

О. КИРРЕТ, АЙЛИ КОГЕРМАН, Э. КЮЛЛИК,  
ВИОЛЕТТА ФАЙНГОЛЬД

## ХЛОРАНГИДРИДЫ ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>, ИХ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

### СООБЩЕНИЕ 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХЛОРАНГИДРИДОВ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В первом сообщении [1] были приведены данные о показателях синтеза хлорангидридов смесей дикарбонových кислот, полученных из технических смесей этих кислот [1]. Естественно, что состав смеси хлорангидридов не соответствует составу смеси дикарбонových кислот, используемых для синтеза. Нами была поставлена задача разработать простой и удобный метод количественного определения химического состава смеси хлорангидридов дикарбонových кислот, так как общепринятой методики не существует. Так как хлорангидриды дикарбонových кислот неустойчивы при температурах их перегонки, газохроматографическое разделение является сложной задачей, требующей определенного аппаратурного решения. Это относится не только к данным хлорангидридам, но и к большинству хлорсодержащих органических соединений.

Известно, что смеси дикарбонových кислот, полученные окислением керогена кукурбита, могут быть количественно проанализированы переводом их в диметилвые эфиры [2].

В данном сообщении приведены результаты изучения оптимальных условий количественного метилирования хлорангидридов дикарбонových кислот с абсолютным метанолом и их химического состава в виде диметилových эфиров.

### Синтез и анализ диметилových эфиров, полученных из хлорангидридов

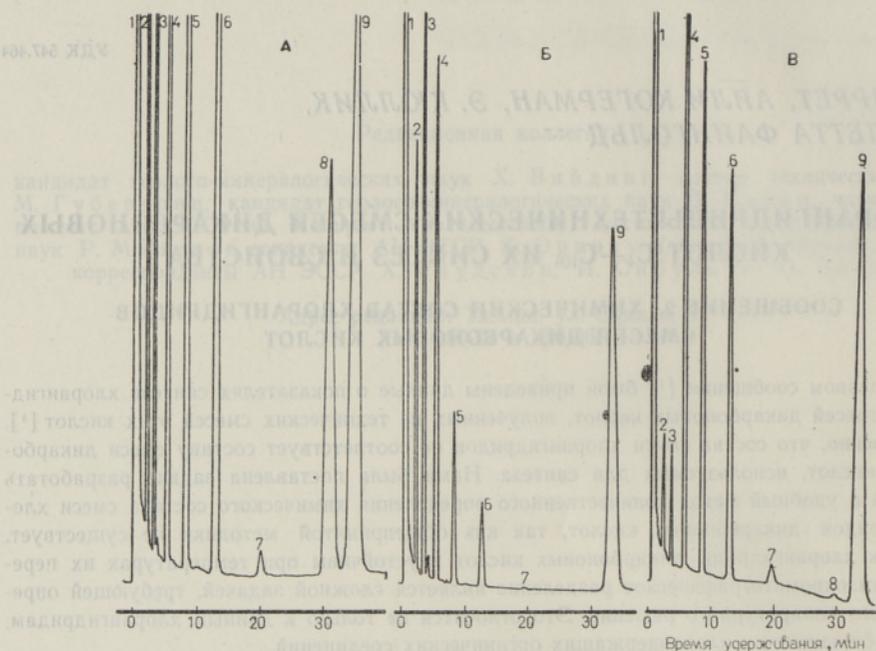
Хлорангидриды дикарбонových кислот и их смеси были получены по приведенной ранее методике [1] и метилировались сразу же после их получения.

В колбу Эрленмейера было загружено 0,15 моля смеси хлорангидрида и добавлено по каплям 0,6 моля абсолютного метанола. После тщательного перемешивания и некоторой выдержки смесь для удаления свободной соляной кислоты промывалась холодным перенасыщенным раствором поваренной соли или холодной водой. Нейтрализация проводилась пиридином, гексаметилендиамином и твердым КОН. Диметилвые эфиры высушивались над CaCl<sub>2</sub>, определялись их кислотные числа и после этого пробы дометилировались диазометаном.

Продукты метилирования анализировались при помощи хроматографа Перкин-Эльмер мод. 900 с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная колонка длиной 2 м и диаметром 1 мм, наполнитель карбовакс 20 М в количестве 15% от веса хромосорба W 80/100 меш; темпе-

ратура термостата 150°C). Для вычисления хроматограмм использовался электронный цифровой интегратор Кент Хромолог 2.

Для количественного анализа относительного содержания диметил-овых эфиров в качестве внутреннего стандарта использовался диметил-овый эфир *o*-фталевой кислоты.



Хроматограммы смеси эталонных диметил-овых эфиров дикарбоновых кислот (А) и метилированных смесей хлорангидридов дикарбоновых кислот (Б, В). 1 — сольвент бензол. Диметил-овые эфиры: 2 — янтарной кислоты (C<sub>4</sub>); 3 — глутаровой кислоты (C<sub>5</sub>); 4 — адипиновой кислоты (C<sub>6</sub>); 5 — пимелиновой кислоты (C<sub>7</sub>); 6 — пробковой кислоты (C<sub>8</sub>); 7 — азелаиновой кислоты (C<sub>9</sub>); 8 — себациновой кислоты (C<sub>10</sub>), 9 — *o*-фталевой кислоты (стандарт).

На рисунке приведены хроматограммы смесей диметил-овых эфиров дикарбоновых кислот, полученных из анализируемых хлорангидридов (Б, В). Для сравнения приведена хроматограмма смеси эталонных диметил-овых эфиров (А) дикарбоновых кислот.

### Обсуждение результатов

Хлорангидриды кислот являются реакционноспособными веществами, поэтому можно ожидать, что реакция хлорангидридов дикарбоновых кислот с абсолютным метанолом протекает с большой скоростью и количественно.

Метилирование проводилось в различные промежутки времени от 1 до 48 ч. В смеси диметил-овых эфиров, полученных в результате реакции, содержится HCl, наличие которой может гидролизовать эфиры в свободные кислоты. Для нейтрализации HCl было опробовано несколько способов с учетом, что сложноеэфирная связь сравнительно легко гидролизует под действием катализаторов основного характера. Судя по

кислотным числам полученных диметиловых эфиров, для отделения HCl достаточно двойная промывка пробы холодным насыщенным раствором NaCl или холодной водой (табл. 1).

Таблица 1

Влияние времени реакции метилирования и способа удаления HCl на состав диметиловых эфиров и их кислотное число

Время реакции, ч	Способ нейтрализации HCl	Кислотное число	Состав смеси диметиловых эфиров						
			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>
48	Холодный раствор, насыщенный NaCl	9,15	1,5	4,2	79,3	2,4	12,6	—	—
48	Пиридин	9,8	1,5	4,2	79,5	2,3	12,4	—	—
48	Холодная вода	6	1,2	3,7	78,9	2,5	13,7	—	—
48	КОН (твердый)	23,5	1,4	4,0	79,6	2,4	12,6	—	—
48	Гексаметилендиамин	31,4	1,4	4,0	79,9	2,2	12,4	—	—
1	Раствор NaCl	24,9	1,2	3,8	78,8	2,4	13,3	0,3	0,1
1	Холодная вода	36,4	—	—	—	—	—	—	—
2	Раствор NaCl	26,8	1,4	4,0	78,9	2,4	13,1	0,2	0,1
2	Холодная вода	45	—	—	—	—	—	—	—
4	Раствор NaCl	1,46	0,8	3,3	78,0	2,1	14,6	0,4	0,3
4	Вода	1,50	—	—	—	—	—	—	—
4	Пиридин	28	—	—	—	—	—	—	—

Состав смеси кислот: C<sub>4</sub> — 1,6%; C<sub>5</sub> — 1,9%; C<sub>6</sub> — 68,7%; C<sub>7</sub> — 2,9%; C<sub>8</sub> — 20,9%; C<sub>9</sub> — 1,9%; C<sub>10</sub> — 4,1%. Смесь хлорангидридов была дважды перегнана в вакууме.

Таблица 2

Результаты анализа эталонных смесей хлорангидридов дикарбоновых кислот

Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Истинное содержание в смеси, %	Содержание, найденное хроматографированием, %	Атмосферная ошибка
C <sub>6</sub>	59,7	59,1	-0,6
C <sub>8</sub>	32,65	33,2	+0,55
C <sub>10</sub>	7,65	7,8	+0,15
C <sub>6</sub>	68,8	68,3	-0,5
C <sub>8</sub>	26,1	26,2	+0,1
C <sub>10</sub>	5,1	5,4	+0,3
C <sub>6</sub>	36,9	36,5	+0,4
C <sub>8</sub>	63,1	63,5	-0,4

Промывку лучше производить раствором NaCl, так как при этом легче отделяются эфиры и растворимость значительно уменьшается.

Кислотные числа проб, прометилованных за 4 ч, весьма малы. По-видимому, реакцию метилирования целесообразно проводить в течение этого времени.

Большие кислотные числа проб, прометилованных в течение меньшего промежутка времени, связаны, очевидно, с тем, что метилирование проведено не полностью. Увеличение кислотного числа проб с увеличением длительности реакции метилирования связано с частичным гидролизом сложноэфирной связи под действием HCl.

Для анализа смесей хлорангидридов дикарбоновых кислот можно рекомендовать проведение реакции метилирования абсолютным метано-

лом в течение 4 ч, после чего отмыть освободившуюся HCl холодным насыщенным раствором NaCl.

Необходимо отметить, что пробы с кислотным числом порядка 1—1,5 не требуют дополнительного метилирования диазометаном.

Таким же образом были метилированы и промыты эталонные смеси хлорангидридов чистых дикарбоновых кислот (табл. 2).

Составы эталонных смесей хлорангидридов дикарбоновых кислот, определенные хроматографированием из диметилвых эфиров, совпадают с истинным составом смесей хлорангидридов.

### Выводы

1. Разработана методика количественного газохроматографического анализа смесей хлорангидридов дикарбоновых кислот в виде диметилвых эфиров.

2. Количественный анализ хлорангидридов дикарбоновых кислот может быть рекомендован для анализа различных смесей хлорангидридов дикарбоновых кислот.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Киррет О., Когерман Айли, Файнгольд Виолетта, Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21 (1972).
2. Мянник Э., Фомина А., Канн Ю., Иконописцева О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 119 (1968).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
2/IX 1971

O. KIRRET, AILI KOGERMAN, E. KÜLLIK, VIOLETTA FAINGOLD

#### DIKARBOKSÜÜLHAPETE C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub> TEHNILISTE SEGUDE BAASIL SAADUD KLOORANHÜDRIIDID, NENDE SÜNTEES JA OMADUSED

##### 2. Dikarboksüülhapete klooranhüdriidide segude keemiline koostis

Töötati välja dikarboksüülhapete klooranhüdriidide segude kvantitatiivse analüüsi meetod. Selleks uuriti klooranhüdriidide kvantitatiivset metüleerimist absoluutse metanooliga ja leiti metüleerimise optimaalsed tingimused. Saadud dikarboksüülhapete dimetüül-estrid eraldati gaasikromatograafi abil.

O. KIRRET, AILI KOGERMAN, E. KÜLLIK, VIOLETTA FAINGOLD

#### AUS TECHNISCHEN DIKARBOXYLSÄUREMISCHUNGEN HERGESTELLTE CHLORANHYDRIDE, IHRE SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN

##### 2. Die chemische Zusammensetzung der Chloranhydride der Dikarboxylsäuren

Zur Analyse der Chloranhydridmischungen der Dikarboxylsäuren wurde eine quantitativ-chemische Analysemethode ausgearbeitet.

Zu diesem Zweck wurde die Methylierungsreaktion der Chloranhydride untersucht, dabei wurden die optimalen Bedingungen der Methylierungsreaktion festgestellt.

Die Dimethylester der Dikarboxylsäuren wurden gaschromatographisch getrennt.