунде- кан	вторичн. монохлори- ды	дихлориды	остаток и потери
22	340	28,8	47,9	18,6	4,7
26	350	29,7	46,3	18,2	5,8
29	360	29,2	44,8	19,7	6,3
32	370	28,4	43,2	21,6	6,8

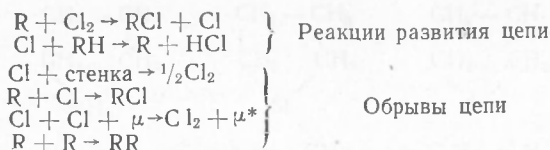
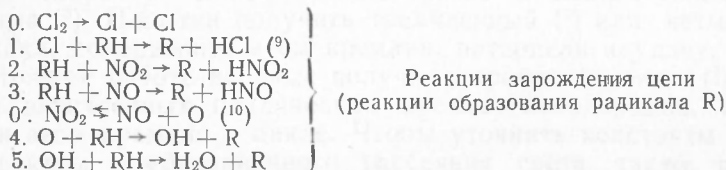
Параллельно с описанными опытами было проведено хлорирование *n*-ундекана без инициатора при таком же соотношении углеводорода и хлора. Предварительные опыты показали, что при хлорировании *n*-ундекана в температурном интервале 250—280° первичных монохлоридов образуется лишь немного. В связи с этим и на основании данных предыдущих работ ⁽¹⁾, в которых было показано, что образование первичных монохлоридов лучше всего протекает при температурах на 150—155° более вы-

соких, чем температуры кипения соответствующих углеводородов, было решено дальнейшие опыты хлорирования *n*-ундекана провести при 340—370° в отсутствие инициатора. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из данных этой таблицы следует, что хлорирование в отсутствие инициатора — двуокиси азота — приводит к образованию меньших количеств первичных монохлоридов; при этом основными продуктами реакции являются вторичные хлориды; значительно увеличивается также выход дихлоридов. Причину более глубокого охлорения углеводорода следует, видимо, искать в том, что при таких высоких температурах приходится, во избежание вспышек, проводить реакцию с меньшей скоростью и, следовательно, увеличивать время пребывания смеси хлора с углеводородом в реакционной зоне.

Таким образом, проведенные опыты показывают, что применение двуокиси азота как инициатора хлорирования углеводородов позволяет существенно снизить температуру реакции (на 70—100°) и получать монохлорзамещенные углеводороды с большими выходами.

Причину ускоряющего действия окислов азота следует искать в том, что они являются инициаторами зарождения цепей (возникновение свободных радикалов).



μ — третья частица, поглощающая избыток энергии атомарного хлора.

Обычно в реакциях хлорирования необходимо принимать во внимание линейные обрывы цепи, пропорционально первой степени концентрации активных центров n :

$$\frac{dn}{dt} = w_0 - gn$$

$$n = \frac{w_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad t \rightarrow \text{растет, } e^{-gt} \text{ быстро убывает.}$$

Концентрация стремится к стационарному значению

$$n = \frac{w_0}{g}.$$

Скорость реакции

$$w = \kappa n = \frac{\kappa}{g} w_0.$$

Поэтому, чем больше в системе инициаторов, тем быстрее идет реакция, так как

$$w_0 = w_{0_1} + w_{0_2} + w_{0_3} + w_{0_4} + w_{0_5}.$$

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность доктору химических наук Н. М. Эмануэлю за советы и помощь в объяснении механизма ускоряющего действия окислов азота в реакциях хлорирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Менделеева, в. 4, 31 (1953); в. 1, 21 (1954). ² В. А. Некрасова, Сборн. научн. тр. Крымск. мед. инст., II, 46 (1945). ³ А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, Б. А. Кренцель, ДАН, 88, № 2, 287 (1953). ⁴ W. Z. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, Ind. Eng. Chem., 42, 1300 (1950). ⁵ И. Е. Иошпа, О. П. Спиридонов, ЖПХ, 12, № 6, 951 (1939). ⁶ A. J. Vogel, J. Chem. Soc., No 12, 641 (1943). ⁷ S. G. Ford, C. S. Marvel, Organic Syntheses, 10, 63 (1930). ⁸ J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, 1950, p. 398. ⁹ Н. Н. Семенов, Усп. хим., 5, 321 (1936). ¹⁰ G. P. Kane, Proc. Roy. Soc., 171, 251 (1939).