

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基苄基铵作催化剂, 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 ^{+(CH₂CH₂OH)₃Cl⁻}			PhCH ₂ N ^{+(CH₂CH₃)₃Cl⁻}		
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 ^{+(CH₃)₃Cl⁻}	0.13	31.4	4.5
PhCH ₂ N ^{+(CH₂CH₃)₃Cl⁻}	0.16	32.3	3.5
PhCH ₂ N ^{+(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃Cl⁻}	0.22	30.6	3.0
PhCH ₂ N ^{+(CH₂CH₂OH)₃Cl⁻}	0.19	31.4	3.8
PhCH ₂ N ^{+(CH₂COOH)₃Cl⁻}	0.22	30.4	6.5

* 油浴温度为 195°C。

本文 1981 年 2 月 9 日收到。

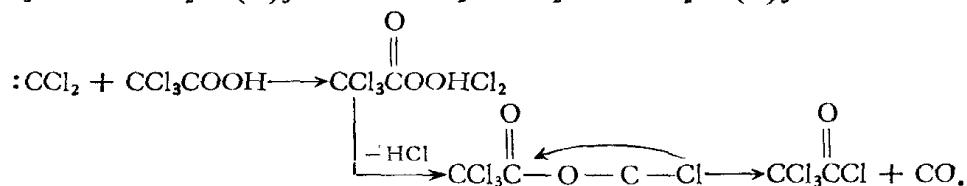
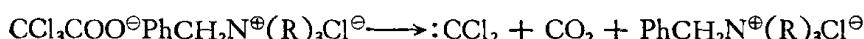
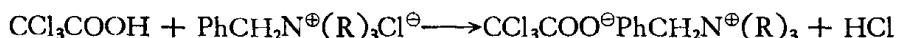
从表 1 可看出,三氯乙酰氯的最高产率约为 43% 左右,当催化剂用量进一步增大时,三氯乙酰氯的产率反而迅速降低。同时,还观察到低沸点馏份中氯仿含量增加。

从表 2 可看出,不同结构季铵盐对三氯乙酸分解生成三氯乙酰氯的促进作用是:

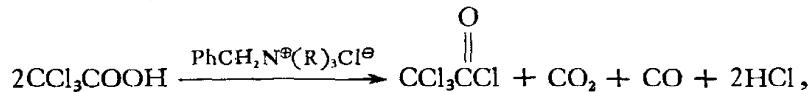
a. 对于 $\text{PhCH}_2\text{N}^+(\text{R})_3\text{Cl}^-$ 型催化剂，其催化分解时间随 R 链增长而减小，即催化促进作用的次序是当 $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$.

b. 对于 $\text{PhCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{X})_3\text{Cl}^-$ 型催化剂，其催化分解时间的次序是当 $\text{X} = -\text{COOH} > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_3$ ，即催化促进作用与此次序相反。

由于季铵盐和碱金属阳离子的催化作用极为一致,故认为有同类的反应过程:

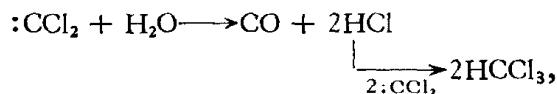


因此其结果是 $\text{PhCH}_2\text{N}^+(\text{R})_3$ 反复利用起催化作用，相当于



即二分子三氯乙酸生成一分子三氯乙酰氯。

当使用未经除水的三氯乙酸作原料时，观察到在低沸点馏分中氯仿含量增加，而三氯乙酰氯产率大为降低，这可能是原料中的水促进了下式反应：



预期类似结构的季铵盐也会有相似作用。

实验部分

取 50 克三氯乙酸(分析纯, 蒸馏除水), 加入少量(0.2—2 克) 催化剂, 在 100 毫升蒸馏瓶中于油浴上加热, 当温度升到 70℃ 左右分解反应开始, 有气体(CO_2 , CO , HCl 等) 放出, 呈微沸状, 到 85℃ 左右产物馏出, 收集 130℃ 以下的所有馏分, 约得 25 克左右粗产品。

粗产品进行重蒸馏, 收取 117—118.5℃ 沸程产物, 得 20 克左右精产品。产品与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 反应, 然后用 FeCl_3 (1%) 显色表明具有酰氯的特性。经红外光谱鉴定为三氯乙酰氯。

致谢：感谢北京大学郭正谊副教授对本工作的帮助。

参 考 文 献

- [1] 邵全省等, 科学通报, **27**(1982), 6:356.
 - [2] Dockx, J., *Synthesis*, 1973, 441; Dehmolow, E. V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13** (1974), 170; Barco, A. et al., *Synthesis*, 1976, 124; Landini, D. et al., *Synthesis*, 1974, 565.
 - [3] Solodar, J., *Tetrahedron Lett.*, 1971, 287; Märkl, G. et al., *Synthesis*, 1973, 295; Savoia, C. D. et al., *Synthesis*, 1975, 453.
 - [4] Starks, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971), 195.
 - [5] Landini, D. et al., *Synthesis*, 1975, 397.
 - [6] Dehmolow, E. V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16** (1977), 8: 493.
 - [7] Saraie, T. et al., *Tetraheolron Lett.*, 1973, **21**.