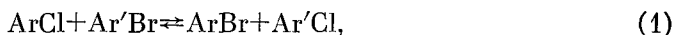


Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, Э. Н. ДЕРЯГИНА,
Г. М. ИВАНОВА

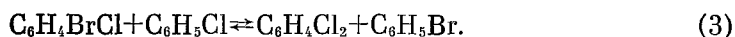
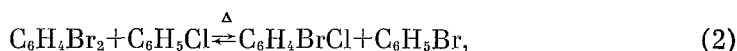
ГОМОЛИТИЧЕСКИЙ ОБМЕН АТОМАМИ ГАЛОГЕНА В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Нами впервые обнаружена гомолитическая реакция обмена атомов хлора и брома между соответствующими ароматическими галогенпроизводными, протекающая при 500—600° в отсутствие каких-либо катализаторов по общей схеме:

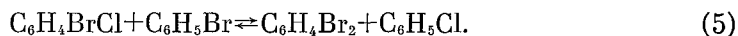
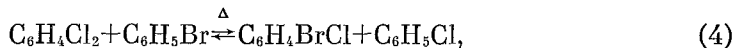


где Ar и Ar' — замещенная или незамещенная ароматическая группа.

Так, при пропускании через пустую кварцевую трубку в токе азота при 560° эквимолярной смеси *o*-дибромбензола и хлорбензола образуются бромбензол (выход 58%) и продукты замещения одного и двух атомов брома в дибромбензоле — *o*-хлорбромбензол (28%) и *o*-дихлорбензол (40%) (табл. 1):



В аналогичных условиях из эквимолярной смеси *o*-дихлорбензола и бромбензола образуются хлорбензол (выход 32%), *o*-хлорбромбензол (41%) и *o*-дибромбензол (2,5%):



При повышении мольной доли хлорбензола в его реакции с ортодибромбензолом (молярное соотношение $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = 1 : 2$ и $1 : 4$) выход бромбензола несколько падает (до 47%), после чего возрастает до 62%. В то же время выход *o*-хлорбромбензола (42 и 48% соответственно) и *o*-дихлорбензола (21 и 33% соответственно) постоянно увеличивается.

При повышении молярной доли бромбензола в его реакции с ортодихлорбензолом конверсия $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ падает (сначала резко — до 39% и 67% соответственно), хотя выход хлорбензола почти не возрастает (35 и 42% соответственно). Одновременно выход *o*-хлорбромбензола при этом проходит через минимум (29 и 46% соответственно), а выход *o*-дибромбензола возрастает лишь незначительно (7 и 18% соответственно).

Таким образом, бромбензол взаимодействует с *o*-дихлорбензолом легче, чем хлорбензол — с *o*-дибромбензолом. Первичный продукт обеих реакций — *o*-хлорбромбензол — реагирует быстрее с хлорбензолом, чем с бромбензолом. В соответствии с этим при реакции *o*-хлорбромбензола с эквимолярным количеством хлор- или бромбензола его конверсия составляет 58 и 47% соответственно.

Приведенные в табл. 1 соотношения продуктов взаимодействия *o*-дибромбензола с хлорбензолом и *o*-дихлорбензола с бромбензолом свидетельствуют, что первичный продукт обеих реакций — ортохлорбромбензол сам термически диспропорционируется в результате гомолитического об-

Таблица 1

Соотношение продуктов термической реакции дигалогенбензолов с моногалогенбензолами

Исходные реагенты	Молярное отношение	Состав реакционной смеси, мол.				
		$C_6H_4Br_2$	C_6H_4BrCl	$C_6H_4Cl_2$	C_6H_5Br	C_6H_5Cl
$o-C_6H_4Br_2 + C_6H_5Cl$	1:1	0,44	0,28	0,08	0,58	0,47
	1:2	0,23	0,42	0,21	0,94	0,96
	1:4	0,11	0,48	0,33	1,24	2,55
$o-C_6H_4Cl_2 + C_6H_5Br$	1:1	0,05	0,41	0,47	0,22	0,32
	1:2	0,07	0,29	0,48	1,22	0,69
	1:4	0,18	0,46	0,31	2,68	0,84
$o-C_6H_4BrCl + C_6H_5Cl$	1:1	0,09	0,42	0,38	0,31	0,57
$o-C_6H_4BrCl + C_6H_5Br$	1:1	0,23	0,53	0,09	0,77	0,17
$n-C_6H_4BrCl + C_6H_5Br$	1:2	0,30	0,60	Следы	1,65	0,23
$n-C_6H_4BrCl + C_6H_5Cl$	1:2	0,09	0,30	0,53	0,38	1,33
$n-C_6H_4Br_2 + C_6H_5Cl$	1:3	0,37	0,38	0,15	0,62	2,20
$n-C_6H_4Cl_2 + C_6H_5Br$	1:2	0,19	0,39	0,38	1,03	0,65

Таблица 2

Соотношение продуктов термической реакции орто- и пара-дигалогенбензолов

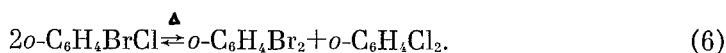
Исходные реагенты	Молярное отношение	Состав реакционной смеси, мол.					
		$n-C_6H_4Br_2$	$o-C_6H_4Br_2$	$n-C_6H_4BrCl$	$o-C_6H_4BrCl$	$n-C_6H_4Cl_2$	$o-C_6H_4Cl_2$
$o-C_6H_4BrCl$		—	0,20	—	0,50	—	0,25
$n-C_6H_4BrCl$		0,24	—	0,48	—	0,18	—
$n-C_6H_4Br_2 + o-C_6H_4Cl_2$	1:1	0,634	0,035	0,220	0,196	—	0,684
$o-C_6H_4Br_2 + n-C_6H_4Cl_2$	1:1	—	0,570	0,288	0,259	0,694	0,041
$o-C_6H_4Br_2 + o-C_6H_4Cl_2$	1:1	—	0,50	—	0,76	—	0,62

Таблица 3

Соотношение продуктов термической реакции галогентолуолов и 1-галогеннафталинов с моногалогенбензолами

Исходные реагенты	Молярное отношение	Состав реакционной смеси, мол.					
		C_6H_5Br	C_6H_5Cl	$BrC_6H_4CH_3$	$ClC_6H_4CH_3$	$1-BrC_{10}H_7$	$1-ClC_{10}H_7$
$o-BrC_6H_4CH_3 + C_6H_5Cl$	1:1	0,38	0,53	0,50	0,38	—	—
$n-BrC_6H_4CH_3 + C_6H_5Cl$	1:1	0,36	0,51	0,56	0,36	—	—
$n-ClC_6H_4CH_3 + C_6H_5Br$	1:1	0,53	0,32	0,36	0,53	—	—
$1-BrC_{10}H_7 + C_6H_5Cl$	1:1	0,30	0,52	—	—	0,51	0,36
$1-ClC_{10}H_7 + C_6H_5Br$	1:1	0,47	0,37	—	—	0,35	0,49

мена атомами галогена. И действительно, как свидетельствует табл. 2, термоллиз *o*-хлорбромбензола в аналогичных условиях приводит к его превращению с конверсией 50% в *o*-дихлорбензол (выход 25%) и *o*-дибромбензол (20%):



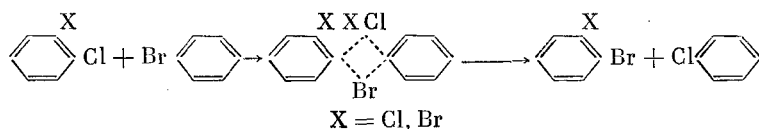
Аналогичным образом по схемам (2) — (5) протекает термическая реакция моногалогенбензолов с *n*-дигалогенбензолами (табл. 1). При этом *n*-дибромбензол реагирует с избытком хлорбензола (молярное соотношение (1:3)) заметно труднее, чем *o*-дибромбензол. Напротив, *n*-дихлорбензол реагирует с бромбензолом легче, чем *o*-дихлорбензол.

Пара-хлорбромбензол взаимодействует как с бромбензолом, так и с хлорбензолом аналогично *о*-хлорбромбензолу.

При взаимодействии эквимольных количеств *п*-дибромбензола с *о*-дихлорбензолом или *п*-дихлорбензола с *о*-дибромбензолом образуются *о*-хлорбромбензол и *п*-хлорбромбензол, причем выход последнего в обоих случаях выше. Продуктами же вторичных обменных реакций являются *о*-дибромбензол и *о*-дихлорбензол соответственно (табл. 2).

Обмен атомами хлора и брома наблюдается также при термическом взаимодействии галогентолуолов и галогеннафталинов с моногалогенбензолами (табл. 3).

Так как при температурах 500—600° во всех изученных производных моно- и дигалогенбензола разрыв связей C—X (X=Cl, Br) не наблюдается, а расположение заместителей в ароматическом ядре в продуктах реакций не изменяется, можно предположить, что гомолитическая реакция обмена атомами галогена между ароматическими галогенпроизводными является бимолекулярной, протекающей синхронно через переходное состояние по схеме:



Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о более вероятной реализации переходного состояния при X=Cl, когда возникают меньшие пространственные затруднения для его образования.

Экспериментальная часть

Термические реакции галогенбензолов проводились в системе проточного типа в атмосфере сухого азота в пустой кварцевой трубке диаметром 30 мм, помещенной в электропечь длиной 655 мм. Температура регулировалась автоматически термопарой, расположенной в центре реакционной зоны. Пары продуктов реакции конденсировались в холодильнике и собирались в охлаждаемой ловушке. Анализ конденсата проводился методом г.ж.х. на хроматографе типа ХЛ-4. Жидкая фаза — 15% карбовакса 20М (длина колонок 1,5 м) и FFAP (длина колонок 2,1 м), нанесена на хроматон N-AW-HMD.S. Температура колонок 175°, испарителя 300°, газ-носитель — азот ($v=4$ л/час). Времена удерживания (мин): хлорбензол 1,5; бромбензол 2,0; *п*-дихлорбензол 2,5; *о*-дихлорбензол 2,8; *п*-хлорбромбензол 3,5; *о*-хлорбромбензол 4,2; *п*-дибромбензол 5,5; *о*-дибромбензол 6,5; *о*-хлортолуол 2,0; *п*-хлортолуол 2,0; *о*-бромтолуол 2,5; *п*-бромтолуол 2,5; 1-хлорнафталин 5,0 (230°); 1-бромнафталин 7,5 (230°).

Иркутский институт
органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
29 IX 1975