

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 65.018.2+542.943+546.131+547.313.3+547.313.2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XII. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ 1,1,3-ТРИХЛОРПРОПЕНА,
 ТРИ- И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНОВ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IV 1973

Для оптимизации окислительной перегруппировки ди- и трихлорвиниловых соединений при реакции с надуксусной кислотой (НУК) изучено влияние концентрации НУК, мольного соотношения реагентов, температуры, продолжительности реакции и каталитического действия различных добавок на образование продуктов перегруппировки (ПП) и продуктов присоединения хлора (ППХ) по двойной связи исходного олефина. Условиями, обеспечивающими лучший выход ПП— α -хлоркарбоновых кислот, оказались: концентрация НУК 18—25%, мол. соотношение олефин: НУК=1:5, температура 40—50°, продолжительность реакции 12—15 час. Установлено, что процесс окисления гем-дихлоролефинов является автокаталитическим, с явно выраженным индукционным периодом. Обсуждена схема образования основных и побочных продуктов реакции.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Принимая во внимание, что при окислении ди- и трихлорвиниловых соединений надкислотами, кроме α -хлоркислот, образуются ППХ по двойной связи хлоролефина [1—3], в настоящем сообщении сделана попытка на примере 1,1,3-трихлорпропена, три- и тетрахлорэтиленов выяснить изменение соотношения образующихся продуктов в зависимости от условий реакции. Преимуществом выбранных для исследования соединений является легкость разделения продуктов реакции простой перегонкой* и то, что получаемые из них продукты реакции известны.

Изучено влияние концентрации НУК, мольных соотношений реагентов, температуры, продолжительности реакции и каталитических добавок на выход конечных продуктов. Установлено, что с увеличением концентрации НУК возрастает выход ППХ; при низких концентрациях они практически отсутствуют. Лучшие выходы α -хлоркислот обеспечиваются при 18—25% НУК (табл.). При 5-кратном избытке НУК по отношению к ди-, три- и тетрахлористому винилу выход α -хлоркислот до-

* Хотя полное разделение α -хлоркислот от уксусной кислоты трудно осуществить фракционной перегонкой, все же полученные результаты достаточны для оценки препаративной стороны реакции.

стигает максимума, а ППХ практически отсутствуют. Дальнейшее увеличение этого отношения приводит к понижению выхода α -хлоркислот (рис. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации НУК на выходы конечных продуктов в реакции ди-, три- и тетрахлорвиниловых соединений с НУК в мол. соотношениях надк-та : олефин, 2 : 1, при 40°

Олефин	Конц. надк-ты, %	Продолжительность реакции, часы	Продукты реакции, %	
			α -хлоркислота	продукты присоединения хлора по двойной связи
$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CCl}$	82	15	$\text{ClCH}_2\text{CHClCOOH}$ (35)	$\text{ClCH}_2\text{CHClCCl}_2$ (27)
"	20	15	" (49)	" (9)
"	8	15	" (10)	" (0)
$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	80	15	Cl_2CHCOOH (21)	$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_2$ (26)
"	19	15	" (31)	" (16)
"	8	15	" 0	" 0
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	75	15	CCl_2COOH (26)	CCl_2CCl_2 (24)
"	19	15	" (38)	" (8)
"	9	15	" 0	" 0

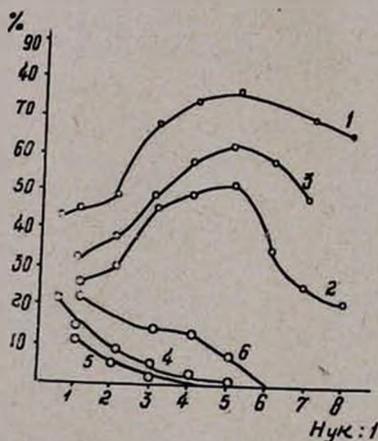


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов окислительной перегруппировки 1,1,3-трихлорпропена, три- и тетрахлорэтиленов от мол. соотношения НУК/хлоролефин (18–21% НУК; температура 40–45°). 1 — α,β -дихлорпропионовая кислота; 2 — дихлоруксусная кислота; 3 — трихлоруксусная кислота; 4 — 1,1,1,2,3-пентахлорпропан; 5 — пентахлорэтан; 6 — гексахлорэтан.

Характерной особенностью окисления хлоролефинов НУК является ее автокаталитический характер, что видно из кинетической кривой расходования ди-, три- и тетрахлоролефинов в ходе окисления (рис. 2). По-видимому, автокатализ обусловлен каталитическим действием про-

межуточных хлорангидридов (или продуктов их превращения— HCl и Cl_2), образующихся при перегруппировке промежуточных хлорэпоксидов. Действительно, отдельными опытами показано, что добавки хлорангидридов кислот, хлористого водорода и хлора в отдельности частично снимают индукционный период. Все это свидетельствует о чрезвычайной сложности процесса окисления.

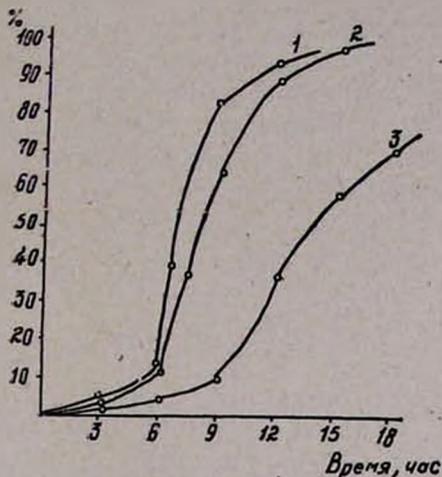
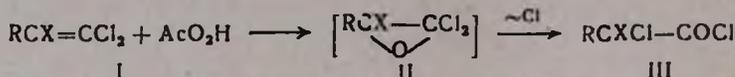


Рис. 2. Кривые расхождения 1,1,3-трихлорпропена (1); трихлорэтилена (2); тетрахлорэтилена (3) во времени при 40° и 20% НУК. (Мол. соотношения НУК/хлоролефина = 5).

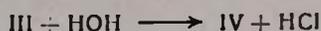
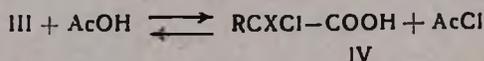
Индукционный период окисления длится от 6 до 10 час. и сильно зависит от природы хлоролефина, температуры реакции и концентрации НУК. В интервале 40 — 50° при 4-кратном избытке 20% НУК индукционный период трихлорэтилена равен 6 час., при повышении температуры до 60° он сокращается до 4 час. Дальнейшее повышение температуры окисления приводит к резкому снижению периода индукции и значительному увеличению скорости окисления; однако, при этом уменьшается выход α -хлоркислот. Отдельными опытами показано, что при пропускании хлора в НУК с одновременным добавлением хлоролефина происходит относительное снижение выходов как α -хлоркислот, так и ППХ, причем, по сравнению с реакцией без хлора выход α -хлоркислот уменьшается приблизительно в 2 раза больше, чем выход ППХ. При добавлении хлорангидридов или пропускании хлористого водорода наблюдается аналогичное явление с одновременным сильным разложением НУК.

Таким образом, окисление ди-, три- и перхлорвиниловых соединений НУК является более сложным процессом по сравнению с окислением обычных непредельных соединений. Сделать окончательной вывод о механизме окислительной перегруппировки пока нельзя. Однако, опираясь на полученные экспериментальные результаты и некоторые литературные сведения, можно наметить в общих чертах путь этой сложной

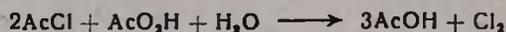
реакции. Нет сомнения, что первичным актом реакции является эпокси-дирование с последующей быстрой перегруппировкой, причем, миграция атома хлора происходит от атома углерода, несущего больше атомов хлора, с образованием хлорангидрида α -хлоркислот.



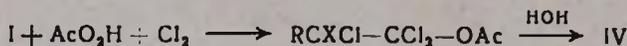
Затем начинают протекать несколько параллельных конкурирующих между собой реакций, число и относительный удельный вес которых определяется строением хлоролефина и условиями проведения реакции. Так например, III вступает в реакцию обмена со средой [4]



Далее происходит окисление AcCl и HCl с образованием хлора в реакционной среде



Выделившийся хлор хлорирует не вступивший в реакцию хлоролефин и, кроме того, в присутствии НУК, по-видимому, вызывает хлорацилирование олефина [5], что приводит также к α -хлоркарбоневой кислоте



Нельзя не учитывать также, что часть хлоролефина может окисляться просто кислородом, образующимся при разложении НУК и приводить также к IV. Для всех приведенных стадий можно найти соответствующие экспериментальные подтверждения и в наших предыдущих работах [1, 3].

Экспериментальная часть

Три- и тетрахлорэтилены марки «ч.» промыты 5% соляной кислотой, водой, 10% раствором соды, снова водой, высушены и перегнаны с дефлегматором. 1,1,3-Трихлорпропен получен по [6]. Чистота хлоролефинов по ГЖХ составляла 99—99,8%. ГЖХ анализ проведен на хроматографе марки «Цвет-4», детектор—катарометр, фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р, колонка 200×0,2 см, температура колонки 50—90°, скорость газа-носителя гелия 40 мл/мин. НУК получен по [2, 7]. Перед

* В экспериментальной части участвовала А. С. Аракелян.

каждым опытом определена концентрация НУК. Концентрированная перекись водорода получена перегонкой пергидроля в вакууме.

Методика окислительной перегруппировки: при комнатной температуре или в термостатированном аппарате (для кинетических целей) при 40° и перемешивании в колбу загружают уксуснокислый раствор НУК и хлоролефин. Через 5—10 час. начинается обильное выделение хлора. После завершения реакции (15—25 час.), отгоняют уксусную кислоту, вместе с ней перегоняются исходные хлоролефины и ППХ*. Остальную часть содержимого колбы перегоняют в вакууме. Пробы (по 150 г), отобранные для определения процента расходования хлоролефина во времени в ходе опытов, обрабатывают бисульфитом натрия и перегонкой определяют количество непрореагировавшего хлоролефина. Содержание хлоролефина в пробах определяли также методом ГЖХ.

Физико-химические данные полученных продуктов приведены в работе [1].

ՄՈՒԵԿՈՒԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XII. ՔԱՑԱԽԱԳԵՐԹՔՎՈՎ 1,1,3-ՏՐԻԺԼՈՐՊՐՈՊԵՆԻ, ՏՐԻ- ԵՎ ՏԵՏՐԱԺԼՈՐԷՔԻԼԵՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՕՊՏԻՄԱԼԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Քացախազերթթվով դի- և տրիբլորվինիլային միացությունների օքսիդացուցիչ վերախմբավորման ռեակցիայի օպտիմալ պայմաններ գտնելու նըպատակով ուսումնասիրված է քացախազերթթվի կոնցենտրացիայի, ռեակցիայի մոլային հարաբերության, ջերմաստիճանի, ռեակցիայի տևողության և որոշ նյութերի կատալիտիկ ազդեցությունը վերախմբավորման և կլանյութին քլորի միացմամբ արգասիքների առաջացման վրա:

Վերախմբավորման արգասիքներ հանդիսացող α -քլորկարբոնաթթուների ստացման լավագույն ելքն ապահովող գտնված պայմաններն են՝ քացախազերթթվի կոնցենտրացիան 18—25%, օլեֆին, գերթթու մոլային հարաբերությունը 1:5, ջերմաստիճանը 40—50°, ռեակցիայի տևողությունը 12—15 ժամ, Հաստատված է, քացախազերթթվով հեմինալ դիբլորվինիլային միացությունների օքսիդացման պրոցեսն ինքնակատալիտիկ է, պարզ արտահայտված ինդուցիոն ժամանակաշրջանով:

Քննարկված է ռեակցիայի հիմնական և կողմնակի արգասիքների առաջացման սխեման:

* В случае тетрахлорэтилена после окончания реакции разбавляют водой и отфильтровывают выпавшие кристаллы гексахлорэтана.

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XII. OPTIMISATION OF OXIDATION PROCESSES OF 1,1,3-TRICHLOROPROPENE,
TRI- AND TETRACHLOROETHYLENS BY PERACETIC ACID

G. M. SHACHNAZARIAN

The optimal conditions for the oxidation-rearrangement reaction of di- and trichlorovinyl compounds by peracetic acid has been determined. It has been shown that the oxidation reaction is autocatalytical with a deeply expressed induction period.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 962 (1968).
2. Е. Н. Прилежаева, Н. А. Прилежаев. ЖОХ, 9, 1766 (1939)
3. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, С. Ф. Месропян, М. Т. Дангян. Арм. хим. ж., 21, 956 (1968).
4. А. Н. Несмеянов, Э. И. Кан, ЖОХ, 4, 1243 (1934).
5. J. Ogata, K. Aoki, J. Org. Chem., 31, 1625, 4181 (1966).
6. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 4, 1588 (1968).
7. Орг. реакции, сб. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 489.