

三氯乙酸的催化分解 (II)

邵 全 省 陈 平

(宁波师范专科学校化学学科)

前文曾指出^[1], NH_4^+ 和碱金属阳离子性质相近, 对三氯乙酸分解生成三氯乙酰氯应具有催化作用. 但由于 NH_4^+ 易被分解而不具有催化作用. 我们发现, 四级烷基铵盐 (N^+R_4) 具有这种催化作用.

季铵盐作为相转移催化剂的一类, 在有机合成上被广泛地应用, 能促进烃化^[2]、缩合^[3]、亲核取代^[4]、消除^[5]、加成^[6]、氧化还原^[6] 及卡宾生成^[7] 等反应. 但至今未见会促进本工作所述的反应.

本文研究了三氯乙酸在不同季铵盐存在下的催化分解. 采取氯化三乙基苄基铵和三乙醇苄基铵作催化剂, 测定了不同催化剂用量对三氯乙酰氯的产率的关系 (表 1). 采用氯化三甲基苄基铵、氯化三乙基苄基铵、氯化三丁基苄基铵、氯化三乙醇基苄基铵及三乙酸基苄基铵作催化剂, 测定了在等克离子催化剂存在下三氯乙酸分解时间 (表 2).

表 1 不同催化剂用量和三氯乙酰氯产率的关系

PhCH ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₂ OH) ₃ Cl ⁻ 作催化剂			PhCH ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₃) ₃ Cl ⁻ 作催化剂		
CCl ₃ COOH 用量(克)	催化剂用量(克)	CCl ₃ COCl 产率 (%)	CCl ₃ COOH 用量(克)	催化剂用量(克)	CCl ₃ COCl 产率 (%)
50.3	0.10	31.3	49.6	0.10	33.5
50.1	0.20	36.8	50.3	0.20	37.9
49.8	0.30	41.1	50.8	0.30	42.4
51.3	0.35	42.6	49.7	0.35	40.3
50.6	0.40	36.7	51.2	0.40	35.6
49.9	0.50	32.5	50.7	0.50	32.4
50.9	1.00	27.3	52.1	1.00	25.3
50.3	2.00	20.3	51.4	2.00	19.6

表 2 三氯乙酸在等克离子催化剂存在分解的结果

(CCl₃COOH 用量: 25 克, 催化剂用量: 0.7 毫克离子)

催 化 剂	催化剂用量(克)	CCl ₃ COCl 产率(%)	分解时间(时)*
PhCH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	0.13	31.4	4.5
PhCH ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₃) ₃ Cl ⁻	0.16	32.3	3.5
PhCH ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃ Cl ⁻	0.22	30.6	3.0
PhCH ₂ N ⁺ (CH ₂ CH ₂ OH) ₃ Cl ⁻	0.19	31.4	3.8
PhCH ₂ N ⁺ (CH ₂ COOH) ₃ Cl ⁻	0.22	30.4	6.5

* 油浴温度为 195℃.

本文 1981 年 2 月 9 日收到.

