Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

К. А. КОРНЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ФЕНЕТОЛА N, N-ДИХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДОМ В ДИХЛОРЭТАНЕ

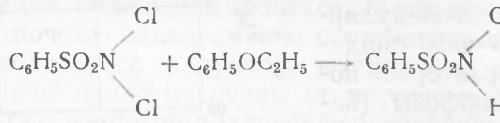
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 IX 1954)

N-галоидамиды как агенты галоидирования в последнее время получили широкое применение. С наибольшим успехом применялся N-бромсукцинимид для бромирования непредельных соединений.

Предпочтительным механизмом для данной реакции в неводных средах является действие атомарного галоида и свободных радикалов, образующихся в результате гомолитической диссоциации N-галоидсоединения. Впервые такой механизм предложен для объяснения хлорирующей способности N-галоида фенилдиазония ([1]), затем N-бромсукцинимида ([2]).

Прямые доказательства гомолитической диссоциации в литературе отсутствуют, однако отдельные косвенные данные, подтверждающие образование свободных радикалов, получены при фото- и пероксидном катализе N-галоидамидов и автоокислении тетралина, протекающего в присутствии N-галоидсоединений ([3-5]).

В настоящем сообщении приведены факты инициирования диазоаминобензолом (ДААБ) реакции хлорирования фенетола N, N-дихлорбензосульфонамидом (ДХАБ) с образованием при этом свободных радикалов и связанного с ними радикально-цепного механизма. N, N-дихлорбензосульфонамид в растворе дихлорэтана с фенетолом при концентрации 0,02 *M* и при температуре 25° практически не реагирует, внесение же в реакционную смесь (ДААБ) в количестве 0,0006 *M* вызывает энергичную реакцию. На основании кинетических данных установлено, что ДХАБ в процессе реакции с фенетолом дает монохлорамин согласно схеме:



Образующийся монохлорамин отличается от N, N-дихлорбензсульфонамида более низкой реакционной способностью (ниже более чем в 20 раз), поэтому при расчетах кинетических опытов половина активного хлора, соответствующая монохлорамину, в расчет не принимается. Скорость реакции определялась по падению активного хлора в растворе титрованием тиосульфатом иода, выделившегося при добавлении к пробе иодистого калия, подкисленного уксусной кислотой.

Изменение концентрации ДААБ во время хлорирования измерялось колориметрически по N, N-диметиламиноазобензолу в солянокислой среде, образующемуся при добавлении к пробам диметиланилина в спиртовом растворе.

В процессе исследования реакции хлорирования было отмечено тормозящее влияние кислорода, устраняемое добавлением антиокислителей.

В присутствии тетрахлоргидрохинона или гидрохинона скорость реакции остается постоянной на всем протяжении опыта. Только с тетрахлоргидрохиноном или гидрохиноном без ДААБ в данных условиях хлорирование фенетола не идет.

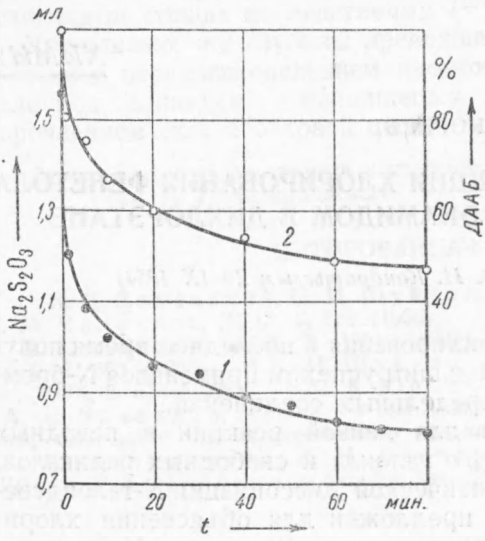


Рис. 1

На рис. 1 показан характер кинетических кривых для ДХАБ (*1*) и ДААБ (*2*).

Нетрудно видеть, что кинетическая кривая расходования дихлорамина хорошо описывается мономолекулярным законом

$$(\Delta x)_\infty - \Delta x = (\Delta x)_\infty e^{-kt}. \qquad (1)$$

В этой формуле Δx — количество дихлорамина, израсходованного к моменту времени t, а $(\Delta x)_\infty$ — то же к концу реакции. Таким образом, разность $(\Delta x)_\infty - \Delta x$ означает наличное количество дихлорамина в каждый данный момент времени.

Формула (1) может быть представлена в виде

$$\lg\left(1 - \frac{\Delta x}{(\Delta x)_\infty}\right) = -kt \cdot \lg e, \qquad (2)$$

которая в координатах $\left[\lg\left(1 - \frac{\Delta x}{(\Delta x)_\infty}\right), t\right]$ должна изображаться прямой линией.

На рис. 2 черными точками показана полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой *1* рис. 1, представляющая собой прямую линию.

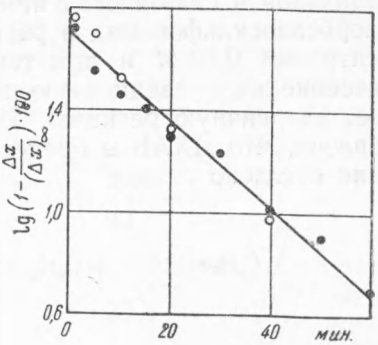


Рис. 2

Кинетическая кривая расходования во времени индуктора (ДААБ) также хорошо описывается мономолекулярным законом типа (1), о чем свидетельствует линейный характер ее полулогарифмической анаморфозы (белые кружки на рис. 2).

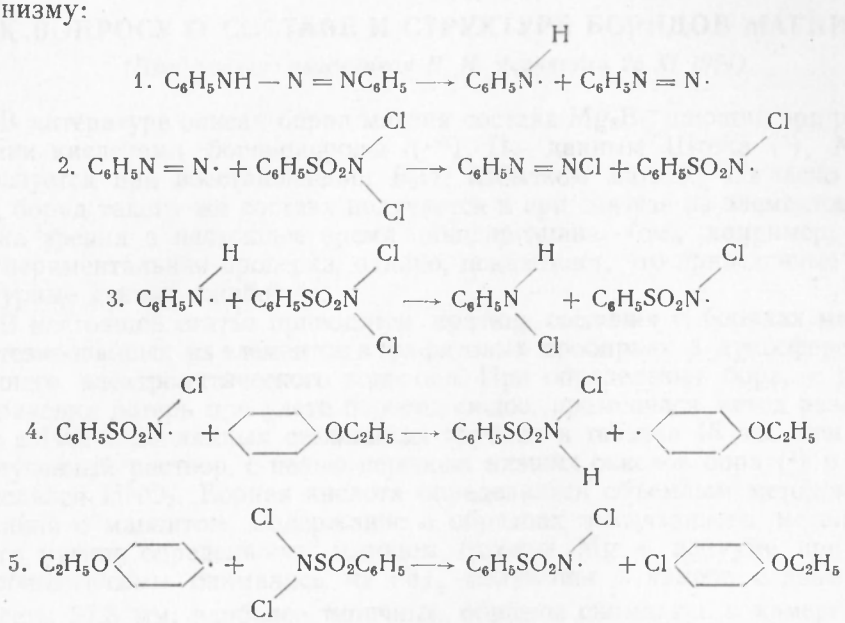
Рис. 2 приводит нас к весьма интересному выводу. Хлорирование фенетола (расходование дихлорамина) осуществляется по тому же кинетическому закону и с той же константой скорости реакции, равной $4 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, что и распад индуктора ДААБ.

Таким образом, механизм действия индуктора становится совершенно понятным. Индуктор распадается по мономолекулярному закону, индуцируя каждым актом своего распада цепь хлорирования фенетола. При этом количество потребляемого хлорирующего агента равно количеству распавшегося индуктора, умноженного на длину цепи реакции хлорирования.

Нетрудно определить длину цепи хлорирования ν, которая может быть найдена по формуле

$$\nu = \frac{\Delta\,(\text{дихлорамин})}{\Delta\,(\text{диазоаминобензол})}. \qquad (3)$$

В нашем случае расходуется $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ моля ДААБ, и при этом вступает в реакцию $2 \cdot 10^{-2}$ моля дихлорамина, таким образом $\nu = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{3{,}3 \cdot 10^{-4}} = 60$ звеньев. Естественно, что цепь хлорирования, индуцированная распадом ДААБ, развивается, например, по следующему механизму:



Нами в продуктах реакции дихлорамина с диазоаминобензолом идентифицирован продукт состава $C_6H_5SO_2N(Cl)-N=NC_6H_5$, что свидетельствует об участии в реакции радикалов $C_6H_5N=N\cdot$ и $C_6H_5SO_2N(Cl)\cdot$, образующихся при распаде как индуктора, так и дихлорамина.

Несмотря на весьма правдоподобный характер предложенной нами интерпретации механизма процесса, в нем еще не все ясно. Непонятно, например, почему одновременно с израсходованием дихлорамина перестает расходоваться индуктор, которого к этому времени остается в системе еще около половины от первоначально взятого количества, и ряд других вопросов. Дальнейшее изучение хлорирования фенетола в присутствии ДААБ должно вскрыть детальный механизм процессов индуцированного хлорирования органических соединений.

Автор благодарит проф. Н. М. Эмануэля за обсуждение полученных результатов.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
16 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. A. Waters, J. Chem. Soc., 2007 (1937). [2] G. J. Bloomfield, ibid. 114 (1944). [3] A. Robertson, W. A. Waters, ibid., 492 (1947). [4] H. Shmid P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 29, 573 (1946). [5] M. F. Hebbelynck, R. H. Martin, Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 193 (1950).