

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЕМДИХЛОР-
И ГЕМБРОМХЛОРПРОПЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИ-, АЛКОКСИ-
И АЦЕТОКСИГРУППЫ, МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ**

Р. Б. БАЯТЯН, К. Ю. БУДАГЯН, Б. Э. БАЯТЯН, Л. А. СААКЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Экспертный центр Министерства юстиции Республики Армения

Ածիմիություն, 0023, Երևան, պր. Արշակունյաց, 23

E-mail: expertise-center@yandex.ru

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна

E-mail: babken_bayatyan@mail.ru

Поступило 12 IX 2012

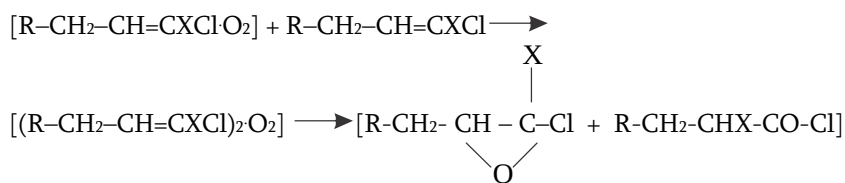
Изучено некаталитическое жидкофазное окисление молекулярным кислородом гемдихлор- и гембромхлорвинильных соединений, содержащих окси-, алкокси- и ацетоксигруппы, с целью получения соответствующих хлор- и хлор(бром)олигоэфиров.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 27.

Хлор- и бром(хлор)олигоэфиры представляют практический интерес как полупродукты синтеза на их основе α -хлор(бром)- ω -оксикарбоновых, α -хлор(бром)- и α -аминодикарбоновых кислот, ненасыщенных сложных полиэфиров, а также как основные компоненты для получения пластических масс, пленок, лаков, клеев, волокон и пропитывающих материалов [1, 2]. Данных о жидкофазном окислении (ЖФО) молекулярным кислородом (МК) гемдихлорвинильных (ДХВС) и гембромхлорвинильных (БХВС) соединений, содержащих окси-, алкокси- и ацетоксигруппы, в литературе мало [3-6]. В работах [3-5] приведены лишь качественные данные о жидкофазном окислении молекулярным кислородом ДХВС и БХВС, содержащих окси- и алкоксигруппы. Однако в работе [6] довольно убедительно изучена стереохимия продуктов жидкофазного окисления кислородом 1-хлор- и 1-бром-1,2-диизопропоксигенов. Показано, что эти соединения очень чувствительны к кислороду и в результате окисления превращаются в изопропиловые эфиры изопропоксихлор- и изопропоксибромкусусных кислот, выходы которых составляют соответственно 83 и 87%. Авторами работ [7,8] изучено жидкофазное окисление кислородом гемдихлорви-

Установлено также, что при окислении надкислотами 1,1-дихлорвинильных соединений, содержащих ω -окси-, алкокси-, ацетокси- и фталимидогруппы, получаются ω -окси-(ацетокси-, алкокси-, фталимидо)- α -хлоркарбоновые кислоты [7].

Нами изучено окисление молекулярным кислородом 1,1-дихлор-3-окси-(1), 1,1-дихлор-3-метокси-(2), 1,1-дихлор-3-этокси-(3), 1,1-дихлор-3-бутокси-(4), 1-бром-1-хлор-3-окси-(5), 1-бром-1-хлор-3-метокси-(6), 1-бром-1-хлор-3-этокси-(7), 1-бром-1-хлор-3-бутокси-(8), 1,1-дихлор-3-ацетокси - (9) пропенов. Установлено, что при окислении соединений **1-8** практически не образуются соответствующие пероксиды. Продуктами окисления вышеуказанных соединений в основном являются галогенолигоэфирсы. Олигоэфирсы образуются при взаимодействии между собой соответствующих хлорангидридов.

$$\text{R-CH}_2\text{-CH=CXCl} \xrightarrow{\text{O}_2} [\text{R-CH}_2\text{-CH=CXCl}\cdot\text{O}_2]$$


417

1. R=OH, X=Cl,



2. R=OCH₃, X=Cl,



Аналогично протекают реакции с ДХВС при R=OC₂H₅, OC₄H₉ и X=Cl:

3. R=OH, X=Br,



4. R=OC₂H₅, X=Br,



Аналогично протекают реакции с БХВС при R=OCH₃, OC₄H₉ и X=Br.

Установлено, что при окислении соединения **9** с высоким выходом образуется только хлорангидрид α-хлор-β-ацетоксипропионовой кислоты.

Влияние функциональных групп HO, CH₃O и C₄H₉O на скорость окисления соединений **1**, **2** и **4** отражено на рисунке.

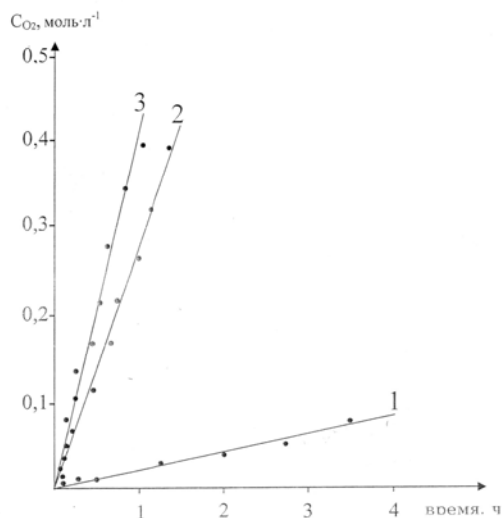


Рис. Кинетические кривые поглощения кислорода во времени при 20°C: 1 – 1,1-дихлор-3-оксипроп-1-ен; 2 – 1,1-дихлор-3-метоксипроп-1-ен; 3 – 1,1-дихлор-3-бутоксипроп-1-ен.

Как видно из рисунка, медленное окисление соединения **1**, по сравнению с соединениями **2** и **4**, по-видимому, связано с понижением отрицательного индукционного эффекта функциональных групп в ряду HO>CH₃O>C₄H₉O.

Таким образом, в ходе наших исследований было показано, что гемдихлор- и гембромхлорпропены, содержащие окси- и алкоксигруппы, при окислении кислородом образуют соответствующие олигоэфиры с молекулярной массой 1800–2000.

Экспериментальная часть

Исходные галогенвинильные соединения (ГВС) **2**, **3**, **5-9** получены согласно [7, 11-15], ГВС **1** и **4** – по видоизмененным методикам [11], их физико-химичес

кие константы совпадают с литературными данными. ЖФО молекулярным кислородом соединений **1-9** проводили в интервале температур 20-100°C на лабораторной установке для проведения окисления при скорости подачи кислорода 2-5 л·ч⁻¹.

Анализ исходных соединений проводили на приборе "Цвет-800", детектор по теплопроводности, колонка стеклянная (3 м × 3 мм), неподвижная фаза OV-17 5% на "Inerton super" (0.16-0.20 мм), температура колонки – 120-160°C, газ-носитель – He (40-60 мл·мин⁻¹).

Молекулярные массы олигоэфиров определяли методом криоскопии [19] по формуле:

$$M = \frac{1000 \cdot q_2}{q_1 \cdot \Delta T} \cdot K,$$

где K – криоскопическая постоянная; g₂ и g₁ – массы олигоэфира и растворителя, г; ΔT – разность температур замерзания раствора и растворителя, соответственно. В качестве растворителя для криоскопических измерений использован диоксан (K=4.63).

1,1-Дихлор-3-оксипроп-1-ен (1). Смесь 290 г 1,1,3-трихлорпропена, 210 г карбоната натрия и 2 л воды кипятили с обратным холодильником в течение 70 ч. После охлаждения смеси (20°C) органический слой отделяли, водный экстрагировали бензолом (2×150 мл), бензольные вытяжки присоединяли к органическому слою и сушили над сернокислым магнием (24 ч). Раствор фильтровали в круглодонную колбу емкостью 2 л и вновь кипятили с водоотделителем еще 30 ч. После удаления бензола остаток перегоняли. Получили 200.4 г (79.7%) 1,1-дихлор-3-оксипроп-1-ена (1), т.кип. 167-169°C (680 мм рт ст) d₄²⁰ 1.3760, n_D²⁰ 1.4930 [16]. Чистота препарата (по данным ГЖХ) составляет 99.8%.

1,1-Дихлор-3-бутоксипроп-1-ен (4). К 260 мл n-бутилового спирта при интенсивном перемешивании постепенно прибавляли 23 г металлического натрия и кипятили на водяной бане до его растворения, смесь охлаждали до комнатной температуры и медленно прибавляли 145.5 г 1,1,3-трихлорпроп-1-ена. Реакционную смесь кипятили еще 3 ч, затем охлаждали (20°C), промывали водой, отделяли органический слой, сушили над сернокислым магнием (24 ч) и перегоняли. Выход 1,1-дихлор-3-бутоксипроп-1-ена 120 г (65.5%), т.кип. 190-191°C (680 мм рт ст) d₄²⁰ 1.0800; n_D²⁰ 1.4560. Чистота препарата (по данным ГЖХ) составляет 99.4%.

Дихлор- и бромхлоролигоэфиры. В стеклянный реактор диаметром 25 мм, высотой 0.4 м, снабженный барботером из пористого стекла, эффективным обратным холодильником, пробоотборником, загружали 0.2 моля очищенного, осушенного, свежеперегнанного ГВС (**1-9**) и помещали в термостат. Поддерживая температуру 70°C в реакторе, подавали технический кислород со скоростью 2-5 л·ч⁻¹ (для очистки кислород проходил через две U-образные ловушки и

склянки Тищенко). Одну из трубок заполняли CaCl_2 , другую – едким кали, а склянку – P_2O_5 , после чего ставили ловушку. Проходя через систему, кислород поступал в реактор. Все части системы соединяли резиновыми трубками. Конец реакции определяли методом ГЖХ по исчезновению пика исходного ГВС.

Окисление 1,1-дихлор-3-оксипроп-1-ена (1). 25.4 г 1,1-дихлор-3-оксипроп-1-ена (1) подвергали окислению кислородом ($3 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$) при 70°C в течение 120 ч. Получили 21.3 г оксидата, из него перегонкой отделили 2.3 г (10.8%) исходного 1,1-дихлор-3-оксипроп-1-ена, т.кип. $167\text{--}169^\circ\text{C}$ (680 мм рт ст) $d_4^{20} 1.3780$; $n_D^{20} 1.4970$ [16]. Остаток (17.1 г, 85.5%) представляет собой вязкий, прозрачный олигоэфир с желтоватым оттенком. Средняя молекулярная масса 1800–2000. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1763, 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1624 ($\text{C}=\text{CCl}_2$), 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Окисление 1-бром-1-хлор-3-оксипроп-1-ена (5). В реактор загружали 34.2 г 1-бром-1-хлор-3-оксипроп-1-ена (5) и, поддерживая температуру 70°C , подавали кислород ($3 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$) в течение 40 ч. Получили 28.2 г (93.7%) олигоэфира, представляющего собой вязкую жидкость с желтоватым оттенком. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1763, 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1624 ($\text{C}=\text{CCl}_2$), 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Окисление 1-бром-1-хлор-3-этоксипроп-1-ена (7). 38.8 г 1-бром-1-хлор-3-этоксипроп-1-ена (7) окисляли кислородом ($3 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$) в течение 50 ч при 70°C . Получили 25.0 г (92.9%) олигоэфира – вязкая жидкость с желтоватым оттенком. Средняя молекулярная масса 1800–2000. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1763, 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1624 ($\text{C}=\text{CCl}_2$), 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Окисление 1,1-дихлор-3-ацетоксипроп-1-ена (9). 55 г 1,1-дихлор-3-ацетоксипроп-1-ена (9) подвергали окислению кислородом ($3 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$) при 70°C в течение 50 ч. Получили 56.4 г оксидата и перегонкой из него выделили 47.9 г (88.3%) хлорангидрида α -хлор- β -ацетоксипропионовой кислоты, т.кип. $90\text{--}91^\circ\text{C}$ (15 мм рт ст) $d_4^{20} 1.3681$, $n_D^{20} 1.4505$ [17].

Условия окисления соединений **2-4**, **6** и **8**, практические выходы и средние молекулярные массы полученных олигоэфиров приведены в таблице.

Окисление олигоэфиров. Смесь 20 г олигоэфира, полученного при окислении 1,1-дихлор-3-оксипроп-1-ена, и 30 мл концентрированной азотной кислоты ($d_4^{20} 1.42$) оставляли на 60 ч при комнатной температуре в закрытой колбе. Выпавший осадок фильтровали, промывали хлороформом (15 мл) и получили 10.7 г (72.7%) гидрата щавелевой кислоты с т.пл. 102°C [18]. Аналогично из 20 г олигоэфира, полученного окислением 1,1-дихлор-3-метоксипроп-1-ена, получили 11.2 г (74.7%) гидрата щавелевой кислоты. Т.пл. $101\text{--}102^\circ\text{C}$ (лит. 102°C [18]). Из 10 г олигоэфира, полученного окислением 1,1-дихлор-3-бутоксипроп-1-ена, получили 5.7 г (76.0%) гидрата щавелевой кислоты. Т.пл. 102°C (лит. 102°C [18]).

Таблица

Данные окисления алкенов $RCH_2CH=CXCl$ кислородом (5 л·ч⁻¹) при 70°C

R	X	Навеска исходного соединения, г (моль)	Продолжительность окисления по ГЖХ, ч	Практический выход олигоэфира, г (%)	Средняя молекулярная масса олигоэфира
CH ₃ O	Cl	28.2 (0.2)	120	16.7 (92.3)	1800-2000
C ₂ H ₅ O	Cl	31.1 (0.2)	120	15.6 (92.6)	1800-2000
C ₄ H ₉ O	Cl	36.6 (0.2)	120	17.2 (95.1)	1800-2000
CH ₃ O	Br	37.1 (0.2)	60	44.8 (90.2)	1800-2000
C ₄ H ₉ O	Br	45.6 (0.2)	60	21.3 (89.2)	1800-2000

Таким образом, нами исследовано жидкофазное окисление δ - α - β -галоген- β -оксикарбоновых кислот со средней молекулярной массой 1500-1800. Окисление 1,1-дихлор-3-ацетоксипропенов приводит к образованию хлорангидрида α -хлор- β -ацетоксипропионовой кислоты. Установлено, что жидкофазное окисление дихлор- и бромхлорвинильных соединений проходит только по месту двойной связи, а образующиеся при этом хлор- и бром(хлор)оксираны и продукты их перегруппировки – хлорангидриды α -галоген- β -гидрокси(алкокси)пропеновых кислот, в дальнейшем конденсируются с участием функциональных групп (OH, OR), образуя хлор- и бромол oligoэфир. Показано, что при окислении полученных олигоэфиров азотной кислотой ($d \geq 1.45$) образуется гидрат щавелевой кислоты.

**ՕՔՄԻ-, ԱԼԿՕՔՄԻ- ԵՎ ԱՅԵՏՕՔՄԻԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՀԵՄԴԻՔԼՈՐ- ԵՎ ՀԵՄԲՐՈՍՔԼՈՐՊՐՈՊԵՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ
ՕՔՄԻՂԱՑՈՒՄԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ԹԹՎԱԾՆՈՎ**

**Ռ. Բ. ԲԱՅԱԹՅԱՆ, Վ. ՅՆԼ. ԲՈՒՂԱՂՅԱՆ, Բ. Է. ԲԱՅԱԹՅԱՆ,
Լ. Ա. ՄԱՀԱԿՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է օքսի-, ալկօքսի-, և ալկօքսիլիմեր պարունակող հեմդիքլոր- և հեմբրոմքլորպրոպենների՝ 1,1-դիքլոր-3-օքսի-, 1,1-դիքլոր-3-մեթօքսի-, 1,1-դիքլոր-3-էթօքսի-, 1,1-դիքլոր-3-բուտօքսի-, 1-բրոմ-1-քլոր-3-օքսի-, 1-բրոմ-1-քլոր-3-մեթօքսի-, 1-բրոմ-1-քլոր-3-էթօքսի- և 1,1-դիքլոր-3-ալկօքսիպրոպենների ոչ կատալիտիկ հեղուկափազ օքսիդացումը

մոլեկուլյար թթվածնով 70°C ջերմաստիճանում: Ցույց է տրվել, որ օքսիդացման ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են քլոր(բրոմ)օլիգոէթերներ, բացառությամբ 1,1-դիքլոր-3-ացետօքսիպրոպենի, որի օքսիդացման արդյունքում բարձր ելքով ստացվում է (-քլոր(-ացետօքսիպրոպիլ)նաթթվի քլորանհիդրիդ:

LIQUID PHASE OXIDATION OF HEMDICHLORO- AND HEMBROMOCHLOROPROPENS INVOLVING OXY-, ALKOXY- AND ACETOXY GROUPS BY MOLECULAR OXYGEN

**R. B. BAYATYAN, K. Y. BUDAGHYAN, B. E. BAYATYAN,
L. A. SAHAKYAN and M. L. ERITSYAN**

Expertise Center of Ministry of Justice of the Republic of Armenia
23, Arshakunyats Str., Yerevan, 0023, Armenia
E-mail: expertise-center@yandex.ru

Noncatalytic LPO of hemdichloro- and hembromochloropropens, 1,1-dichloro-3-hydroxy-(**1**), 1,1-dichloro-3-methoxy-(**2**), 1,1-dichloro-3-ethoxy-(**3**), 1,1-dichloro-3-butoxy-(**4**), 1-bromo-1-chloro-3-hydroxy-(**5**), 1-bromo-1-chloro-3-label-(**6**), 1-bromo-1-chloro-1-ethoxy-(**7**), 1-bromo-1-chloro-3-butoxy-(**8**), 1,1-dichloro-3-acetoxy-(**9**) propene was studied by molecular oxygen at a temperature of 70°C. It was found that the end products of the oxidation reaction of the compounds **1-8** are chloro-(bromo) of oligoethers with molecular mass 1500-1800, and for compounds **9** is the only product of oxidation is chloranhydride of α -chlorine β -acetoxypropionic acid. It is shown that during oxidation of compounds with molecular oxygen **1-8** appropriate peroxide compounds are not produced. On the example of compounds **1**, **2** and **4** the effect of the functional groups on the oxidation rate was studied, and it was shown that compound **1** was oxidized slower than compounds **2** and **4**, which can be explained with a decrease of the negative inductive effect of the functional groups in a series of HO, CH₃O, C₄H₉O. It is shown that as a result of oxidation of produced oligoethers with nitric acid ($d \geq 1.45$) hydride of oxalic acid is produced.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М., Химия, 1964, 640с.
- [2] Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королёв Г.В. // Хим. промышленность, 1962, №12, с. 870.
- [3] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №2, с.149.
- [4] Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э. // ЖПХ, 1979, т. 52, №10, с. 2307.
- [5] Баятян Р.Б. Баятян Б.Э., Саакян Л.А. / Тезисы докладов Международной конференции "Ениколоповские чтения", Ереван, 2006, с. 94.
- [6] Pericas M.A., Serratos F. //Tetrahedron Lett., 1978, v. 49. p, 4969.
- [7] Баятян Р.Б., Баятян Б. Э., Ерицян М.Л. // Хим. ж. Армении, 2010, օ.63, 13, ր. 379.
- [8] Пат. N2070 A2 РА, 25.03. 2008г. Олигоэфир α -хлор- ω -оксикарбоновых кислот.
- [9] Гарибян В.А., Дангян М.Т., Шахназарян Г.М. // Арм. хим. ж., 1969, օ.22, №10, ր. 898.
- [10] А.с. 368227 СССР, С 07 Ц 53/52. Способ получения α , β -дихлорпропионовой кислоты.

- [11] *Баятян Б.Э., Восканян Э.С.* / Тезисы докладов IV Республиканской конференции “Органический синтез”, Ереван, 1998, п. 18.
- [12] *Баятян Р.Б., Баятян Б.Э., Саакян Л.А.* // ЖПХ, 2006, в. 79, №11, п. 1870.
- [13] *Баятян Б.Э.* Автореф. дисс. “Получение α -галогенкарбоновых кислот и их производных жидкофазным окислением галогенолефинов”. М., 1987, 20 с.
- [14] *Несмеянов А.Н., Захаркин Л.И., Кост В.Н.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1954, №3, с. 258.
- [15] *Несмеянов А.Н., Захаркин Л.И., Фрейдлина Р.Х.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1958, №8, с. 841.
- [16] *Шахназарян Г.М., Назарян М.В.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №9, с. 724.
- [17] *Hatch L.F., Blfknstein W.E., Shih H.C.* // J.Org. Chem., 1958, v. 23, p. 397.
- [18] *Несмеянов А.Н., Фрейдлина Р.Х.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1956, №10, с. 1202.
- [19] *Несмеянов А.Н., Кост В.Н., Васильева Т.Т.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1958, №2, с. 152.
- [20] Pat. 1948441 U.S.A Oxalic acid. С.А., 1934, v. 28, p. 2728.
- [21] *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., Изд. АН СССР, 1963, 212 с.
- [22] *Lederer M.* // Angew. Chem., 1959, v.71, p.162.
- [23] *Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э., Авоян Р.С.* // Нефтехимия, 1984, т.24, №4, с. 531.
- [24] *Шахназарян Г.М., Баятян Б.Э., Авоян Р.С.* // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №1, с. 49.
- [25] Холдеева О.А. Автореф. дисс. “Селективное жидкофазное окисление молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов и иона металла в неорганической матрице” доктора хим. наук. Новосибирск, 2006.
- [26] Gong Hu Li, Hu Lan Ma, Wei Zhu An // Chinese Chemical Letters, 2000, v. 11, ¹¹, p. 31.
- [27] James E. Atwater, James R. Akse, Jeffrey A. McKinnis, John O. Thompson // Applied Catalysis ELSEVIER, 1996, v. 11, p. 11.