

УДК 542.943.6+661.72368+542.91+547.464

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XI. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ТРИБРОМЭТИЛЕНА В ДИБРОМУКСУСНУЮ КИСЛОТУ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1973

Для нахождения оптимальных условий окисления трибромэтилена (ТБЭ) в дибромуксусную кислоту (ДБУК) изучены влияние концентрации надуксусной кислоты (НУК), молекулярные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции. Установлено, что наибольшее влияние на соотношение ДБУК и пентабромэтана (ПБЭ) оказывает концентрация НУК. Лучшие выходы ДБУК обеспечиваются при низких концентрациях НУК (5—10%), при этом ПБЭ практически не образуется. Кипятилка накопления ДБУК при окислении ТБЭ более 20% НУК свидетельствует о сложности процесса, состоящей из ряда последовательных стадий. Температура и продолжительность реакции способствуют большему накоплению ПБЭ. Совместным окислением ТБЭ и трихлорэтилена доказан внутримолекулярный характер перегруппировки.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Окисление три- и тетрабромэтилена высококонцентрированной НУК впервые осуществлено Прилежаевым и Прилежаевой [1] при комнатной температуре в течение нескольких недель. Были выделены ди- и трибромуксусные кислоты и продукты присоединения брома к три- и тетрабромэтилену: пента- и гексабромэтаны, соответственно, причем выходы последних оказались больше соответствующих ди- и трибромуксусных кислот.

Целью настоящей работы было подробное изучение окислительной перегруппировки ТБЭ, нахождение оптимальных условий реакций и связанное с этим изучение факторов (концентрация НУК, молекулярные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции), влияющих на образование ДБУК и ПБЭ.

Из табл. 1, в которой приведено влияние концентрации НУК на выходы ДБУК и ПБЭ видно, что ПБЭ образуется при высоких и практически отсутствует при низких концентрациях НУК. Лучший выход ДБУК обеспечивается при 5—10% растворах НУК. Отличительной чертой окисления ТБЭ разбавленной НУК является то, что на протяжении всего опыта раствор не окрашивается характерной для брома окраской, лишь приобретает слегка желтоватый оттенок и, кроме того, не образуется ПБЭ, получающийся при использовании более высоких концентраций

НУК. Этот факт указывает на то, что для концентрированной и разбавленной НУК реакция не может быть описана общей схемой. Таким образом, варьируя концентрацией НУК, нами экспериментально найдены условия высокого выхода ДБУК, заключающиеся в применении уксуснокислого раствора НУК с концентрацией не выше 10% примерно в 3-кратном против стехиометрически требующегося количества, что обеспечивает полное превращение ТБЭ в ДБУК и подавляет образование ПБЭ. Повышение выхода ДБУК в разбавленных растворах НУК подтверждает внутримолекулярность перегруппировки.

Таблица 1

Влияние концентрации НУК на выходы конечных продуктов в реакции ТБЭ с НУК

Мольное соотношение ТБЭ : НУК	Концентрация НУК, %	Продолжит. реакции, час (t, °C)	ДБУК, %	ПБЭ, %
1 : 2	80,0	35 (40)	30,0	36,0
1 : 2	17,0	35 (40)	36,0	24,0
1 : 4	17,0	35 (40)	37,0	18,0
1 : 2	8,5	25 (20)	69,6	--
1 : 4	8,5	25 (20)	74,0	—

Из табл. 2 видно, что при изменении молекулярного соотношения реагентов изменяется соотношение ДБУК и ПБЭ; однако, при повторении опытов воспроизводимые результаты не получаются. Это дает основание полагать, что окисление ТБЭ с помощью НУК с концентрацией выше 15% является сложной реакцией, протекающей, видимо, по смешанному молекулярно-радикальному механизму.

Таблица 2

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции ТБЭ с 15—20% НУК при 40°

Мольное соотношение ТБЭ : НУК	Продолжит. реакции, час	Выход продуктов реакции, %	
		ДБУК	ПБЭ
1 : 1	35	21,0	18,6
1 : 2	38	31,0	24,0
1 : 3	35	40,8	20,0
1 : 4	37	43,4	18,0
1 : 5	35	45,5	14,0

С повышением температуры и с увеличением продолжительности реакции повышается доля ПБЭ (табл. 3). В начальных стадиях в течение 10—12 час. ПБЭ практически не образуется, но в ходе реакции увеличивается концентрация выделившегося брома и происходит бромиро-

вание двойной связи ТБЭ. Отдельным опытом показано, что бромангидрид ДБУК вступает в обменную реакцию с уксусной кислотой с образованием бромистого ацетила и ДБУК. Что же касается поведения бромангидрида ДБУК к НУК, то эта реакция сильно экзотермична и сопровождается бурным выделением брома.

Таблица 3
Влияние продолжительности реакции
на выходы конечных продуктов в реакции
ТБЭ с 20% НУК

Молярное соотношение ТБЭ : НУК	Продолжит. реакции, час (t, °C)	ДБУК, %	ПБЭ, %
1 : 5	40 (30)	40,0	15,0
1 : 5	36 (30)	45,0	14,0
1 : 5	28 (40)	49,0	24,0
1 : 5	12 (40)	46,0	—
1 : 7	28 (40)	46,0	16,0

Из кривой накопления ДБУК в 20% НУК (рис.) видно, что она в условиях реакции подвергается изменению еще до полного окисления ТБЭ. Наличие перегиба на кривой накопления ДБУК свидетельствует о сложности реакции, состоящей из ряда последовательных стадий.

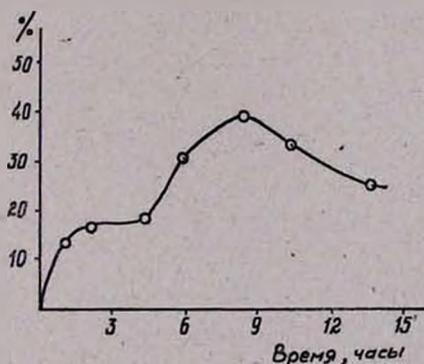


Рис. Кривая накопления ДБУК при окислении ТБЭ 20% НУК.

Прямым доказательством внутримолекулярного характера перегруппировки является результат совместного окисления трибром- и трихлорэтиленов. Методом ГЖХ доказано отсутствие бромхлоруксусной и наличие дибром- и дихлоруксусных кислот, т. е. продуктов, которые могли бы образоваться при окислении трибром- и трихлорэтилена в отдельности. Эти данные свидетельствуют также об отсутствии при окислении сопряженного присоединения брома и хлора к тригалогенэтилену.

Анализ продуктов окисления и соответствующих им метиловых эфиров проводили на хроматографе марки «Цвет-4», детектор-катарометр, неподвижная фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р, длина колонки 2 м, внутренний диаметр 2 мм, температура колонки 140°, скорость газа-носителя He 35 мл/мин. Качественную оценку продуктов реакции проводили методом добавок чистых веществ.

Экспериментальная часть

Окисление ТБЭ надуксусной кислотой различной концентрации. ТБЭ марки «ч.» промыт 5% соляной кислотой, водой, 10% раствором соды, снова водой, высушен над CaCl_2 и перегнан из колбы с дефлегматором. Т. кип. 161—162°/680 мм, n_D^{20} 1,6040 [2]. НУК получена по методике [1,3]. Перед каждым опытом определяли концентрации НУК, перекиси водорода и перекиси ацетила [3]. Концентрированные перекиси водорода получены перегонкой пергидроля в вакууме.

К раствору НУК при перемешивании в течение 30 мин. добавлен ТБЭ. Реакция экзотермична, требует внешнего охлаждения и сопровождается выделением брома, обильным в случае высоких концентраций НУК, приводящим к выпадению в осадок ПБЭ. При низких концентрациях НУК (5—10%) выделение брома умереннее и ПБЭ при этом практически не образуется. Для завершения реакции смесь оставлена при комнатной температуре или при 40° в течение 35—40 час. Реакционная смесь в случае высококонцентрированных НУК разбавлена водой, отделены кристаллы ПБЭ (т. пл. 56° [5]), а жидкая часть перегнана. После отгонки уксусной кислоты и воды с непрореагировавшим ТБЭ, выделившимся в отдельный слой, собрана фракция, перегнавшаяся при 130—131°/17 мм—кристаллическая дибромуксусная кислота с т. пл. 49—50°. По лит. данным [4], т. кип. ДБУК 128—130°/16 мм, т. пл. 48°.

Совместное окисление трибром- и трихлорэтиленов НУК. К смеси 25 г (0,09 моля) ТБЭ и 11,8 г (0,09 моля) трихлорэтилена прибавлено 170 мл 14% НУК, содержащей 1,1% H_2O_2 и 0,94% As_2O_2 . Реакция экзотермична и сопровождается выделением брома. Реакционная смесь охлаждена до комнатной температуры и оставлена на 35—40 час. Затем отогнана уксусная кислота и 3 г непрореагировавшего ТБЭ (трихлорэтилена не оказалось), а остаток в колбе перегнан; собраны: I фракция, т. кип. 185—186°/680 мм, выход 5,2 г (46%), n_D^{20} 1,4639; По лит. данным [6], т. кип. дихлоруксусной кислоты 194°/760 мм, n_D^{20} 1,4659. II фракция, т. кип. 130—131°/17 мм кристаллической ДБУК, выход 2 г (11,1%). Для определения состава продуктов реакции смесь кислых продуктов этерифицирована; ГЖХ установлено присутствие дихлор- и дибромуксусных кислот и отсутствие бромхлоруксусной кислоты.

Аналогичный опыт проведен с мольными соотношениями ТБЭ:ТХЭ:НУК, равными 1:3:3, и получены следующие результаты: непрореагировавший ТХЭ (46%); продукт нейтрального характера с т. кип. 172—176°/680 мм, n_D^{20} 1,5550, охарактеризованный ГЖХ как 1,2-дибром-1,

1,2-трихлорэтан (19%). По лит. данным [7], т. кип. 126°/85 мм. Из кислых продуктов выделены дихлоруксусная (13%) и дибромуксусная кислоты (8%).

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XI. ՏՐԻԲՐՈՄԵԹԻԼԵՆԸ ՔԱՑԱԽԱԳՆԵՐԹՎՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՎ ԴԻԲՐՈՄՔԱՑԱԽԱԳԹՎԻ ՓՈԽԱՐԿԵԼԻՍ ԱԶԻՈՂ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐ

Կ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Տրիբրոմէթիլենի օքսիդացմամբ դիբրոմքացախաթթվի ստացման օպտիմալ պայմանները գտնելու նպատակով ուսումնասիրված է ռեակցիայի վրա քացախազերթթվի կոնցենտրացիայի, ռեագենտների մոլային հարաբերության, ջերմաստիճանի և փորձի տևողության ազդեցությունը: Հաստատված է, որ դիբրոմքացախաթթու-պենտաբրոմէթան հարաբերության վրա ամենից շատ ազդում է քացախազերթթվի կոնցենտրացիան: Դիբրոմքացախաթթվի ամենաբարձր ելք (74%) ստացվում է եռակի ավելցուկով 5—10% քացախազերթթու օգտագործելիս, այդ դեպքում պենտաբրոմէթան զործնականում չի առաջանում: Զերմաստիճանի բարձրացումը և փորձի տևողության երկարացումը նպաստում են պենտաբրոմէթանի կուտակմանը: Դիբրոմքացախաթթվի կուտակման կինետիկան (բարձր կոնցենտրացիայի քացախազերթթու օգտագործելիս) վկայում է այն մասին, որ օքսիդացման պրոցեսը, նույնիսկ դատելով լոկ դիբրոմքացախաթթվի կուտակման տվյալներից, բարդ է, բաղկացած իրար հաջորդող մի շարք փուլերից: Տրիբրոմ- և տրիքլորէթիլենների համատեղ օքսիդացման միջոցով հաստատվել է վերախմբավորման ներմուծելուային բնույթը:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XI. FACTORS INFLUENCING THE OXYDATION OF TRIBROMOETHYLENE BY PERACETIC ACID LEADING TO DIBROMOACETIC ACID

G. M. SHAHNAZARIAN

The influence of concentration of peracetic acid, temperature and the time of the reaction on the oxydation of tribromethylene by peracetic acid has been studied. Higher yields were obtained when 5—10% of peracetic acid was used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Прилежаева, Н. А. Прилежаев, ЖОХ, 9, 1766 (1939).
2. Bellst., 1, 191.
3. Орг. реакции, сб. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 489.
4. Bellst., III, 2, 464.
5. Словарь орг. соед., т. 3, ИЛ, М., 1949, стр. 340.
6. Словарь орг. соед., т. 1, ИЛ, М., 1949, стр. 731.
7. Bellst., I (29).