

Sledovanie chlorácie acetoctanu metylnatého plynovou chromatografiou

J. HRIVŇÁK, Z. VESELÁ

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

Opisuje sa priebeh chlorácie acetoctanu metylnatého plyným chlóróm. Na analýzu reakčnej zmesi sa vypracoval rýchly a jednoduchý postup využívajúci plynovú chromatografiu.

Chloráciou acetoctanu metylnatého vzniká 2-chlóracetocetan metylnatý, dôležitý medziprodukt pre výrobu mnohých organických zlúčenín.

Najčastejšie sa 2-chlóracetocetany pripravujú chloráciou acetocetanov plyným chlóróm [1, 2] alebo chloridom sulfurylu [3, 4]. Použitie iných chloračných činidiel je zriedkavejšie a dosiahnuté výsledky sú nižšie [5—7].

V predloženej práci sme na sledovanie zloženia reakčných produktov chlorácie acetocetanu metylnatého použili metódu plynovej chromatografie, ktorá umožnila priamu analýzu reakčnej zmesi. Z halogénzlúčenín sa pomocou plynovej chromatografie študovala chlorácia fenyléteru [8] a nitronaftalénu [9], reakcia chloridu fosforečného s fenylbutanolom [10], syntéza polyfluórbenzénov [11] a reakcie alkylchlórmravčanov [12].

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroj

Použili sa tieto chemikálie: acetocetan metylnatý (92 %); acetocetan etylnatý (99,3 %); 2-chlóracetocetan metylnatý (97,0 %); 2-chlóracetocetan etylnatý (98,2 %); 2,2'-dichlóracetocetan metylnatý (93,2 %); 2,2'-dichlóracetocetan etylnatý (97,7 %).

Plyný chlór vyhovoval TP 401-012-53.

Pracovali sme na prístroji Fractovap model C (Carlo Erba, Milano) za použitia tepelno-vodivostného detektora a vodíka ako nosného plynu.

Pracovný postup

Do štvorhrdlovej banky, opatrenej miešadlom, príivodom chlóru, odvodom plynu a teplotomerom, sme dali 80,0 g acetocetanu metylnatého. Pri teplote 5 °C sme za miešania privádzali konštantnou rýchlosťou (0,6 g/min.) plyný chlór. Vo zvolených časových intervaloch sme odoberali mikroinjekčnou striekačkou vzorky, ktoré sme priamo analyzovali plynovou chromatografiou.

Analytická metóda

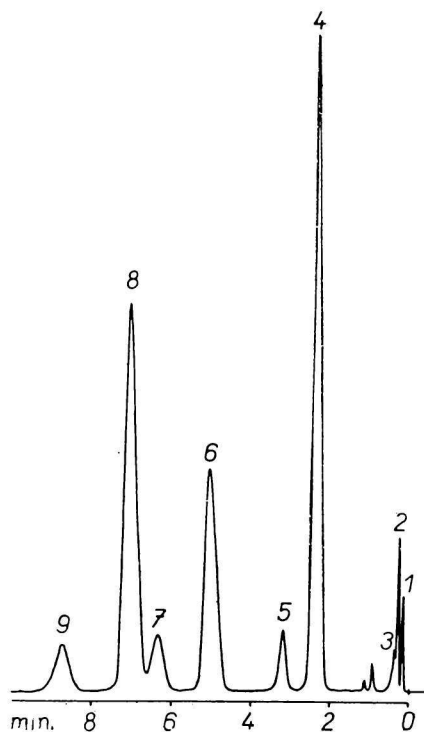
Reakčnú zmes sme analyzovali na sklenej kolóne o dĺžke 1,6 m a vnútornom prie-

mere 4 mm, ktorá bola plnená Celitom 545 o zrnitosti 0,16–0,20 mm s obsahom 13 % (váh.) di-2-etylhexylesteru kyseliny sebakovej a 2 % (váh.) polyetylénglykolu 400. Chromatografovali sme pri teplote kolóny 130 °C a prietoku vodíka 95 ml/min. Teplota vstrekovacieho priestoru bola 190 °C. Dávkovali sme 1–2 μ l Hamiltonovou mikroinjekčnou striekačkou.

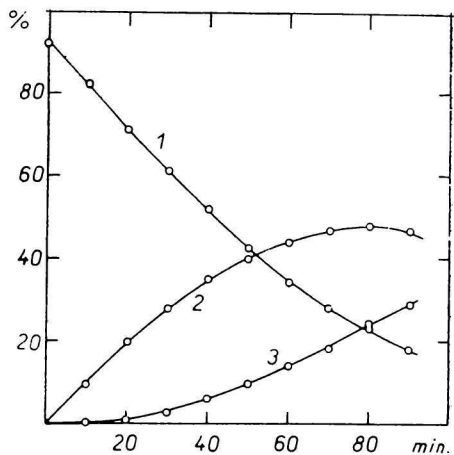
Výsledky a diskusia

Elučné vlny jednotlivých zložiek sme na chromatograme reakčnej zmesi (obr. 1) identifikovali pomocou syntetickej zmesi zlozenej z čistých zlúčenín. Pretože acetocetan metylnatý sa pripravil reesterifikáciou acetocetanu etylnatého metanolom [13], reakčná zmes obsahovala zvyšky nezreagovaného acetocetanu etylnatého a produkty jeho chlorácie, ktoré bolo možné tiež stanoviť, ako aj ostatné nečistoty, i keď boli prítomné len v nepatrných množstvách.

Plochy pod elučnými vlnami sme počítali zo súčinu výšky a šírky vlny odčítanej v jej polovičnej výške. Chromatogramy sme kvantitatívne vyhod-



Obr. 1. Chromatogram reakčnej zmesi.
1. acetón; 2. metanol; 3. etanol; 4. acetocetan metylnatý; 5. acetocetan etylnatý; 6. 2-chlóracetocetan metylnatý; 7. 2-chlóracetocetan etylnatý; 8. 2,2'-dichlóracetocetan metylnatý; 9. 2,2'-dichlóracetocetan etylnatý.

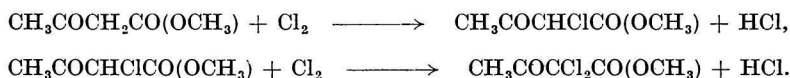


Obr. 2. Priebeh chlorácie acetocetanu metylnatého.

1. acetocetan metylnatý; 2. 2-chlóracetocetan metylnatý; 3. 2,2'-dichlóracetocetan metylnatý.

notili metódou vnútornej korekcie. Metóda umožnila stanovenie 2-chlóracetoc-
tanu metylnatého s presnosťou $\pm 1,5\%$.

Priebeh chlorácie acetoctanu metylnatého v jednotlivých časových inter-
valoch je znázornený na obr. 2. Koncentrácia východiskovej látky klesá
monotónne s časom, avšak množstvo 2-chlóracetoc-
tanu metylnatého nevzniká
neobmedzene. Po dosiahnutí maxima klesá na úkor vytvoreného 2,2'-dichlór-
acetoc-
tanu metylnatého, ktorého prvé podiely vznikajú už na začiatku reakcie.
Pretože východisková látka i medziprodukt reagujú so spoločným činidlom,
ide o reakcie konkurenčné nevratné:



Metódu analytického stanovenia reakčných produktov sme použili aj pri
sledovaní chlorácie acetoc-
tanu metylnatého chloridom sulfurylu, kde pri
stechiometrickom pomere vzniká prevažne 2-chlóracetoc-
tan metylnatý.

ИЗУЧЕНИЕ ХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТОУКСУСНОГО МЕТИЛА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Я. Гривняк, З. Весела

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,
Братислава

Для изучения хлорирования ацетоуксусного метила была использована газовая
хроматография. Анализ реакционной смеси проводили при температуре 130° на стек-
лянной колонне (длина 1,6 м, диаметр 4 мм), наполненной Целитом 545 (размер зерен
0,16—0,20 мм), содержащим 13 % ди-2-этилгексилсебацата и 2 % полиэтиленгликоля
400. Был применен теплопроводящий детектор и водород в качестве газа-носителя.

При хлорировании газообразным хлором образуется 2-хлор- и 2,2'-дихлорацетоук-
сусный метил; при хлорировании сульфурил хлоридом (в стехиометрических соотноше-
ниях) образуется преимущественно 2-хлорацетоуксусный метил.

Preložila T. Dillingarová

GASCHROMATOGRAPHISCHE STUDIE DER CHLORATION VON AZETESSIGSÄUREMETHYLESTER

J. Hrivňák, Z. Veselá

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
Bratislava

Bei dem Studium der Chloration des Azetessigsäuremethylesters wurde die Methode
der Gaschromatographie angewandt. Das Reaktionsgemisch wurde an einer mit Celit 545

(Korngröße 0,16—0,20 mm). gefüllten Glaskolonne (Länge 1,6 m, Durchmesser 4 mm) bei der Temperatur 130 °C analysiert. Das Celit enthielt 13 % di-2-Ethylhexylsebakat und 2 % Polyethylenglykol 400. Es wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor benützt und mit Wasserstoff als Trägergas gearbeitet.

Bei der Chloration mit Chlorgas entstehen 2-Chlor- und 2,2'-Dichlorazetessigsäuremethylester, bei der Chloration mit Sulphurylchlorid (im stochiometrischen Verhältnis) entsteht überwiegend nur das erstgenannte Produkt.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. Michael A., Carlson G. H., *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 353 (1936).
2. Ubaldiny A. F., *Chimica è ind.* **25**, 113 (1943).
3. Nahm H., *Ber.* **83**, 415 (1950).
4. Pudovik A. N., *Ž. obšč. chim.* **26**, 2238 (1956).
5. Volnov J. N., Glezer P. M., Rajkina I. J., *Sborník statej obšč. chim.* **2**, 976 (1953).
6. Tripetta L., *Rev. fac. cienc. quim., Univ. nact. La Plata* **31**, 103 (1958); *Chem. Abstr.* **55**, 1642e (1961).
7. Beard C. C., *J. Chem. Soc.* **1960**, 520.
8. Weingarten H., Schisla R. M., *J. Org. Chem.* **27**, 4103 (1962).
9. Armstrong N., Scheinmann F., *J. Appl. Chem.* **13**, 273 (1962).
10. Newman M. S., Fraenkel G., Kirn W. N., *J. Org. Chem.* **28**, 1851 (1963).
11. Parshall G. W., *J. Org. Chem.* **27**, 4649 (1962).
12. Buck K. W., Foster A. B., *J. Chem. Soc.* **1963**, 2217.
13. Hrivňák J., Veselá Z., Sohler E., Drábek J., *Chem. průmysl* **15**, 7 (1965).

Do redakcie došlo 20. 1. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ján Hrivňák, CSc., inž. Zlatica Veselá, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava.