

Реакционную смесь анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром и длиной колонки 2 м. Скорость газоносителя гелия 15—40 мл/мин. Температуру колонки программировали от 50 до 190°. Детектор был откалиброван по внутреннему стандарту. Жидкие фазы Сарбоах-20 М и ПМС-100 наносили в количестве 5 % на CHROMATON-N-AW и ПОЛИХРОМ-1 соответственно.

Диалкиловые эфиры полиоксиэтиленгликоля. 0,2 моль гликоля, 1 моль алкилгалогенида, 1 моль гидроксида натрия, либо калия в воде (60 %-ный раствор), 0,012 моль краун-эфира нагревали при интенсивном перемешивании (скорость оборотов мешалки 600—800 об/мин) при температурах 40, 45 либо 88—95° в течение 40 ч (см. таблицу), контролируя состав реакционной смеси методом ГЖХ. Реакционную смесь разбавляли 100 мл воды, экстрагировали 3×25 мл эфира. Отделяли эфирный слой, сушили безводным сульфатом магния, фильтровали, эфир отгоняли. С помощью эффективного дефлегматора отгоняли диалкиловый эфир, остаток — диалкиловый эфир полиоксиэтиленгликоля — фракционировали в вакууме.

Дибутиловый эфир. 137 г (1,0 моль) *n*-бутилбромида, 56 г (1,0 моль) KOH, 48,6 мл воды, 2,78 г (0,012 моль) 18-краун-6 при интенсивном перемешивании кипятили 40 ч. Экстрагировали 3×25 мл эфира, сушили, эфир отгоняли и фракционировали остаток с помощью эффективного дефлегматора. Выделено 19,2 г (31 %) дибутилового эфира.

1. Мамедов Ш. Простые эфиры гликолов.— Баку : Изд-во АН АзССР, 1961.— 200 с.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе.— М. : Мир, 1980.— 105 с.
3. Fridman H. H., Dubois R. A. An improved Williamson ether synthesis using phase transfer catalysis.— Tetrahedron Lett., 1975, 38, N 6, p. 3251—3254.
4. Ugelstad I., Ellisen T., Berce A. The effect of the solvent on the reactivity of potassium and quaternary ammonium phenoxides in nucleophilic substitution reactions.— Acta chem. scand., 1966, 20, N 6, p. 1593—1598.
5. Краун-эфиры как катализаторы фазового переноса в реакциях экстрактивного алкилирования/Н. А. Царенко, В. В. Якшин, Н. Г. Жукова, Б. Н. Ласкорин.— Докл. АН СССР, 1981, 258, № 2, с. 366—368.
6. А. с. 876635 (СССР). Способ получения диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей/ Н. А. Царенко, В. В. Якшин, Н. Г. Жукова, Б. Н. Ласкорин.— Опубл. в Б. И., 1981, № 40.

Физ.-хим. ин-т АН УССР, Одесса
ВНИПИИ мономеров, Тула

Поступила 24.07.84

УДК 547.281.2:542.943.6—145:547.292—39

ОБРАЗОВАНИЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. С. Левуш

Первичными молекулярными продуктами окисления алифатических альдегидов кислородом являются соответствующие надкислоты [1]. Однако в зависимости от условий проведения процесса в качестве конечных (целевых) продуктов в промышленности получают надкислоты [2], кислоты [3] или ангидриды [4, 5]. Чтобы иметь возможность более рационально подойти к управлению этими сложными процессами и с максимальной селективностью проводить их в заданном направлении, необходимы дальнейшие исследования механизма реакций, протекающих при окислении альдегидов.

В настоящей работе изучены вторичные реакции надкислот с алифатическими альдегидами в присутствии гомогенных катализаторов, которые наиболее часто используются в промышленных условиях. Основное внимание удалено реакции образования ангидрида. Изучение проводили на примере модельной реакции ацетальдегида с надуксусной кислотой в атмосфере инертного газа.

Опыты проводили в интервале температур 35—40° в барботажном реакторе с механической мешалкой, снабженном дефлектиором, охлаждаемым до —78° смесью твердой углекислоты и ацетона. Концентрацию реагентов меняли в интервале 0,2—1,7 моль/л. В качестве катализаторов применяли ацетаты двухвалентного кобальта, марганца и меди. Систематически в жидкой фазе определяли содержание надуксусной, уксусной кислот и промежуточной перекиси (аддукта) химическим

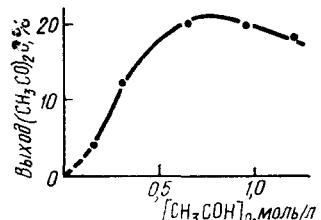


Рис. 1. Выход уксусного ангидрида в зависимости от исходной концентрации ацетальдегида. $T=35^\circ$; $[Co]=8,1 \cdot 10^{-3}$, $[CH_3CO_3H]_0=0,51$ моль/л; растворитель — уксусная кислота; конверсия надуксусной кислоты $\sim 90\%$.

методом [6] и уксусного ангидрида хроматографически. В барботируемом через раствор инертном газе, в качестве которого применяли аргон ($[O_2] \leq 0,001$ об. %), в отдельных опытах определяли концентрации CO_2 и CH_4 .

В таблице приведены данные по выходу уксусного ангидрида, а также других основных продуктов при окислении ацетальдегида надуксусной кислотой в присутствии гомогенных катализаторов в расчете на распавшуюся надуксусную кислоту. Видно, что количество образующегося ангидрида зависит от природы применяемого катализатора. В отсутствие катализатора ангидрид в реакционной смеси в заметных количествах не обнаруживался. Из исследованных катализаторов максимальный выход ангидрида имел место при использовании солей кобальта. Для пары катализаторов наиболее высокий выход ангидрида наблюдался в присутствии кобальт-медного катализатора. Аналогичные результаты по селективности образования ангидрида в зависимости от природы катализатора были получены при окислении кислородсодержащим газом n -масляного альдегида [7], что, вероятно, свидетельствует об идентично-

Выход уксусного ангидрида и других основных продуктов при окислении ацетальдегида надуксусной кислотой ($T=35^\circ$; $[CH_3CO_3H]_0=0,54$, $[CH_3COH]_0=0,51$ моль/л; конверсия надуксусной кислоты $\sim 90\%$; растворитель — уксусная кислота)

Номер опыта	Концентрация ацетата металла. 10^3 моль/л			Выход продуктов, %			
	Co	Mn	Cu	$(CH_3CO)_2O$	$CH_3CO_2H^*$	CO_2	CH_4
1	—	—	—	0	100	Следы	—
2	0,2	—	—	4,0	50	47	36
3	1,2	—	—	12,6	Не анализировали		
4	8,1	—	—	19,9	40	40	30
5	16,0	—	—	20,7	Не анализировали		
6	32,0	—	—	20,8	»		
7	—	1,5	—	8,0	»		
8	—	4,0	—	7,8	»		
9	—	—	8,9	12,3	»		
10	—	—	15,3	12,0	»		
11	8	—	8,9	37,5	35	25	8
12	8	1,5	—	15,3	Не анализировали		
13	—	1,5	8,9	19,7	»		

* Поскольку в указанных опытах в качестве растворителя использовали уксусную кислоту, абсолютная погрешность при ее анализе была высокой. В связи с этим данные по выходу кислоты весьма приблизительны.

сти механизмов его образования при окислении альдегидов надкислотами и кислородом. Количество образующегося уксусного ангидрида увеличивалось с ростом концентрации катализатора только до определенной границы, величина которой зависела от природы катализатора (для солей кобальта $\sim 10^{-2}$ моль/л, марганца — примерно на порядок меньше).

Выход ангидрида находился в непосредственной связи с концентрацией ацетальдегида в растворе (рис. 1). В отсутствие альдегида в системе ангидрид не образовался. С ростом концентрации альдегида до

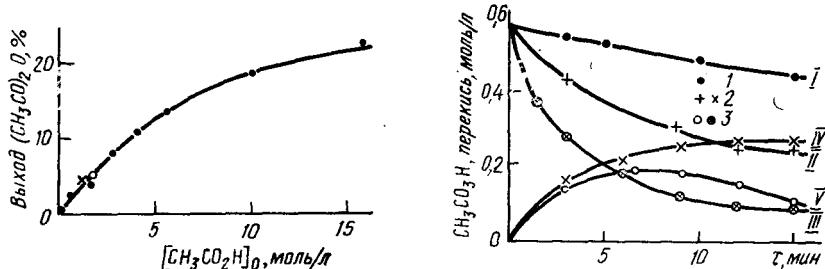


Рис. 2. Выход уксусного ангидрида в зависимости от концентрации уксусной кислоты в исходной смеси. $T=35^\circ$; $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0=0,4$, $[\text{CH}_3\text{COH}]_0=0,51$, $[\text{Co}]=8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель — этилацетат (+), бензол (○), ацетон (●).

Рис. 3. Кинетические кривые превращения надуксусной кислоты (I—III) и накопления промежуточной перекиси (IV, V) в смесях (1—3). $T=40^\circ$; состав смесей, моль/л: $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0=0,56$ (1—3), $[\text{CH}_3\text{COH}]_0=1,34$ (2, 3), $[\text{Co}]=4 \cdot 10^{-4}$ (1, 3); растворитель — этилацетат.

величины, эквивалентной концентрации надуксусной кислоты, выход ангидрида увеличивался, после чего начал медленно уменьшаться в меру дальнейшего роста концентрации альдегида. Такая зависимость выхода ангидрида от концентрации ацетальдегида свидетельствует, по-видимому, об отсутствии заметного вклада реакции образования ангидрида через промежуточную перекись. Уменьшение выхода ангидрида при концентрациях ацетальдегида, существенно превышающих концентрацию надуксусной кислоты, вероятнее всего, объясняется наличием параллельного пути превращения надуксусной кислоты через промежуточную перекись с конечным образованием уксусной кислоты, доля которой возрастает при увеличении содержания ацетальдегида в системе [8, 9].

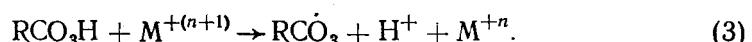
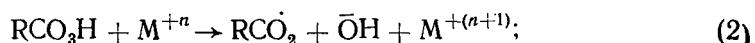
Необходимым условием для протекания реакции образования ангидрида является наличие в реакционной системе уксусной кислоты. Из данных рис. 2 видно, что выход уксусного ангидрида при проведении реакции в растворе ацетона, этилацетата, бензола при одинаковых концентрациях уксусной кислоты практически не зависит от природы растворителя. В то же время с ростом концентрации уксусной кислоты количество образующегося ангидрида увеличивается. В контрольном опыте с применением надуксусной кислоты, содержащей незначительные количества уксусной кислоты (исходная концентрация уксусной кислоты в рабочем растворе 0,05 моль/л), образование ангидрида не превышало 1 %. При концентрации уксусной кислоты примерно 16 моль/л эта величина увеличивалась до 20—21 %.

Рассмотрим возможный механизм образования ангидридов в процессе окисления альдегидов надкислотами. Как известно [8—10], альдегиды реагируют с надкислотами по равновесной реакции с образованием промежуточной перекиси, которая дальше распадается до двух молекул кислоты:



В отсутствие катализатора эта реакция протекает практически количественно (таблица, опыт 1). Об этом свидетельствуют также литературные данные [8—10].

Катализируемый ионами металлов переменной валентности распад надкислот протекает в соответствии со схемой Гобера — Вейсса [11]:



Оксацильные радикалы, по-видимому, в основном декарбоксилируются [12]:

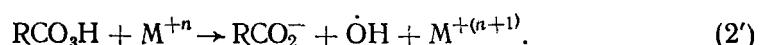


Из алкильных радикалов в бескислородной системе в реакции с надкислотами образуются спирты [13]:



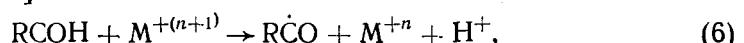
Частично происходит также образование насыщенных углеводородов (в случае надуксусной кислоты — метана).

Процесс (2) протекает, вероятно, не только с переносом электрона на OH-группу, но и на перекисный кислород карбоксильной группы:

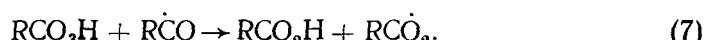


Сродство к электрону у оксиацильного радикала выше, чем у гидроксильного (~3,8 и 1,8 эВ соответственно [14]). Предположение о параллельном протекании реакций (2) и (2') естественным образом объясняет образование CO₂ и кислот в процессе каталитического распада надкислот.

Как видно из рис. 3, скорость расходования надкислоты при совместном присутствии катализатора и альдегида существенно выше, чем это следует из предположения о параллельности реакций каталитического распада надкислоты и ее взаимодействия с альдегидом. Это в основном объясняется тем, что при наличии в растворе альдегида протекает реакция [15]



которая дополнительно поставляет в систему активную по отношению к надкислоте двухвалентную форму катализатора, в связи с чем скорость распада надкислоты увеличивается. Кроме того, увеличение скорости превращения надкислоты может происходить в результате реакции ацильных радикалов с надкислотой по слабой O—O связи [16]:



Ход кинетических кривых накопления аддукта в присутствии катализатора и в его отсутствие (рис. 3) свидетельствует, что ионы металлов переменной валентности заметно не влияют на скорость процесса окисления альдегидов надкислотами. В начальный период реакции кинетические кривые накопления аддукта отличаются незначительно. Более быстрое падение его концентрации в присутствии катализатора с увеличением глубины реакции можно объяснить ускоренным расходованием надкислоты в рассматриваемой системе, так как равновесная концентрация аддукта пропорциональна произведению концентрации надкислоты и альдегида [8, 9].

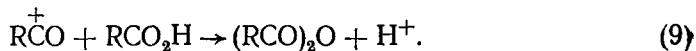
Таким образом, синергический эффект увеличения скорости превращения надкислоты при одновременном присутствии в растворе альдегида и ионов переменной валентности обусловлен возрастанием скорости реакции (2) вследствие появления нового канала образования восстановленной формы катализатора (реакция (6)), а также, возможно, взаимодействием надкислоты с ацильными радикалами.

С ростом концентрации катализатора в реакционной системе ацильные радикалы, образующиеся по реакции (6), реагируют не только с

растворителем и надкислотой, но и параллельно с окисленной формой катализатора с образованием ацилкATIONов [17, 18]:



При взаимодействии последних с кислотой образуется ангидрид [17, 18]:



Реакция окисления ацильных радикалов ионами переменной валентности протекает с достаточной скоростью при содержании катализатора в растворе в таких количествах, при которых концентрационные факторы благоприятствуют протеканию этой бимолекулярной реакции. Надуксусная кислота в рассматриваемой системе выступает, по-видимому, в основном как окислитель и поставляет необходимые для протекания реакций (6) и (8) ионы металлов в окисленной форме. В свою очередь, протеканием указанных реакций обеспечивается определенная концентрация ионов металла в восстановленном состоянии.

В бескислородной системе образование ангидрида в присутствии уксусной кислоты возможно при избытке окисленной формы металла по реакциям (6) и далее — (8), (9). Об этом сообщалось в работах [7, 19], где использовался н-масляный альдегид и смесь бутиратов кобальта и меди в окисленной форме. Приведенный механизм образования ангидридов в процессе окисления альдегидов надкислотами не противоречит имеющимся в литературе представлениям о предварительном образовании промежуточных комплексов между катализатором и реагирующими частицами [7, 11, 19].

1. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений.— Минск : Наука и техника, 1975—336 с.
2. Имамура Д. Синтез и промышленное применение органических надкислот.— Юки Гасэй кагаку кекайси, 1971, 29, № 8, с. 738—750.
3. Фролов Г. М., Шабуров М. А. Производство уксусной кислоты.— М. : Лесн. пром-сть, 1978.—236 с.
4. Cheldon R. A., Kochi J. K. Mechanisms of metal-catalyzed oxidation of organic compounds in the liquid phase.— Oxid and Combust. Rev., 1973, 5, N 2, p. 135—242.
5. Сердюк А. В., Пахомова Л. С., Духан Л. А. Окисление ацетальдегида до уксусной кислоты и уксусного ангидрида.— Хим. пром-сть, 1973, № 9, с. 652—654.
6. Havel S. Příprava kyselin peroxové oxidaci acetaldehydu.— Sb. ved. pr. Vys. S. Chem. Technol. Pardubice, 1964, 11, N 2, s. 137—152.
7. Исследование селективности процесса каталитического окисления алифатических альдегидов / М. Н. Манаков, А. А. Шиман, Н. Н. Лебедев, А. П. Литовка.— Нефтехимия, 1979, 19, № 5, с. 789—794.
8. Васильев Р. Ф., Эмануэль Н. М. Кинетика окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 4, с. 387—396.
9. Гарбузюк И. А., Левуш С. С., Шевчук В. У. О взаимодействии надуксусной кислоты с ацетальдегидом в ацетоне и этилацетате.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 11, с. 1140—1143.
10. Каган М. И., Любарский Г. Д. Промежуточные стадии окисления альдегидов. I. Кинетика взаимодействия перуксусной кислоты с альдегидами.— Журн. физ. химии, 1935, 6, вып. 5, с. 537—550.
11. Скибина И. П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов.— Успехи химии, 1975, 44, вып. 10, с. 1729—1747.
12. Leny M., Szuearc M. The kinetics of decomposition of acetyl peroxide.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 1949—1955.
13. Шенников М. К., Метелев А. К., Левакова В. А. Катализированное стеаратом кобальта разложение перкаприновой кислоты в хлорбензоле.— Тр. по химии и хим. технологии, 1967, вып. 1, с. 62—68.
14. Энергия разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник.— М. : Наука, 1974.—351 с.
15. Bawn C. H., Williamson I. B. The oxidation of acetaldehyde in solution.— Trans. Faraday Soc., 1951, 47, N 7, p. 721—743.
16. Мацуздаки Т. Каталитическое действие солей нафтеновой кислоты в низкотемпературной реакции окисления ацетальдегида.— Коге кагаку дзасси, 1968, 71, № 5, с. 700—703.
17. Twigg G. H. Industrial oxidation processes.— Chem. and Ind. Research, 1966, N 12, p. 476—481.

18. Маслов С. А., Блюмберг Э. А. Жидкофазное окисление альдегидов.— Успехи химии, 1976, 45, вып. 2, с. 303—326.
 19. Манаков М. Н. Исследование жидкокомпозитного окисления парафиновых углеводородов и некоторых их производных : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.—М., 1975.—54 с.

Поступила 26.03.84

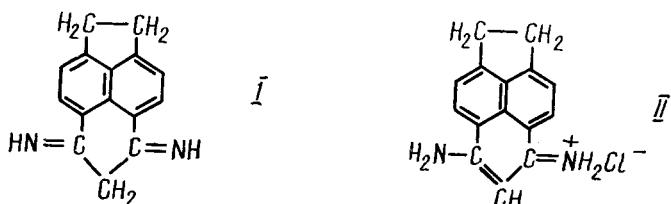
УДК 547.678.2+547.415.3

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕНАФТЕНА С ДИНИТРИЛОМ МАЛНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Г. Кофман, С. А. Позднякович, Ю. Я. Зинченко, В. М. Долмат, В. В. Ядрихинский

Продукт взаимодействия аценафтина с динитрилом малоновой кислоты в присутствии хлористого алюминия и хлористого водорода описан как дикетимид пери-ацинафтингидрандиона (I) [1, 2].

Согласно полученным нами данным, продукт взаимодействия аценафтина с динитрилом малоновой кислоты может иметь структуру, содержащую енаминоiminный фрагмент (II):



В ИК-спектре указанного продукта имеется характерное для первичных аминов интенсивное поглощение в области 1670—1630 см⁻¹. Значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения образца, обработанного дейтерированной водой, свидетельствует о правильности ее отнесения к деформационным колебаниям группы NH₂ [3]. Полоса поглощения при 1630 см⁻¹, интенсивность которой при этом по существу остается неизменной, может быть отнесена к колебаниям группы C=N [3, 4]. Наличие в структуре II аминогруппы подтверждается также поглощением в области выше 3000 см⁻¹. Так, в ИК-спектре соединения II в растворе ДМСО проявляется широкая полоса с максимумами поглощения при 3310 и 3170 см⁻¹, в спектре твердого образца в КBr — три максимума поглощения в интервале частот 3460—3120 см⁻¹. Следует отметить, что подобное поглощение в соответствующей области характерно для N-незамещенных инденовых аминовнилиминов [4]. В ИК-спектрах их растворов имеются две полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей NH, тогда как соли енаминов (твердые образцы) имеют несколько максимумов в широком интервале частот 3474—3129 см⁻¹.

Существование соединения II в виде хлористо-водородной соли подтверждается также наличием в нем 13,6 % хлора (для $C_{15}H_{12}N_2HCl$ вычислено хлора 13,8 %) и проявлением слабых кислотных свойств ($pK_a = 11,94 \pm 0,03$), характерных для протонированных енаминов [4].

В электронном спектре соединения II в *n*-бутаноле наряду с интенсивным поглощением в области 225—275 нм ($\lg \epsilon = 4,86$) отмечается характерное для β -аминовинилиминов инденового ряда поглощение при 342 и 410 нм ($\lg \epsilon$ равно соответственно 4,04 и 4,26) [4].

ПМР-спектр соединения II в $\text{DMSO}-d_6$ содержит сигналы протонов фрагмента CH_2-CH_2 (синглент при 3,67 м. д., соответствующий по интегральной интенсивности четырем протонам), нафталинового кольца (дублеты при 7,80 и 8,85 м. д. с константой расщепления 7 Гц, соответствующие четырем попарно эквивалентным протонам), сигнал, ха-