

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

IV. ПЕРЕГРУППИРОВКА ТРИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В α, α -ДИХЛОРКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПРИ ОКСИЛЕНИИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, В. А. ГАРИВЯН, М. Т. ДАНГЯН и С. Ф. МЕСРОПЯН

При окислении трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена надуксусной кислотой получаются α, α -дихлоркарбоновые кислоты и трихлоруксусная кислота. Кроме продуктов перегруппировки получаются также продукты присоединения хлора по двойной связи. Внесены методические изменения в способ получения 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 из 1,1,1,2,5-пентахлорпентана и разработан метод получения 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 из 1,1,1,2,3-пентахлорпропана дегидрохлорированием смесью хлористого цинка и хлорного железа. Найден метод контроля за ходом реакции окисления, основанный на обесцвечивании капель индикаторного раствора (метилрот, метилоранж) пробой реакционной смеси.

За последние годы окисление моно- и дихлорвиниловых соединений надкислотами было предметом наших исследований.

В этих работах показано, что из алифатических дихлорвиниловых соединений получаются с хорошими выходами α -хлоркарбоновые кислоты [1, 2], а из дихлорвиниловых соединений с ароматическими радикалами кроме перегруппированных α -хлоркарбоновых кислот получаются продукты циклизации — производные 2-хлоргидриндона [2]. Если моно- и дихлорвиниловые соединения имеют карбоксильную группу в γ -положении, получают γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [3], в случае более отдаленных карбоксильных групп получены α -хлордикарбоновые кислоты [4]. Общей стадией в этих превращениях является перегруппировка промежуточных хлорэпоксидных соединений.

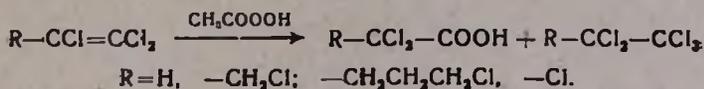
Данное сообщение является продолжением этих работ и посвящено окислению трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена надуксусной кислотой. Окисление подобных соединений другими окислителями (O_3 , HNO_3) известно давно [5]; во всех случаях наряду с другими соединениями получены α -хлор- и α, α -дихлоркарбоновые кислоты.

Нами исследовано окисление трихлорэтилена, 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1, 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 и тетрахлорэтилена, причем во всех случаях бралось молярное соотношение надуксусная кислота: исходное вещество = 4:1, что обеспечивает хорошие выходы продуктов перегруппировки.

Установлено, что, аналогично дихлорвиниловым соединениям, трихлорвиниловые в процессе окисления надуксусной кислотой подвергаются перегруппировке, вследствие чего получаются дихлоруксусная кислота из трихлорэтилена, α, α, β -трихлорпропионовая кислота

из 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1, α,α,δ -трихлорвалериановая кислота из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 и трихлоруксусная кислота из тетрахлорэтилена.

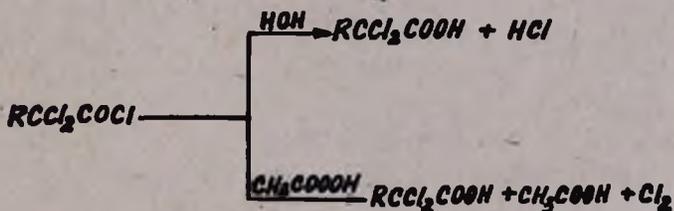
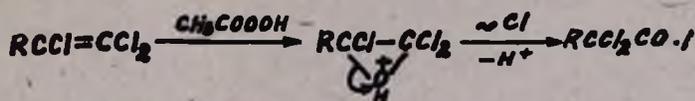
В продуктах реакции кроме α,α -дихлоркарбоновых кислот обнаружены также продукты присоединения хлора по двойной связи исходных веществ: 1,1,1,2,2-пентахлорэтан, 1,1,1,2,2,3-гексахлорпропан, 1,1,1,2,2,5-гексахлорпентан и гексахлорэтан:



Для нахождения источника выделения хлора в испытанных нами условиях проведены некоторые дополнительные опыты. На примере хлористого бензоила показано, что из хлорангидридов карбоновых кислот под действием надкислот (надуксусная, надбензойная) выделяется хлор. Это доказывалось получением хлорбензола из смеси бензола, хлористого бензоила и надкислоты.

Выделение хлора происходит также при взаимодействии хлористого водорода с надуксусной кислотой; вопреки ожиданиям, надбензойная кислота не взаимодействует. При пропускании хлористого водорода через уксуснокислый раствор надуксусной кислоты наблюдается пожелтение и саморазогревание до 60—70°. Введенный в смесь бензол также хлорируется в хлорбензол. Отсюда следует заключение, что хлор выделяется одновременно двумя путями: из промежуточного хлорангидрида, образовавшегося в результате перегруппировки оксониевого соединения и из хлористого водорода, выделившегося вследствие гидролиза хлорангидрида.

Предполагается следующая схема этих превращений:



Таким образом, окисление ди- и трихлорвиниловых соединений надкислотами является более сложным процессом, по сравнению с окислением обычных непредельных и монохлорвиниловых соедине-

ний. Окисление сопровождается указанными в схеме процессами, а также каталитическим, бимолекулярным разложением надуксусной кислоты [6]: $2\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow 2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{O}_2$, которое значительно при повышенной температуре. Поэтому наряду с окислением надкислотой приходится считаться также с автоокислением кислородом.

Конец реакций окисления трихлорвиниловых соединений надуксусной кислотой контролировался найденным нами способом обесцвечивания индикаторного раствора метилрота, метилоранжа пробой реакционной смеси. О сущности этого контроля пока нет окончательных выводов. По предварительным данным, этот метод контроля может быть применен, когда в реакционной среде образуется галоген, т. е. по существу это является методом обнаружения свободного галогена.

1,1,2,5-Тетрахлорпентен-1 получен измененным методом дегидрохлорирования 1,1,1,2,5-пентахлорпентана (проведение процесса под уменьшенным давлением). Этот метод, по сравнению с литературным [7], обеспечивает резкое уменьшение осмоления и повышение выхода продукта до 88%. 1,1,2,3-Тетрахлорпропен-1 получен разработанным нами методом дегидрохлорирования 1,1,1,2,3-пентахлорпропана смесью хлористого цинка и хлорного железа, дающим 95%-ный выход продукта дегидрохлорирования (метод дегидрохлорирования спиртовым раствором щелочи [8] дает одновременно 2 изомерных продукта: 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1 (15%) и 1,1,1,2-тетрахлорпропен-2 (50%)).

Экспериментальная часть

Дихлоруксусная кислота. К смеси 85 г (0,64 моля) трихлорэтилена и 100 мл уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 218 мл 35%-ной перекиси водорода (2,4 моля) и 600 мл уксусного ангидрида*. Реакционную смесь нагревают при 50—60° до тех пор, пока капля метилрота перестанет обесцвечиваться пробой реакционной смеси (112 часов). Затем с ёлочным дефлегматором отгоняют уксусную кислоту, с которой перегоняются трихлорэтилен и пентахлорэтан. Остаток фракционируют и собирают дихлоруксусную кислоту при 107—108°/21 мм. Выход 38,3 г (45,6%), n_D^{20} 1,4660. Литературные данные [9]: т. кип. 102°/20 мм, n_D^{20} 1,4659.

Этиловый эфир: т. кип. 152—155°/680 мм, n_D^{20} 1,4372. Литературные данные [9]: т. кип. 158°, n_D^{20} 1,4386.

Фракционированием смеси трихлорэтилена и пентахлорэтана выделено 1,4 г трихлорэтилена и 16,4 г пентахлорэтана, т. кип. 101—

* В некоторых опытах уксусный ангидрид взят в большом избытке, который можно сократить до количества, обеспечивающего гомогенность раствора. Выход продукта не изменяется.

103°/91 мм, p_D^{20} 1,5035. Литературные данные [10]: т. кип. 161°, p_D^{20} 1,5040.

Трихлоруксусная кислота. К смеси 50 г (0,3 моля) тетрахлорэтилена и 100 мл уксусного ангидрида медленно при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 123 мл 30%-ной перекиси водорода (1,2 моля) и 260 мл уксусного ангидрида. Продолжение аналогично предыдущему.

После окончания реакции (по метилроту) отгоняют уксусную кислоту, из которой при разбавлении водой выпадает 1,2 г гексахлорэтана, т. пл. 185—186° (запаянный капилляр). Найдено %: Cl 89,10. C_2Cl_6 . Вычислено %: Cl 88,97. Литературные данные [11]: т. пл. 186,8—187,4°.

Остаток перегоняют под уменьшенным давлением и собирают трихлоруксусную кислоту, т. кип. 139—141°/25 мм. Выход 28,95 г (58%). Литературные данные [12]: т. кип. 141—142°/25 мм, 196,5°/760 мм.

Этиловый эфир: т. кип. 56,5—57,5°/11 мм, p_D^{20} 1,4503.

Литературные данные [12]: т. кип. 60—61°/12 мм, p_D^{20} 1,45068.

1,1,2,3-Тетрахлорпропен-1. К 172 г 1,1,1,2,3-пентахлорпропана добавляют 1,1 г безводного хлорного железа, 1,6 г предварительно прокаленного хлористого цинка и нагревают в течение 1,5—2,0 часов, поднимая температуру смеси до 150° (наблюдается бурное выделение хлористого водорода). Затем под уменьшенным давлением медленно перегоняют, не поднимая температуру выше 140°. Дегидрохлорированный продукт вторично перегоняют с дефлегматором и собирают перегоняющийся при 79—82°/30 мм 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1. Выход 137 г (95,5%), p_D^{20} 1,5200. Литературные данные [8]: т. кип. 68—69°/30 мм, p_D^{20} 1,5160.

α,β -Трихлорпропионовая кислота. К смеси 24 г (0,13 моля) 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 и 80 мл уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 44 мл 35%-ной перекиси водорода (0,52 моля) и 100 мл уксусного ангидрида. Продолжение аналогично предыдущим. После завершения реакции (по метилроту, 80 часов) удаляют уксусную кислоту в слабом вакууме, остаток перегоняют и собирают перегоняющуюся при 81—85°/3 мм α,β -трихлорпропионовую кислоту (9,5 г), т. пл. 50—51° (сероуглерод). Литературные данные [13]: т. пл. 50—52°.

Этиловый эфир: т. кип. 115—116°/53 мм, p_D^{20} 1,4576. Литературные данные [13]: т. кип. 121°/55 мм, p_D^{20} 1,4580. Незакристаллизовавшуюся фракцию, перегоняющуюся при 60—75°/3 мм, обрабатывают насыщенным раствором соды, экстрагируют эфиром вещества не кислого характера, а остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом натрия. При перегонке кислых продуктов выделено еще 1,5 г α,β -трихлорпропионовой кислоты. Выход 11 г (55,8%). При разбавлении уксусной кислоты водой выделяется вещество, которое присоединяют к нейтральным продук-

там. Перегонкой с дефлегматором выделяют около 1 г 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 и 2,2 г 1,1,1,2,2,3-гексахлорпропана, т. кип. 135—136°/30 мм, n_D^{20} 1,5279. Литературные данные [14]: т. кип. 101—102°/1,5 мм, n_D^{20} 1,5282.

1,1,2,5-Тетрахлорпентен-1. Перегонную колбу со смесью 32 г 1,1,1,2,5-пентахлорпентана и 2 г безводного хлорного железа соединяют с водоструйным насосом и нагревают при 80—90° в течение часа (наблюдается бурное выделение хлористого водорода). Затем медленно перегоняют реакцию смесь, поднимая температуру не выше 155°. Вещество вторично перегоняют с дефлегматором и собирают перегоняющийся при 89—92°/7 мм 1,1,2,5-тетрахлорпентен-1. Выход 22,7 г (88%), n_D^{20} 1,5110. Литературные данные [7]: т. кип. 92—93°/8 мм, n_D^{20} 1,5113.

α, α, δ -Трихлорвалериановая кислота. К смеси 20 г (0,1 моля) 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 и 15 мл уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 41 мл 30%-ной перекиси водорода (0,4 моля) и 100 мл уксусного ангидрида. Продолжение аналогично предыдущим. После завершения реакции удаляют уксусную кислоту в слабом вакууме, остаток обрабатывают 10%-ным раствором щелочи и экстрагируют эфиром нейтральные продукты реакции. Водный раствор подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. При перегонке кислых продуктов получают 10,5 г (53%) α, α, δ -трихлорвалериановой кислоты, т. кип. 130—133°/3 мм, n_D^{20} 1,4935, n_D^{17} 1,4950, d_4^{20} 1,4483. Литературные данные [15]: т. кип. 131—133°/4 мм, n_D^{20} 1,4948.

При перегонке нейтральных продуктов выделено 1,5 г исходного вещества и 4,35 г гексахлорпентана, т. кип. 100—103°/3 мм, n_D^{20} 1,5257. Литературные данные [16]: т. кип. 93°/2 мм, n_D^{20} 1,5260.

Ереванский государственный
университет

Поступило 5 VI 1968

ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳ ԱՐ ՎԵՐԱԿԱՏՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

IV. ՏՐԻՔԼՈՐՎԱԼԵՐԻԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՏՐԱՎՈՐՈՒՄԸ
ԳԻՔԼՈՐԿԱՐՐՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԳԵՐՔԱՑԱՆԱԹԹՎՈՎ ՕՔՍԻԿՆԱՅԻՆԻՍ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Ս. Ֆ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սույն աշխատանքը վերաբերվում է տրիքլորվինիլային միացությունների $RCCl=CCl_2$ ($R=H, CH_2Cl, (CH_2)_3Cl, Cl$) վերախմբավորմանը α, α -դիքլորկարբոնաթթուների $RCCl_2COOH$ և տրիքլորքացախաթթվի պերքացախաթթվով օքսիդացնելիս, α, α -Նիքլորկարբոնաթթուներից բացի ստաց-

ված են ելանյութերի կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտներ $\text{RCCl}_2\text{CCl}_2$,

Պարզված է, որ ռեակցիոն միջավայրում քլորի առաջացումը կարող է տեղի ունենալ երկու ճանապարհով՝ միջանկյալ էպօքսիդի վերախմբավորումից առաջացած քլորանհիդրիդի և քլորանհիդրիդի հիդրոլիզից առաջացած քլորաջրածնի օքսիդացումից:

Օքսիդացման ռեակցիայի ընթացքին հետեւելու նոր մշակված եղանակը հիմնված է մեթիլըթ, մեթիլօրանժ ինդիկատորային լուծույթների կաթիլի անգունացման վրա ռեակցիոն խառնուրդից վերցրած նմուշում կաթեցնելիս:

Փոփոխության է ենթարկված 1,1,1,2,5-պենտաքլորպենտանից 1,1,2,5-տետրաքլորպենտեն-1-ի ստացման եղանակը և մշակված է 1,1,2,3-տետրաքլորպրոպեն-1-ի ստացման եղանակ 1,1,1,2,3-պենտաքլորպրոպանը երկաթի քլորիդ, ցինկի քլորիդ խառնուրդով դիհիդրոքլորացման ենթարկելու միջոցով: Երկու մեթոդներն էլ ապահովում են բարձր ելքեր (88—95%):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966); Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Авт. свид. 197571 (1967) бюл. изобр. № 13 (1967).
2. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 5, 711 (1968).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961), Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 253 (1962); Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1793 (1966).
4. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195 (1967).
5. E. Demole, Ber., 11, 1307 (1878); E. Demole, M. Durr, Ber., 11, 1302 (1878); Пат. США, 2.292.129, [С. А., 37, 656 (1943)]; Герм. пат. 746451 (1941); Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1064; Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215; R. N. Haszeldine, F. Numan, J. Chem. Soc., 1959, 1084; Б. Г. Ясницкий, Г. И. Коваленко, Е. Б. Дольберг, ЖОРХ, 3, 470 (1967).
6. J. Drimuz, C. Matasa, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 3994.
7. Л. И. Захаркин, Докт. диссертация, Москва (1958).
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 505.
9. Словарь орг. соед., ИЛ, 1949, т. I, стр. 731.
10. R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, „The systematic ident. of Org. Comp.“, N. Y., 1965, p. 533.
11. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. II, стр. 162.
12. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 812.
13. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 823.
14. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 25, 695 (1956).
15. Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215.
16. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 155.