

ХИМИЯ

Акад. В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян

Окисление 2,4-дихлорбутена-2

Сообщение I

Получение щавелевой кислоты окислением 2,4-дихлорбутена-2 разбавленными водными растворами азотнокислого кальция и азотной кислоты

Действие разбавленных водных растворов некоторых азотно-кислых солей и азотной кислоты, как показали работы Lauth, Grimaux,¹ а также Шорыгина и сотр.² приводит к окислительному гидролизу хлористого бензила, который в результате омыления и окисления превращается, довольно легко, в бензальдегид и бензойную кислоту.

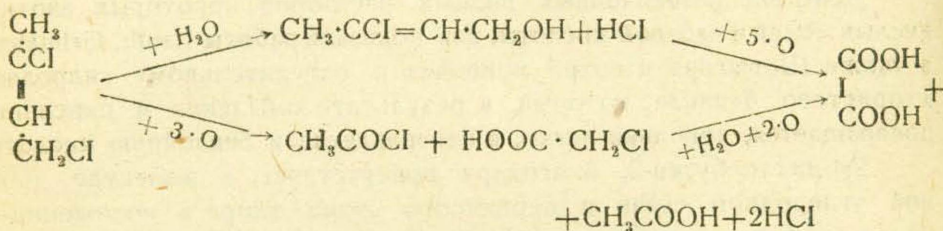
2,4-дихлорбутен-2, благодаря присутствию в молекуле двойной углеродной связи и первичного атома хлора в положении-4, могло бы дать с вышеуказанными окислителями, в присутствии воды, продукты, обуславливаемые одновременным окислительным расщеплением двойной связи и окислительным омылением содержащего первичный атом хлора углеродного атома. Конечным продуктом такого комбинированного окисления 2,4-дихлорбутена-2 является щавелевая кислота, о получении которой и сообщается.

В качестве окислителей для 2,4-дихлорбутена-2 нами были выбраны разбавленные водные растворы азотной кислоты, а из солей—водные растворы азотнокислого кальция. Однако, для получения щавелевой кислоты $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ оказался неподходящим окислителем. Нитрат кальция, как известно, действует как окислитель только в кислой среде, вследствие образования свободной азотной кислоты. При полном расщеплении двойной связи и омылении 2,4-дихлорбутена-2 возможно выделение только 2 молей HCl , в то время как для получения лучших выходов щавелевой кислоты, как показали опыты с азотной кислотой, необходимо не менее 4 молей HNO_3 . Правда, образующаяся щавелевая кислота, хотя и способна выделить HNO_3 из нитрата кальция, но ее количество в начале реакции настолько мало, что не может заметно влиять на течение окислительного процесса. Поэтому из-за недостатка потребного количества азотной кислоты для окисления 2,4-дихлорбутена-2, реакция может остановиться на промежуточных стадиях, что действительно имеет место, и благодаря чему выход щавелевой кислоты пони-

жается. Только при продолжительном действии взятого в большом избытке 30%-го ($d=1,26$) раствора азотнокислого кальция удается довести выход щавелевой кислоты до 11,2—12% (при пересчете полученного щавелевокислого кальция на щавелевую кислоту).

Сравнительно лучших результатов удалось добиться при работе с 10—20% водными растворами азотной кислоты. При этом установлено, что наилучший выход (43,5—45,5%) щавелевой кислоты получается при работе с 20,2%-ой HNO_3 ($d=1,12$), взятой в количестве, соответствующем 4 молям на 1 моль 2,4-дихлорбутена-2. Применение более концентрированной азотной кислоты или изменение температурных условий и продолжительности реакции привели к понижению выхода щавелевой кислоты.

Схематически процесс окисления 2,4-дихлорбутена-2 азотной кислотой может быть представлен в следующем виде:



Следует отметить, что повидимому, как показали опыты при варьировании количества окислительного агента, окислительное расщепление 2,4-дихлорбутена-2 по месту его двойной связи происходит быстро и полностью уже при действии молярного количества $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, что соответствует 2HNO_3 . Что же касается омыления первичного атома хлора, то оно осуществляется лишь при продолжительном действии карбонатов (мела) и протекает сравнительно медленно.³ Таким образом, реакция окисления 2,4-дихлорбутена-2 выбранными окислителями может рассматриваться как реакция преимущественно двойной углеродной связи.

Для выяснения химизма образования щавелевой кислоты, а также обнаружения и идентификации промежуточных продуктов окисления, особенно при применении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, работа эта в настоящее время продолжается.

Экспериментальная часть

Получение щавелевой кислоты окислением 2,4-дихлорбутена-2 водным раствором азотной кислоты

В круглодонную колбу с тубусом, снабженную механической мешалкой, с ртутным затвором и обратным холодильником, вносит-

ся 50 г 2,4-дихлорбутена-2 (Т. кип. 124—125° при 680 мм рт. ст.) и 500 мл. водного раствора HNO_3 $d=1,12$ (20, 2%-ным), что соответствует 113 г 100%-ной HNO_3 . (Азотная кислота взята с небольшим избытком против расчета 4 моля ее на 1 моль 2,4-дихлорбутена-2).

Реакционная смесь нагревается на водяной бане, при постоянном перемешивании, в течение 1—2 часов до 60°. По достижении этой температуры содержимое колбы зеленеет и начинается выделение газов, наблюдаемое в контрольном гидравлическом счетчике, соединенном с обратным холодильником. По мере течения реакции и саморазогревания, выделение газов усиливается. Во избежание бурного течения реакции, реакционная смесь охлаждается водой и температура в течение опыта поддерживается при 60—70° (в основном при 65°), при поднятии температуры выше 70° конденсация зеленой жидкости в холодильнике заметно возрастает, что при бурном выделении газов ведет к механическим потерям. По мере хода реакции маслянистый слой 2,4-дихлорбутена-2 исчезает (через 2—3 часа), зеленая ранее жидкость почти обесцвечивается (слабая желто-зеленая окраска) и выделение газов уменьшается; полное прекращение выделения газов указывает на окончание реакции. Выделяющиеся газы имеют резкий запах и действуют на глаза; в реакционной аппаратуре они бесцветны, но при соприкосновении с воздухом буреют в результате реакции $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$.

Для выделения щавелевой кислоты из реакционной смеси последняя упаривается в вакууме на водяной бане. Упаренный остаток щавелевой кислоты смывается из колбы небольшим количеством горячей воды, из которой чистая щавелевая кислота выделяется дробной кристаллизацией, в виде двугидрата. Выход двугидрата щавелевой кислоты с т. пл. 100—101°, 22—23 г, что составляет 43,5—45,5% от теории. Смешанная проба полученной щавелевой кислоты с чистым двугидратом щавелевой кислоты не дали депрессии.

Окисление 2,4-дихлорбутена-2 водным раствором азотнокислого кальция

В реакционную колбу (описание прибора—см. предыдущий опыт), вносится 50 г 2,4-дихлорбутена-2 и 500 мл. 30%-го раствора азотнокислого кальция ($d=1,26$).

Реакционная смесь при постоянном энергичном перемешивании подогревается в течение 4 часов до 70°. При этой температуре начинается выделение газов и изменение цвета реакционной смеси. Дальнейшее течение реакции аналогично ее протеканию при окислении 2,4-дихлорбутена-2 азотной кислотой. Реакция проводится при температуре 70—85°. Исчезновение маслянистого слоя и заметное уменьшение выделения газов наступает после 2—3-часового нагревания и сопровождается образованием белого осадка щавелевокислого кальция. Для окончания реакции реакционная смесь перемешивается при нагревании до 80—95° около 6—8 часов до практического прекращения выделения окислов азота.

По охлаждении реакционной смеси, путем фильтрации отделяется образовавшийся гидратный щавелевокислый кальций. Выход воздушного сухого гидратного щавелевокислого кальция—18—19 г, что соответствует 10,1—10,7 г щавелевой кислоты в виде дву-гидрата или 11,2—12% от теории.

В ы в о д ы

1. При взаимодействии водных растворов азотнокислого кальция и азотной кислоты с 2,4-дихлорбутеном-2, в результате окислительного расщепления окислительного омыления получается щавелевая кислота.

2. Получение щавелевой кислоты окислением 2,4-дихлорбутена-2 водным раствором азотнокислого кальция не целесообразно, вследствие низких выходов.

3. Лучший выход—43,5—45,5% от теории получен при работе с 20%-ой азотной кислотой при соотношении 4 моля азотной кислоты на 1 моль 2,4-дихлорбутена-2.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория акад. В. И. Исагулянц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Lavth, Grimaux, Bull., [2], 7, 106 (1867).
2. П. Шорыгин, И. Кизбер и Е. Смолянинова, Ж. Х. П., 3, 721 (1930).
3. Д. В. Тищенко, Ж. О. Х., 7 658 (1937)

Ակադ. Վ. Ի. Իսագուլյանց եւ Գ. Մ. Մկրյան

2,4-ԴԻԷԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում 1

Օգտալարքվի ստացումը 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացմամբ ազոտաթթվա-կան կալցիումի և ազոտական քվի նոսր ջրային լուծույթների միջոցով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ազոտաթթվական կալցիումի և ազոտական թթվի ջրային լուծույթ-ների 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի հետ փոխներգործության դեպքում, շնորհիվ դերջինիս միաժամանակ օքսիդացման և ճեղքման, ինչպես և սապնացման և օքսիդացման, ստացվում է օքսալաթթու:

Ցածր ելքերի պատճառով օքսալաթթվի ստացումը 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացմամբ ազոտաթթվական կալցիումի ջրային լուծույթով աննպատակահարմար է:

Օքսալաթթվի համեմատաբար լավ ելք, 43,5—45,5% թերրիայի, ստացվում է 2,4-դիքլորբուտեն-2-ը 20%-ոց ազոտական թթվով օքսիդացնելու դեպքում:

V. I. Issagulians and G. M. Mkrian

Oxidation of 2,4-dichlorobuten-2

Report 1

Obtaining oxalic acid by oxidation of 2,4-dichlorobuten-2 with diluted water solutions of calcium nitrate and nitric acid

Summary

At the interaction of water solutions of calcium nitrate and nitric acid with 2,4-dichlorobuten-2 oxalic acid is formed as the result of oxidizing separation and oxidizing hydrolysis of 2,4-dichlorobuten-2.

The obtaining of oxalic acid by oxydation of 2,4-dichlorobuten-2 by means of a calcium nitrate water solution is not advisable because of the small yields.

A relatively larger yield of oxalic acid (43,5—45,5% of the calculated quantity) is obtained at the oxidation of 2,4-dichlorobuten-2 with 20% nitric acid.