

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Е. И. ВАСИЛЬЕВА

ДЕЙСТВИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПОЛИХЛОРУГЛЕВОДОРОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 VI 1954)

Трихлорметильная группа инертна к действию нуклеофильных реагентов (¹), с этим связана невозможность гидролиза ее в слабо кислой, нейтральной или щелочной среде.

Гидролиз трихлорметильной группы в карбоксильную осуществляет-ся при нагревании в среде концентрированной серной кислоты (^{2, 3}). Однако превращение высших полихлоруглеводородов, содержащих трихлорметильную группу, под действием конц. серной кислоты в соответствующие карбоновые кислоты идет трудно. Так например, 1,1,1,11-тетрахлорундекан гидролизуется в среде конц. серной кислоты с заметным осмолением. Соединения, содержащие в α -положении к трихлорметильной группе атом хлора, лишь с трудом подвергаются гидролизу под действием конц. серной кислоты; реакция начинается лишь при 160—170° и сопровождается сильным осмолением (⁴).

Действие азотной кислоты на предельные полихлоруглеводороды, содержащие трихлорметильную группу, не изучено.

Ряд работ посвящен изучению действия конц. азотной кислоты или смеси ее с конц. серной кислотой на ДДТ, его изомеры, гомологи

и аналоги строения $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH - CCl_3 \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$, где R — ароматический радикал (⁴⁻⁸).

В зависимости от природы заместителей в ароматических кольцах указанных соединений реакция проводилась при нагревании или охлаждении. Во всех изученных случаях имело место нитрование ароматических колец; в выделенных нитросоединениях сохранилась трихлорметильная группа.

Мы нашли, что азотная кислота удельного веса 1,51—1,52 взаимодействует с предельными полихлоруглеводородами, содержащими трихлорметильную группу, уже при комнатной температуре с выделением хлористого водорода. Для окончания реакции требуется нагревать реакционную смесь при температуре 80—90° в течение нескольких часов, при этом трихлорметильная группа превращается в карбоксильную. Так, при действии азотной кислоты на $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканы, содержащие 5, 7, 9 и 11 атомов углерода в молекуле, гладко были получены соответствующие ω -хлоркарбоновые кислоты. Полученные кислоты идентифицированы в виде их анилидов определением температуры плавления смеси их с соответствующими анилидами известного строения.

Оказалось, что и соединения, содержащие хлор в α -положении к трихлорметильной группе, также легко претерпевают гидролиз при нагревании их с дымящей азотной кислотой. В этом случае необхо-

димо брать больший избыток азотной кислоты и вести реакцию при 120—130°. Так, из 1,1,1,2,5-пентахлорпентана этим путем получена 2,5-дихлорпентановая кислота.

Во всех изученных случаях нагретая реакционная смесь была гомогенной и для проведения реакции не требовалось перемешивания. С 50—60% азотной кислотой, как это было показано на примере 1,1,1,7-тетрахлоргептана, реакция практически не идет. 90% азотная кислота взаимодействует с $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканами, но выходы кислот, содержащих то же число углеродных атомов, при этом понижаются существенно более низкими.

Экспериментальная часть

1. Гидролиз 1,1,1,5-тетрахлорпентана. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещено 15 г тетрахлорпентана и 23 мл дымящей азотной кислоты. Реакционная смесь через 10—15 мин. после сливания реагентов, когда заканчивается саморазогревание смеси, нагревалась 4 часа на водяной бане при температуре 70—80°.

После охлаждения в колбу постепенно прибавлено 25 мл воды, и выпавшее масло трижды экстрагировано CHCl_3 . Хлороформенный раствор промыт водой и высушен CaCl_2 . CHCl_3 отогнан, а остаток перегнан в вакууме.

I фракция 100—104° (3 мм) 0,34 г n_D^{20} 1,4622

II фракция 105—107° (3 мм) 9,42 г n_D^{20} 1,4590

Опыт повторен с двойной загрузкой тетрахлорпентана и азотной кислоты. Вторые фракции, представляющие собой 5-хлорпентановую кислоту, объединены и разогнаны еще раз.

Получено 18,3 г (62,5% от теоретического) 5-хлорпентановой кислоты с т. кип. 99—102° (2 мм); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,1832; $MR_{\text{найд}} = 31,44$, $MR_{\text{выч}} = 31,69$.

Литературные данные для 5-хлорпентановой кислоты: т. кип. 122—124° (8 мм); n_D^{25} 1,4525; d_4^{25} 1,1667 (3).

Аниlid, приготовленный из данной хлоркислоты, не дает депрессии температуры плавления с анилидом, полученным из заведомой 5-хлорпентановой кислоты.

2. Гидролиз 1,1,1,7-тетрахлоргептана. 10 г тетрахлоргептана и 25 мл дымящей HNO_3 нагревались в колбе с обратным холодильником при 80° в течение 5 час. Реакционная смесь при охлаждении разбавлена 50 мл воды. Выделившееся масло 3 раза экстрагировано CHCl_3 . Хлороформенный раствор после однократной промывки водой 2 раза обработан 10% раствором KOH , водой и высушен над CaCl_2 . В хлороформе нейтральных веществ нет.

Щелочной раствор промыт CHCl_3 и подкислен соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировано CHCl_3 . После отгонки CHCl_3 и перегонки остатка в вакууме получена 7-хлоргептановая кислота с т. кип. 135—140° (4 мм); n_D^{20} 1,4630; выход 5,7 г (81% от теоретического).

После повторной перегонки т. кип. 123—124° (2 мм); n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 1,1090; $MR_{\text{найд}} = 40,81$, $MR_{\text{выч}} = 40,93$.

Литературные данные 7-хлоргептановой кислоты: n_D^{25} 1,4550; d_4^{25} 1,0916 (3).

Смешанная проба анилида этой кислоты с анилидом из заведомой 7-хлоргептановой кислоты плавится без депрессии.

3. Гидролиз 1,1,1,9-тетрахлорнонана. 27 г тетрахлорнонана и 40 мл дымящей азотной кислоты нагревались с перемешиванием 4 часа при температуре 70—80°. Выделение 9-хлорнонановой кислоты проведено, как описано в опыте № 2.

Разгонка кислой фракции

- I фракция 142—148° (4 мм) 0,67 г n_D^{20} 1,4580
II фракция 149—153° (4 мм) 13,16 г n_D^{20} 1,4593
III фракция до 160° (4 мм) 0,45 г n_D^{20} 1,4610

Фракция с т. кип. 149—153° (4 мм) представляет собой 9-хлорнонановую кислоту: n_D^{20} 1,4593; d_4^{20} 1,0580; $MR_{\text{найд}} = 49,82$, $MR_{\text{выч}} = 50,16$. Выход 9-хлорнонановой кислоты — 67% от теоретического.

Аниlid, приготовленный из данной хлоркислоты, не дает депрессии температуры плавления с анилидом, полученным из заведомой 9-хлорнонановой кислоты.

При перегонке нейтральной фракции получен тетрахлорнонан с т. кип. 130—140° (4 мм) 2,4 г n_D^{20} 1,4816

4. Гидролиз 1,1,1,11-тетрахлорундекана. 10 г тетрахлорундекана и 15 мл дымящей азотной кислоты нагревались 5 час. при температуре 75—80°. Выделение хлоркислоты проводилось, как описано в опыте № 1. После перегонки в вакууме получено 4,5 г (60% от теоретического) 11-хлорундекановой кислоты с т. кип. 171—175° (4 мм)*. Аниlid 11-хлорундекановой кислоты имеет т. пл. 69°. Смешанная проба плавления с анилидом заведомой 11-хлорундекановой кислоты плавится без депрессии.

5. Гидролиз 1,1,1,2,5-пентахлорпентана. 15 г пентахлорпентана и 50 мл конц. азотной кислоты нагревались на глицериновой бане первые 2 часа при температуре 110°, затем 3 часа при 120—125°. Выделение 2,5-дихлорпентановой кислоты проводилось, как описано в опыте № 2.

При перегонке кислой фракции получено 6,15 г (58% от теоретического) 2,5-дихлорпентановой кислоты. Т. кип. 129—131° (5 мм); n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 1,3421; $MR_{\text{найд}} = 36,42$, $MR_{\text{выч}} = 36,56$.

Литературные данные для этой кислоты: т. кип. 160—162° (21 мм); n_D^{20} 1,488 (9).

При перегонке нейтральной фракции получено обратно 1,4 г пентахлорпентана с т. кип. 96—97° (3 мм), n_D^{20} 1,5090.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлипа, Л. И. Захаркин, ДАН, 96, № 1 (1954). ² H. J. Prins, J. prakt. Chem., 89, 414 (1914). ³ R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc., 70, 2529 (1948). ⁴ K. Elbs, J. prakt. Chem., 47, 44 (1893). ⁵ G. B. Frankforter, W. Kritchevsky, J. Am. Chem. Soc., 37, 1511 (1914). ⁶ M. S. Schechter, H. L. Haller, ibid., 66, 2129 (1944). ⁷ H. L. Haller, P. D. Bartlett et al., ibid., 67, 1591 (1945). ⁸ R. Riemschneider, H. D. Otto, Monatsh., 85, 273 (1954). ⁹ R. Gaudry, L. Berliquet, Can. J. Res., 27B, 286 (1949).

* 11-хлорундекановая кислота, полученная Л. И. Захаркиным гидролизом 1,1,1,11-тетрахлорундекана конц. серной кислотой, имела т. кип. 149—151° (1,5 мм); аниlid этой кислоты плавится при 69—70°.