

О. КИРРЕТ, АЙЛИ КОГЕРМАН, ВИОЛЕТТА ФАЙНГОЛЬД

## ХЛОРАНГИДРИДЫ ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ $C_4-C_{10}$ , ИХ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

### СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРАНГИДРИДОВ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ $C_4-C_{10}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

Хлорангидриды дикарбонových кислот успешно применяются для синтеза различных полимеров, особенно для синтеза ароматических полиамидов.

В последнее время появились некоторые работы, показывающие возможность придания различным тканям беззасадочности, малосминаемости и устойчивости к пиллингу в результате использования синтетических полимеров. В США и Швейцарии широко применяется способ, при котором готовый полимер не наносится на волокно, а его образование происходит на волокне из мономеров. Для уменьшения свойлачиваемости шерсти применяется метод межфазной поликонденсации на волокне хлорангидрида себаценовой кислоты и гексаметилендиамина [1].

В связи с перспективностью этого способа в данной серии работ приводятся результаты исследования возможностей применения для синтеза полиамидов вместо индивидуальной себаценовой кислоты технической смеси дикарбонových кислот  $C_4-C_{10}$ , полученных окислением керогена кукерсита [2]. В настоящей работе приводятся результаты синтеза хлорангидридов, их свойства и химический состав.

### Методика синтеза

Для синтеза хлорангидридов дикарбонových кислот имеется несколько методов. В данной работе использован метод получения хлорангидридов в результате реакции дикарбонových кислот с хлористым тионилом [3]. Преимущество этого способа состоит в том, что газообразные побочные продукты легко удаляются из реакционной смеси, а избыточный хлористый тионил легко отгоняется.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 1 моль смеси дикарбонových кислот и по каплям добавляли 2,5—3 моля хлористого тионила. Реакция проводилась в течение 4 ч при температуре 55—60 °C до прекращения выделения  $SO_2$  и  $HCl$ . Затем избыточный хлористый тионил отгонялся под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом. Хлорангидриды отгонялись из смеси непрореагировавших дикарбонových кислот под вакуумом 2—5 мм  $Hg$  в пределах температур 103—136°. Определялись выход, плотность и показатель преломления хлорангидридов. Содержание свободных кислот определялось после реакции с *m*-хлоранилином потенциометрическим титрованием [4].



ИК-спектры хлорангидридов снимались на спектрометре UR-10. Состав смеси хлорангидридов определялся по ранее разработанной нами методике [5] на газовом хроматографе Перкин-Эльмер модель 900.

Для синтеза использовались смеси дикарбоновых кислот различного состава и чистоты, полученные на опытной установке окислением керогена кукурсита и частично дополнительно перекристаллизованные из водных растворов в лаборатории, а также чистые химические реактивы хлористый тионил, пробковая, адипиновая и себациновая кислоты и *m*-хлоранилин.

### Обсуждение результатов

Исследовалось влияние состава смеси дикарбоновых кислот и ее чистоты на выход и свойства хлорангидридов. Применялись смеси дикарбоновых кислот различного состава и чистоты, полученные на опытной установке окислением керогена кукурсита, а также чистые дикарбоновые кислоты и их смеси. Результаты опытов приведены в таблице.

Хлорангидриды из смесей кислот (так наз. концентрат  $C_6-C_8$ ), перекристаллизованных на опытной установке (опыты 6—10), получены с хорошим выходом (79—91%). Выход хлорангидридов из чистых эталонных кислот был примерно таким же — 85—93%.

Судя по данным таблицы, состав хлорангидридов кислот по сравнению с составом исходных кислот, из которых они получены, несколько меняется. Уменьшается относительная часть более высококипящих кислот (пробковой  $C_8$ , азелаиновой  $C_9$ , себациновой  $C_{10}$ ). Хлорангидриды дикарбоновых кислот  $C_9$  и  $C_{10}$  в полученной смеси практически отсутствуют, уменьшилось содержание пробковой кислоты. Это обусловлено тем, что более высококипящие хлорангидриды кислот частично остаются в кубовом остатке и в дистиллят не переходят. Этим же обусловлено относительное увеличение содержания хлорангидридов глutarовой ( $C_5$ ) и адипиновой ( $C_6$ ) кислот. В смеси хлорангидридов есть и некоторое количество янтарной кислоты ( $C_4$ ), хотя известно, что янтарная кислота под действием хлористого тионила в хлорангидрид не превращается. Вероятно, в реакционной смеси янтарная кислота остается в неизменном виде и при перегонке дистиллируется вместе с высшими хлорангидридами. Дистиллят янтарной кислоты при этом частично кристаллизуется в холодильнике и поэтому полностью не попадает в общий конденсат.

В опытах 11—12 в качестве исходного сырья применялась смесь кислот, полученная на опытной установке без предварительной перекристаллизации. Проба содержала 25% влаги, которую дополнительно удаляли в лабораторных условиях. Выход хлорангидридов из такой смеси был меньшим, чем в других опытах, и составлял всего 34—50%. С увеличением количества добавляемого хлористого тионила от 3 до 4 *моль* на 1 *моль* смеси кислот выход хлорангидридов увеличивается до 50%. Хлорангидриды, синтезированные из такой смеси кислот, очень неустойчивы, в течение одного дня пожелтели. По-видимому, это связано с содержанием неустойчивых микропримесей в перекристаллизованной смеси кислот и со сравнительно большим содержанием более неустойчивых хлорангидридов глutarовой и пимелиновой кислот.

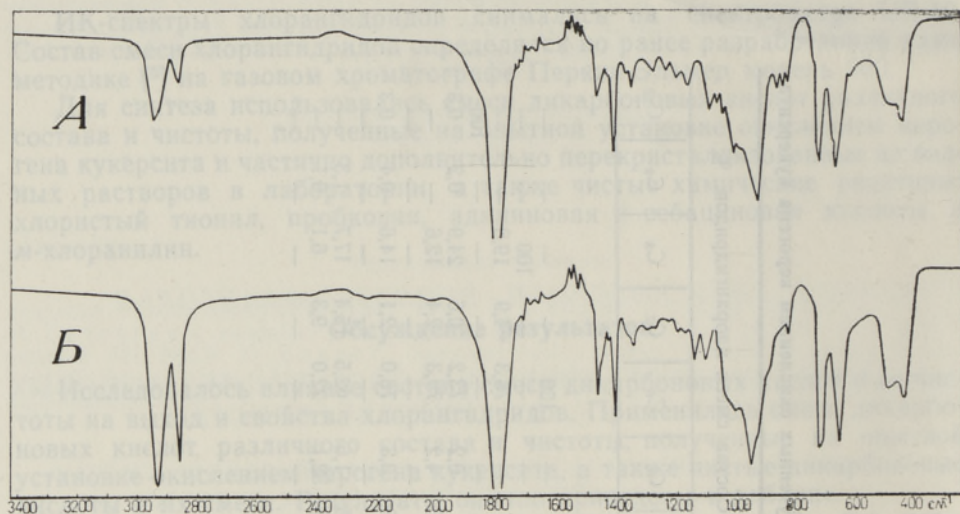
Хлорангидриды, синтезированные из перекристаллизованных смесей кислот, после вакуумной перегонки оставались неизменными в течение длительного времени. Содержание свободных кислот в смеси хлорангидридов было относительно высоким и колебалось в пределах 4—8%. Удельный вес хлорангидридов дикарбоновых кислот ( $d_4^{20}$ ) в зависимости

Синтез и состав хлорангидридов на базе технических смесей дикарбоновых кислот, полученных окислением керогена кукурбита

Но- мер	Состав смеси дикарбоновых кислот, %						Соотноше- ние дикар- боновых кислот:	Выход, %	Состав смеси хлорангидридов, %						
	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>			C <sub>10</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
1	—	—	100	—	—	—	1:3	93	—	—	100	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	1:2,4	87,5	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	75	5	—	—	1:2,4	88	—	—	75,3	4,9	19,8	—	—
4	—	—	—	—	—	100	1:2,4	75	—	—	—	—	—	—	100
5*	0,1	0,5	67,7	0,4	28,0	0,5	1:2,4	87,8	—	0,2	73,2	0,6	24,9	0,2	0,8
6	1,6	1,9	66,7	2,9	20,9	1,9	1:3	79	1,5	4,2	79,3	2,4	12,6	—	—
7	1,6	1,9	66,7	2,9	20,9	1,9	1:3	80	—	—	—	—	—	—	—
8	1,6	1,9	66,7	2,9	20,9	1,9	1:2,4	85	0,8	3,3	78,0	2,1	14,6	0,4	0,3
9	2,8	3	55,9	16,7	17,5	1,5	1:2,4	82	—	—	—	—	—	—	—
10	2,8	3	55,9	16,7	17,5	1,5	1:3	91,8	1,5	1,6	62,5	15,4	17,7	1,3	—
11	17,4	27,5	23,2	15,7	8,5	2,6	1:4	50	9,8	52,1	22,0	9,3	6,1	0,1	—
12	17,4	27,5	23,2	15,7	8,5	2,6	1:3	34	—	—	—	—	—	—	—

\* Партия кислот была дополнительно перекристаллизована в лаборатории.





ИК-спектры: А — смеси хлорангидридов из технической смеси дикарбоновых кислот  $C_4-C_{10}$ ; Б — хлорангидрида себациновой кислоты.

от состава смеси колебался в пределах 1,25—1,24. Показатель преломления ( $n_D^{20}$ ) равнялся 1,235—1,260.

На рисунке приведены ИК-спектры смеси хлорангидридов, синтезированных на базе смеси дикарбоновых кислот, полученных окислением керогена кукурсита. ИК-спектры смеси хлорангидридов в основном аналогичны ИК-спектрам хлорангидридов чистой себациновой кислоты.

### Выводы

1. Осуществлен синтез смеси хлорангидридов из технологической смеси дикарбоновых кислот, полученных окислением керогена кукурсита (концентрат  $C_6-C_8$ ) с выходом 85—90%.

2. Исследовалось влияние состава смеси дикарбоновых кислот и их чистоты на состав, выход и свойства полученных из них хлорангидридов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 30 78138, 1963 г.
2. Фомина А., Побуль Л., Дегтерева З., Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукурсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.
3. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии. М., 1968, с. 235.
4. Stahl C. R., Siggia S., An. chem. **28**, 1971 (1956).
5. Киррет О., Когерман А., Кюллик Э., Файнгольд В., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. (в печати).

O. KIRRET, AILI KOGERMAN, VIOLETTA FAINGOLD

DIKARBOKSUULHAPETE  $C_4 \dots C_{10}$  TEHNILISTE SEGUDE BAASIL SAADUD KLOORANHÜDRIIDID, NENDE SÜNTEES JA OMADUSEDI. Põlevkivikerogeeni oksüdeerimisel saadud dikarboksüülhapete  $C_4 \dots C_{10}$  segude kasutamine klooranhüdriidide sünteesimiseks

Põlevkivikerogeeni oksüdeerimisel saadud dikarboksüülhapete  $C_4 \dots C_{10}$  tehnilistest segudest sünteesiti klooranhüdriidide segud saagisega 80—90% teoreetiliselt võimalikust. Sünteesitud klooranhüdriidide segude koostis määrati gaasikromatograafiliselt ja näidati, et saadud klooranhüdriidid on stabiilsed, küllalt puhtad ja et neist on võimalik sünteesida kõrgmolekulaarseid polüamiide ( $M=15\,000 \dots 20\,000$ ).

O. KIRRET, AILI KOGERMAN, VIOLETTA FAINGOLD

## AUS TECHNISCHEM DIKARBONSÄUREMISCHUNGEN HERGESTELLTE CHLORANHYDRIDE, IHRE SYNTHESSEN UND EIGENSCHAFTEN

## 1. Über die Verwendung von Dikarbonsäuremischungen für Synthesen von Chloranhydriden

Aus den Oxidationsprodukten der Dikarbonsäuremischungen des Brennschieferkerogens wurden Chloranhydride synthetisiert (Ausbeute 80—90% vom Theoretischen).

Die chemischen Zusammensetzungen der Chloranhydridmischungen wurden gaschromatographisch bestimmt.

Die Chloranhydride sind stabil und genügend rein.

Es ist möglich, aus den Chloranhydriden hochmolekulare Polyamide (Molekulargewicht 15 000—20 000) zu synthetisieren.