

Н-34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УРСР

КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

НАУКОВІ ЗАПИСКИ

ВИПУСК III

«РАДЯНСЬКА ШКОЛА»
КИЇВ — 1958

М. Д. БОНЬ,

доцент

ПОРЯДОК ПРИЄДНАННЯ ХЛОРНОВАТИСТОЇ КИСЛОТИ ДО НЕГРАНИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ РЯДУ

C_nH_{2n} і C_nH_{2n-2}

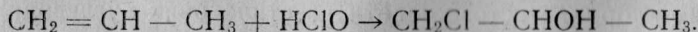
В світовій літературі надається все більшої уваги дослідженням в галузі неграничних вуглеводнів, і особливо ряду C_nH_{2n-2} , внаслідок легкого перетворення цих вуглеводнів (реакції приєднання, полімеризації тощо) і в зв'язку з вченням про валентність вуглецевого атома.

Неграничні вуглеводні з кожним роком набувають все більшого значення в хімічній промисловості. Крім того, на цих об'єктах розв'язуються найцікавіші теоретичні проблеми валентності і споріднення.

Дослідження в галузі неграничних вуглеводнів та їх похідних наочно і переконливо доводять той нерозривний зв'язок, який завжди існував і існує між теоретичною наукою та її практичним застосуванням. Для побудови вірних теорій, що пояснюють легку перетворюваність неграничних вуглеводнів, велике значення має всебічне вивчення реакцій цих вуглеводнів з найбільш простими сполуками — з воднем, галогенами, галогеноводневими кислотами, хлорноватистою та бромноватистою кислотами. Завданням цієї статті є огляд досліджень в галузі порядку приєднання хлорноватистої та бромноватистої кислот до неграничних вуглеводнів ряду C_nH_{2n} і C_nH_{2n-2} .

I. ПОРЯДОК ПРИЄДНАННЯ ХЛОРНОВАТИСТОЇ КИСЛОТИ ДО ЕТИЛЕНОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Марковников [1] перший дослідив порядок приєднання хлорноватистої кислоти до неграничних вуглеводнів і встановив правило, згідно з яким галоген відходить до найбільш, гідроксил до найменш гідрогенізованого атома вуглецю, наприклад:

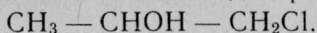


Дослідження Зайцева [2] над порядком приєднання хлорноватистої кислоти до нормального бутилену підтверджує це правило.

З другого боку, Анрі [3] припускав, що приєднання хлорноватистої кислоти до пропілену та ізобутилену йде в оберненому напрямі, і цей же погляд висловив Бутлеров [4], що прийшов до висновку, що при дії хлорноватистої кислоти на ізобутилен одержується $\text{CH}_3 - \text{CCl} - \text{CH}_2\text{OH}$.



Михаель [5] повторив досліди Анрі і знайшов, що продуктом приєднання хлорноватистої кислоти до пропілену є



Красуський [6] подав докладному критичному дослідженню досліди Анрі та Бутлерова й знайшов, що хлоргідрин пропілену містить не менш 68% $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, а хлоргідрин ізобутилену не менш 78% $\text{CH}_3 - \text{COH} - \text{CH}_2\text{Cl}$. Таким чином,



і для цих суперечних випадків головний напрям реакції відповідає правилу Марковникова.

Ельтеков [7] багато працював над приєднанням хлорноватистої кислоти до етиленових вуглеводнів, але не виділював хлоргідринів у чистому вигляді й не досліджував їх будови.

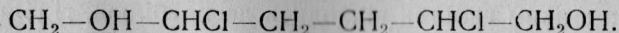
Реформатський [8] гадає, що при дії хлорноватистої кислоти на аліл-диметил-карбінол одержуються обидва можливі ізомери.

Умнова [9] вивчала дію хлорноватистої кислоти на симетричний метилізопропілетен, диметилізопропілетен і диізобутилен.

Аналізуючи усі роботи в галузі порядку приєднання хлорноватистої кислоти до етиленових вуглеводнів, ми повинні зробити висновок, що приєднання хлорноватистої кислоти до етиленових вуглеводнів відбувається згідно з правилом Марковникова, тобто гідроксильна група приєднується переважно до найменш гідрогенізованого атома вуглецю.

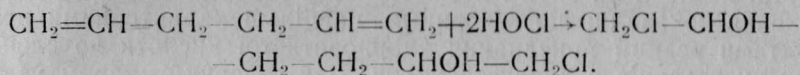
II. ПОРЯДОК ПРИЄДНАННЯ ХЛОРНОВАТИСТОЇ КИСЛОТИ ДО ДИЕТИЛЕНОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Диетиленові вуглеводні в цьому напрямі були досліджені Прижибитка [10] і Реформатським [11]. При дії хлорноватистої кислоти на діаліл одержали дихлоргідрин $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, якому вони, виходячи з аналогії Генрі [12], надали таку формулу будови:



Прийнявши до уваги вищенаведені праці про порядок приєднання хлорноватистої кислоти до етиленових вуглеводнів, ми

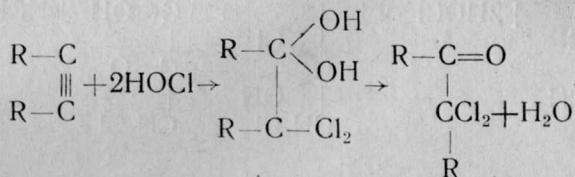
повинні зробити висновок, що реакцію цю треба відобразити в такому вигляді:



III. ПОРЯДОК ПРИЄДНАННЯ ХЛОРНОВАТИСТОЇ КИСЛОТИ ДО АЦЕТИЛЕНОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ

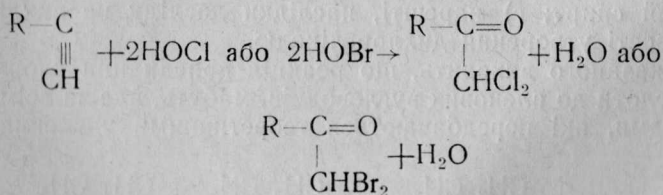
Порядок приєднання хлорноватистої кислоти до ацетиленових вуглеводнів можна вважати з'ясованим з достатньою повнотою завдяки працям О. Є. Фаворського та його учнів. Найбільш повно вивчена дія хлорноватистої кислоти на двозаміщені ацетилену О. Є. Фаворським [13] в його роботі: «Дослідження ізомерних перетворень в рядах карбонільних сполук, охлорених спиртів і галогенозаміщених окисів».

Цією роботою показано, що двозаміщені ацетиленові вуглеводні приєднують хлорноватисту кислоту за такою схемою:



Два гідроксиди направляються до одного з вуглецевих атомів, а два атоми хлору до другого й утворюють несиметричні дихлоркетони.

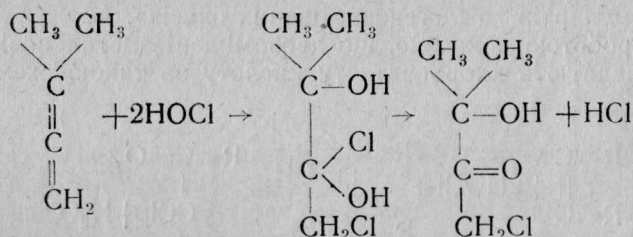
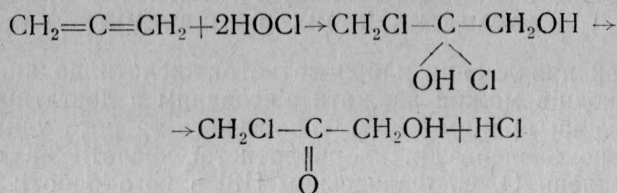
Вітторф [14] розповсюдив правило Марковникова на порядок приєднання хлорноватистої кислоти до одностаміщених ацетиленових вуглеводнів, де гідроксил також приєднується переважно до найменш гідрогенізованого атома вуглецю й реакція може бути виражена рівнянням:



IV. ПОРЯДОК ПРИЄДНАННЯ ХЛОРНОВАТИСТОЇ КИСЛОТИ ДО АЛЕНОВИХ ВУГЛЕВОДНІВ

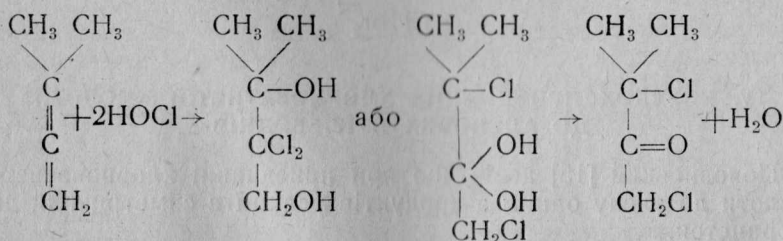
Половицький [15] довів, що при приєднанні хлорноватистої кислоти до алену одним з продуктів реакції є симетричний дихлорацетон.

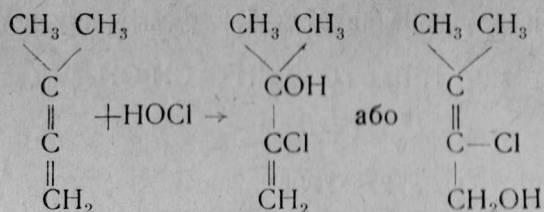
Смирнов [16] досліджував інші продукти реакції хлорноватистої кислоти на ален і несиметричний диметилален. Ці дослідження показали, що головними, найбільш характерними продуктами реакції приєднання хлорноватистої кислоти до аленових вуглеводнів є хлоркетоспирти. Цей головний напрям реакції виражається такими рівняннями:



Але реакція приєднання хлорноватистої кислоти до аленових вуглеводнів не обмежується лише утворенням хлоркетоспиртів. Як і при алені, так і при диметилалені одержуються також суміші різних продуктів. При приєднанні хлорноватистої кислоти до алену Смирнов одержав такі виходи окремих продуктів: а) 50% алену, вступаючи в реакцію з хлорноватистою кислотою, дають хлорспирти; б) 15% алену дають симетричний дихлорацетон; в) 10% алену приєднують тільки одну частку хлорноватистої кислоти, утворюючи головним чином хлораліловий спирт; г) нарешті, наслідки дослідів не виключають можливості утворення дихлоргліколю.

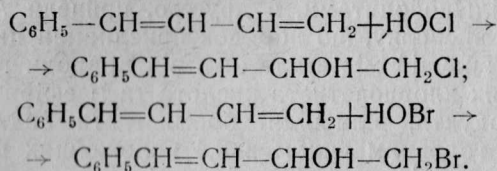
Із сказаного виходить, що реакція приєднання хлорноватистої кислоти до аленових вуглеводнів, мабуть, йде за всіма тими напрямками, які передбачаються теоретичними уявленнями:





В. ПОРЯДОК ПРИЄДНАННЯ ХЛОРНОВАТИСТОЇ КИСЛОТИ ДО ВУГЛЕВОДНІВ З КОН'ЮГОВАНИМИ ПОДВІЙНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

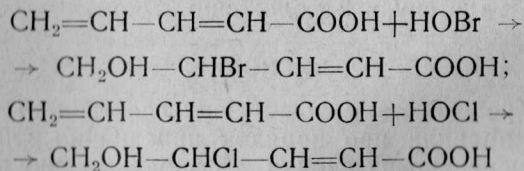
Мокієвський [17] перший дослідив дію хлорноватистої кислоти на ізопрен, причому порядок приєднання не був точно встановлений. Мускат [18] вивчав порядок приєднання хлорноватистої та бромноватистої кислот до 1-феніл-бутадієну і бутадієнкарбонових кислот, причому було встановлено, що приєднання йде в положення 3,4. Фенілбутадієн приєднує хлорноватисту та бромноватисту кислоти за рівняннями:



Як видно з рівнянь, одержуються 3-гідрокси-4-хлоро-1-фенілбутадієн і 3-гідрокси-4-бromo-1-фенілбутадієн. Одержаний хлоргідрин фенілбутадієну може приєднати ще молекулу хлорноватистої кислоти і дає дихлоргідрин.

Браун [19] приєднував хлорноватисту кислоту до вінілакрилової кислоти, але він не виділив в чистому вигляді продуктів реакції.

Мускат [20] встановив, що вінілакрилова кислота приєднує хлорноватисту кислоту, а також бромноватисту за рівняннями:

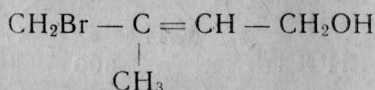


і дає 3-хлоро-4-гідрокси-вінілакрилову кислоту.

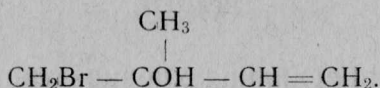
Ірвінг, Мускат та ін. [20] вивчали приєднання бромноватистої кислоти до 1-бромбутадієну і встановили, що бромбутадієн приєднує бромноватисту кислоту в положенні 1,4.

Інгольд [21] при вивченні взаємодії ізопрену з бромною во-

дою спостерігав утворення 47% 1,4-бромгідрину з структурою



і 16% 1,2-продукту з структурою



Взаємодію дієнових вуглеводнів з гіпогалоїдними сполуками систематично досліджував Петров [22—26], який встановив, що, на відміну від галогенів і галогеноводнів, гіпогалоїдні сполуки приєднуються до дієнів переважно в 1,2 положенні.

З хлорноватистою кислотою дивініл утворює головним чином $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHON} - \text{CH}_2\text{Cl}$.

Вивчення реакцій хлоропрену з хлорноватистою кислотою та алкілгіпохлоридами, з одного боку, і з бромноватистою кислотою та алкілгіпойодитами, з другого, привели А. А. Петрова [27—29] до висновку, що порядок приєднання цих сполук до хлоропрену в значній мірі залежить від природи галогену.

В той час як хлорноватиста кислота та її ефіри дають переважно 1,4-продукти, відповідні бромисті та йодисті сполуки приєднуються головним чином в 3,4 положеннях по незаміщеному подвійному зв'язку у відповідності до правила Марковникова.

Петров [30] встановив, що алкілгіпоброміди приєднуються до хлоропрену та бромпрену головним чином в 3,4 положеннях, тобто також, як і алкілгіпойодити.

Алкілгіпохлорити, навпаки, утворюють в тих же умовах з бромпреном головним чином 1,4-продукти, тобто приєднуються в тому ж порядку, як і до хлоропрену. Різниця в порядку приєднання алкілгіпохлоритів та алкілгіпобромідів до бромпрену пояснюється просторовими труднощами, що виникають при вступі атома броду в 1 положення, обумовленими наявністю атома галогену в 2 положенні.

ВИСНОВКИ

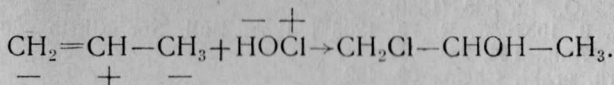
Коли ми розглянемо з точки зору електронної теорії вищевстановлені правила про порядок приєднання хлорноватистої кислоти до ненасичених сполук, то побачимо, що порядок приєднання елементів хлорноватистої кислоти обумовлений поля-

— +

ризацією молекули хлорноватистої кислоти HOCl і відповідного ненасиченого вуглеводню, причому хлор несе на собі в хлорноватистій кислоті позитивний заряд, а гідроксил негативний.

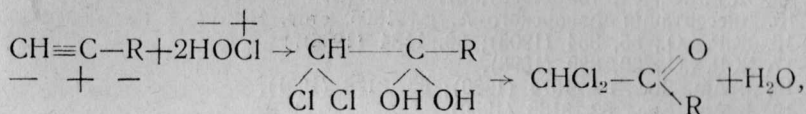
Розберемо декілька прикладів:

1) Приєднання хлорноватистої кислоти до етиленових вуглеводнів відбувається за схемою:



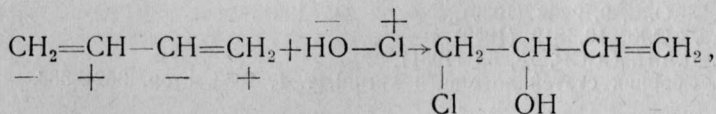
Ми бачимо, що негативно заряджений гідроксил спрямовується, звичайно, до середньої ланки; позитивний хлор стає до крайньої ланки, а це, як відомо, відповідає правилу Марковникова.

2) Приєднання хлорноватистої кислоти до однозаміщених ацетиленових вуглеводнів йде за рівнянням:



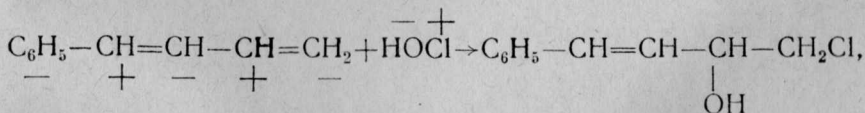
тобто позитивно заряджені хлори стають до крайньої ланки, а негативно заряджені гідроксили спрямовуються до середньої ланки, а це відповідає правилу Фаворського і Вітторфа.

3) Приєднання хлорноватистої кислоти до дивінілу проходить за рівнянням:



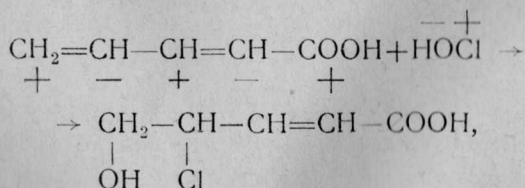
що й було встановлено Петровим.

4) Приєднання хлорноватистої кислоти до фенілбутадієну протікає за схемою:



що було встановлено Мускатом з співробітниками.

5) Вінілакрилова кислота реагує з хлорноватистою кислотою за схемою:



що й доведено працями Муската з співробітниками.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ж.Р.Х.О., 8, 18, 23 (1876).
 2. Ж.Р.Х.О., 12, 306 (1880).
 3. Ber., 9, 1032; C. R. 79, 1203 i 1258; Bull. Soc. Chem., 26, 23.
 4. Lieb. Ann., 144, 25.
 5. Journ. prakt. Chem., 60, 452.
 6. Ж.Р.Х.О., 32, 831 (1900); 33, 1 (1901).
 7. Ж.Р.Х.О., 14, 353 (1882).
 8. Ж.Р.Х.О., 21, 274 (1889).
 9. Ж.Р.Х.О., 42, 1530 (1910).
 10. Ж.Р.Х.О., 17, 136 (1885).
 11. Ж.Р.Х.О., 21, 320 (1889).
 12. Ber., 7, 757 i 1649.
 13. Ж.Р.Х.О., 26, 560 (1894); J. Pr. Ch. (2) 51, 533 (1895).
 14. Ж.Р.Х.О., 32, 109 (1900); 31, 490 (1899).
 15. Диссертация Фаворского А. Е., 1895, стор. III.
 16. Ж.Р.Х.О., 35, 354 (1903); 36, 1184 (1904).
 17. Ж.Р.Х.О., 30, 889 (1898).
 18. J. Am. Soc., 52, 1574 (1930); 53, 3178 (1931).
 19. J. Am. Soc., 52, 3188 (1930).
 20. J. Am. Soc., 55, 2140 (1933).
 21. J. Chem. Soc., 2752, 1931.
 22. Труды Воронежского гос. университета, 8, вып. 2, 71 (1935).
 23. Ж.О.Х., 8, 131 (1938).
 24. Ж.О.Х., 8, 142; 208 (1938).
 25. Д.А.Н., 56, 937 (1947).
 26. Ж.О.Х., 19, 1046 (1949).
 27. Ж.О.Х., 9, 2232 (1939).
 28. Ж.О.Х., 10, 819 (1940).
 29. Д.А.Н. СССР, 78, 63 (1951).
 30. Сборник статей по общей химии, т. I, 1953, стор. 362—368.
-