

O CHLOROWANIU ACETONU. OTRZYMYWANIE 1,1,3-TRÓJCHLOROACETONU

Wanda POLACZKOWA i Zofia BAŃKOWSKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Otrzymano 1,1,3-trójchloroaceton przez chlorowanie 1,1-dwuchloroacetonu. Ponieważ w wyniku reakcji chlorowania acetonu powstaje mieszanina jego dwu-, trój- i czterochloropochodnych, których rozdzielanie oraz identyfikacja nastęrcza duże trudności, wszystkie te związki otrzymano za pomocą jednoznacznych syntez i opracowano metody ich identyfikacji.

Был получен 1,1,3-трихлорацетон путем хлорирования 1,1-дихлорацетона. Ввиду того, что при хлорировании ацетона получается смесь ди-, три-, и четыре-хлор производных ацетона, которая очень трудно поддается разделению и идентификации, все эти соединения были получены путем однозначных синтезов. Были тоже разработаны методы идентифицирования их.

1,1,3-trichloroacetone has been obtained by chlorination of 1,1-dichloroacetone. Since a mixture of di-, tri- and tetrachloroderivatives of acetone is formed during acetone chlorination and their separation and identification is very difficult, all these compounds were obtained by unequivocal syntheses and methods of their identification were elaborated.

Sprawa otrzymywania 1,1,3-trójchloroacetonu zyskała ostatnio na aktualności, gdyż związek ten znalazł zastosowanie jako jeden z substratów do syntezy kwasu foliowego, opublikowanej w r. 1950 ¹⁾.

1,1,3-Trójchloroaceton otrzymywany był dotąd metodą Cloeza ²⁾, która polega na chlorowaniu acetonu, następnie na bromowaniu wyodrębnionego dwuchloroacetonu i wreszcie na zamianie bromu na chlor przez działanie chlorku rtęciowego na 1,1-dwuchloro-3-bromoaceton. Sposób ten jest żmudny a oddzielenie 1,1,3-trójchloroacetonu od soli rtęciowych nastęrcza, jak stwierdziłyśmy, tak poważne trudności, że nie można zadowolić się taką metodą otrzymywania prostego i pożytecznego związku. Niewątpliwie najprostszą drogą byłoby bezpośrednie chlorowanie acetonu, lecz sprawa ta jest o tyle skomplikowana, że podczas chlo-

rowania acetonu powstaje obok łatwego do wyodrębnienia niesymetrycznego dwuchloroacetonu mieszanina dwu-, trój- i czterochloropochodnych o składzie dotąd nie ustalonym i nie sprecyzowanych lub mylnie zdefiniowanych własnościach jej składników³⁻⁶⁾.

Z tych względów pracę nad otrzymaniem 1,1,3-trójchloroacetonu przez bezpośrednie chlorowanie musiało poprzedzić „syntetyczne” otrzymanie szeregu chloropochodnych acetonu, opracowanie sposobów ich identyfikacji, jak również zdefiniowanie własności ich mieszanin wzorcowych. Chcąc sprawdzić metodę Cloeza należało również otrzymać chlorobromopochodne.

W tym celu otrzymałyśmy metodą Arndta-Eistera^{7,8)} z odpowiednich chlorków kwasowych i dwuazometanu chloroaceton⁹⁾, 1,1,1,3-czterochloroaceton¹⁰⁾, 1,1-dwuchloro-3-bromoaceton¹¹⁾, 1-chloro-3-bromoaceton i 1,1,3-trójchloroaceton; z nich dwa ostatnie po raz pierwszy tą metodą.

1,1-Dwuchloroaceton otrzymałyśmy przez rozpad ketonowy 1,1-dwuchloroacetylooctanu etylu (według wzmianki z r. 1882¹²⁾).

1,3-Dwuchloroaceton — przez utlenianie dwuchlorohydryny gliceryny¹³⁾.

1,1,1-Trójchloroaceton — przez utlenianie 1,1,1-trójchloropropanolu-2¹⁴⁾.

1,1,3,3-Czterochloroaceton przez chlorowanie floroglucyny¹⁵⁾.

W dalszym etapie pracy stwierdziłyśmy, że do identyfikacji chloroacetonu i 1,1-dwuchloroacetonu nadaje się jego semikarbazon, natomiast z 1,1,1-trójchloroacetonu nie dało się otrzymać semikarbazonu (powstaje produkt kondensacji semikarbazonydu).

Inne chlorowcopochodne acetonu można identyfikować na zasadzie sprzęgania ich z chlorkiem benzenodwuazoniowym według Favrela⁶⁾. Posługując się tą metodą stwierdziłyśmy znaczną rozbieżność temperatury topnienia pochodnej 1,1,3-trójchloroacetonu (Favrel podaje 115—116°, pochodna otrzymana ze związku wzorcowego topi się w 129—131°). Metodę Favrela zastosowałyśmy z powodzeniem do identyfikacji 1,1,1,3-czterochloroacetonu, 1-chloro-3-bromoacetonu i 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu.

W celu uniknięcia błędów wynikających ze sposobu oczyszczania pochodnych służących do identyfikacji, konieczne jest ściśle przestrzeganie warunków standartowych podanych w części doświadczalnej.

Oprócz pochodnych czystych związków wzorcowych przyrządziłyśmy pochodne mieszanin wzorcowych w celu porównania ich z pochodnymi związków otrzymanych przez chlorowanie. Stwierdziłyśmy, że krystaliczne hydraty, jakie dają niektóre chloropochodne acetonu nie nadają się do identyfikacji ze względu na zbyt małą depresję temperatury top-

Tablica 1

	T. wrz. i współczynnik załamania światła		t. t. semikarbazonu		t. t. produktu sprzęgania z chlorkiem benzeno- dwaazoniowym		t. t. hydratu	
	według literatury	związków wzorcowych	według literatury	związków wzorcowych	według literatury	związków wzorcowych	według literatury	związków wzorcowych
Chloroaceton	118—119° ⁹⁾	113—120°	147—148° ¹⁹⁾	148—149°				
1,1,-Dwuchloroaceton	120—121° ²⁾	117—119,5 $n_D^{20} = 1,4472$	163° ²⁰⁾	161—162,5°	81—82° ⁶⁾			
1,3-Dwuchloroaceton	172° ¹³⁾ $n_D^{46} = 1,47223$ ¹⁾	172° $n_D^{46} = 1,4711$			156—157° ⁶⁾	156—159°		
1,1,3-Trójchloroaceton	77—79°/25 mm Hg ¹⁾	70,5—71,5°/17 mm Hg $n_D^{20} = 1,4917$			115—116° ⁶⁾	129—131°	47—48° ¹⁾	45—47°
1,1,1-Trójchloroaceton	134° ¹⁴⁾ $n_D^{17,1} = 1,46328$ ¹⁴⁾	134—136° $n_D^{20} = 1,4624$	140° ²¹⁾					
1,1,1,3-Czterochloro- aceton	71°/14 mm Hg ¹⁰⁾ $n_D^{18} = 1,497$ ¹⁶⁾	89°/30 mm Hg $n_D^{20} = 1,4959$				147—150°	61—62° ¹⁰⁾	57—61°
1,1,3,3-Czterochloro- aceton	179—181° ¹⁷⁾	74—77°/12 mm Hg $n_D^{20} = 1,5002$			81—82° ⁶⁾	olej	48—49° ¹⁵⁾	41—43,5°
1-Chloro-3-bromo- aceton	177° ¹⁸⁾	66—75°/7,5 m Hg				122—132°		
1,1-Dwuchloro- 3-bromoaceton	92—93°/25 mm Hg ¹¹⁾	90—92,5°/23 mm Hg				128,5—131°	53—55° ¹⁾	54—57,5°

nienia ich mieszanin. W tablicy 1 zestawione są dane fizyczne niektórych chlorowcopochodnych acetonu, wystarczające do ich identyfikacji.

Uzyskany materiał doświadczalny pozwolił nam na rozstrzygnięcie zagadnienia, czy w produktach chlorowania acetonu występuje 1,1,3-trójchloroaceton. Głównym produktem chlorowania acetonu (2 mole chloru na 1 mol acetonu) jest 1,1-dwuchloroaceton wrzący w 120° . 1,1,3-Trójchloroaceton należy szukać we frakcji wrzącej w 170° . Według danych z literatury głównym składnikiem tej frakcji jest symetryczny dwuchloroaceton^{4,5)}. Bischoff i Krämer³⁾ doszli jednak do wniosku, że zawiera ona trójchloroaceton. Cloez²⁾ poddając dyskusji wyniki doświadczeń swoich poprzedników uznał tę frakcję za mieszaninę obu izomerów trójchloroacetonu. Blaise²²⁾ w r. 1912 po stwierdzeniu, że 1,1,1-trójchloroaceton otrzymany w jednoznacznej syntezie wrze w 134° , wyraził pogląd, że produktem chlorowania acetonu wrzącym w 170° jest 1,1,3-trójchloroaceton. W nowszych czasach Favrel identyfikując chloropochodne acetonu przez sprzęganie ich z chlorkiem benzenodwuazoniowym ustalił, że produkt wrzący w 170° jest mieszaniną symetrycznego dwuchloroacetonu i 1,1,3-trójchloroacetonu w bliżej nieokreślonym stosunku.

Wobec niezgodności danych z literatury, a zwłaszcza na skutek budzących zastrzeżenia danych Favrela zanalizowałyśmy frakcje otrzymane z chlorowania acetonu wrzące w $171-172,5^{\circ}$ i w $82-84^{\circ}/27$ mm Hg. Stwierdziłyśmy z całą pewnością, że zawierają one istotnie niewielkie ilości 1,1,3-trójchloroacetonu obok symetrycznego dwuchloroacetonu wrzącego w 172° . Otrzymywanie zatem trójchloroacetonu musiałoby być związane z rozdzielaniem tych związków. Próby rozdzielenia ich za pomocą reakcji z wodorosiarczynem sodu zawiodły. Wprawdzie 1,3-dwuchloroaceton daje produkt przyłączania z wodorosiarczynem sodu w przeciwieństwie do 1,1,3-trójchloroacetonu, lecz z mieszaniny wzorcowej obydwu tych związków zregenerowałyśmy trójchloroaceton zaledwie w 40%. Rozdzielanie tej mieszaniny wydawało się zatem bezprzedmiotowe.

Uznałyśmy za bardziej celowe otrzymywanie 1,1,3-trójchloroacetonu przez dalsze chlorowanie 1,1-dwuchloroacetonu z tym założeniem, że przy użyciu mniejszej od stechiometrycznej ilości chloru uniknie się trudnych do oddzielenia czterochloropochodnych acetonu.

Próby chlorowania 1,1-dwuchloroacetonu w temperaturze wrzenia zawiodły, dopiero z dodatkiem kwasu octowego reakcja zachodziła w sposób widoczny. Wykonałyśmy więc szereg prób chlorowania 1,1-dwuchloroacetonu w obecności stężonego kwasu octowego (1,25 mola kwasu octowego na 1 mol dwuchloroacetonu). Największą trudność stanowiło

dobranie takich warunków reakcji, w których powstawałyby 1,1,3-trójchloroaceton bez domieszki obydwóch izomerów czterochloroacetonu. Z powodu podobieństwa temperatur wrzenia i innych własności tych trzech związków rozdzielanie takiej mieszaniny byłoby niezmiernie trudne, a może nawet niemożliwe. Należało zatem prowadzić reakcję w temperaturze możliwie najniższej, w której chlor reagowałby całkowicie, oraz zastosować niedomiar chloru (w stosunku do ilości stechiometrycznej). Jak się okazało granice dopuszczalnej ilości chloru są bardzo wąskie. Zwyczajny preparatywny sposób określania ilości wprowadzanego chloru z przyrostu masy mieszaniny reakcyjnej okazał się zawodny, gdyż ten sam przyrost masy prowadził do produktów o różnym stopniu czystości.

Chcąc w sposób ścisły ustalić warunki otrzymywania 1,1,3-trójchloroacetonu wykonałyśmy serię doświadczeń opartą na pomiarach szybkości przepływu chloru. Pozwoliło to na uchwycenie systematycznej zależności pomiędzy ilością wprowadzonego chloru, a wydajnością i czystością produktu reakcji (sposób sprawdzania czystości produktu opisany jest dokładnie w części doświadczalnej).

Zadawalające wyniki otrzymałyśmy wprowadzając do 1,1-dwuchloroacetonu 67% stechiometrycznej ilości chloru w temp. 75—80° w ciągu trzech godzin. W tych warunkach powstaje wprawdzie tylko około 34% teoretycznej ilości 1,1,3-trójchloroacetonu, lecz niżej opisane próby sprawdzenia jego czystości wypadły pozytywnie, gdyż nie wykazały domieszki czterochloroacetonu. Powiększenie ilości chloru do 75% dało już produkt nieco zamieczyszczony.

Czułym sprawdzianem czystości 1,1,3-trójchloroacetonu jest, jak się okazało, jego przydatność do syntezy kwasu foliowego, tj. ilościowy i jakościowy wynik syntezy. Synteza ta przeprowadzona z otrzymanym przez nas 1,1,3-trójchloroacetonem dała wyniki pozytywne.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Chloroaceton

Chloroaceton otrzymano z chlorku acetylu i dwuazometanu*.

Semikarbazon chloroacetonu** otrzymano przez zmieszanie równocząsteczkowych ilości chloroacetonu, chlorowodoru semikarbazydu i octanu sodu w roztworze wodnym. Natychmiast wypadł obfity biały osad. Próbkę pozostawiono w lodzie

* Tą samą metodą otrzymał chloroaceton Van Atta ze współpracownikami⁹⁾.

** Semikarbazon chloro- i niesymetrycznego dwuchloroacetonu były opisane w literaturze, lecz dla pierwszego z nich podane były różne temperatury topnienia pokrywające się niekiedy z temperaturą topnienia semikarbazonu dwuchloroacetonu. Stąd wyłoniła się konieczność otrzymania ich ze związków wzorcowych.

w ciągu 45 minut (ogrzewanie daje produkt kondensacji semikarbazydu). Otrzymany semikarbazon topił się w 148—149° (z rozkładem). Podczas krystalizacji z wody semikarbazon ulegał rozkładowi.

1,1-Dwuchloroaceton (wzorcowy)

1,1-Dwuchloroaceton otrzymano przez rozpad ketonowy¹²⁾ produktu chlorowania acetylooctanu etylu²³⁾; t. wrz. 117—119,5°, $n_D^{20} = 1,4472$.

Semikarbazon 1,1-dwuchloroacetonu (wzorcowego). Do otrzymywania semikarbazonu wzorcowego 1,1-dwuchloroacetonu zastosowano identyczne warunki, jak do otrzymywania semikarbazonu chloroacetonu w tym celu, aby w następnych doświadczeniach móc na podstawie temperatury topnienia semikarbazonu rozstrzygnąć, czy dwuchloroaceton otrzymany przez chlorowanie acetonu jest zanieczyszczony chloroacetonem. Brano również stale pod uwagę wydajność semikarbazonu.

Otrzymany semikarbazon 1,1-dwuchloroacetonu topił się w temp. 161—162,5° (z rozkł.). Wydajność 69%.

1,3-Dwuchloroaceton

1,3-Dwuchloroaceton otrzymano przez utlenienie 1,3-dwuchlorohydryny gliceryny za pomocą dwuchromianu sodu¹³⁾. T. wrz. 172°, $n_D^{46} = 1,4711$.

Produkt przyłączenia wodorosiarczyny sodowej do 1,3-dwuchloroacetonu²⁴⁾ otrzymano z wydajnością 29,6% w przeliczeniu na $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ekstrat eterowy przesącza nie zawierał 1,3-dwuchloroacetonu.

Produkt sprzęgania 1,3-dwuchloroacetonu z chlorkiem benzenodwuzoniowym⁶⁾ topił się w temp. 156—159° zgodnie z danymi literatury.

1,1,1-Trójchloroaceton

1,1,1-Trójchloroaceton otrzymano przez utlenianie 1,1,1-trójchloropropanolu¹⁴⁾ otrzymanego z chlorału i CH_3MgJ ²⁵⁾. T. wrz. 134—136°, $n_D^{20} = 1,4624$.

1,1,3-Trójchloroaceton (wzorcowy) (z chlorku dwuchloroacetylu i dwuazometanu*)

Chlorek dwuchloroacetylu o temp. wrzenia 104—107° otrzymano z kwasu dwuchlorooctowego i trójchlorku fosforu²⁷⁾.

Do 1500 ml eterowego roztworu dwuazometanu, zawierającego 0,75—0,9 mola CH_2N_2 w temperaturze 5—20° wkroplono 44,2 g (0,3 mola) chlorku dwuchloroacetylu. Roztwór pozostawiono na okres 24 godzin w temperaturze pokojowej. Po oddestylowaniu eteru surowy dwuazodwuchloroaceton rozkładano kwasem solnym, wkraplając podczas chłodzenia 40 ml kwasu solnego. Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano wodą. Pozostało nieco nierozpuszczonego w wodzie oleju. Roztwór wodny hydratu trójchloroacetonu przemyto eterem naftowym, a następnie poddano wielokrotnej wyczerpującej ekstrakcji eterem. Przez wstrząsanie roztworu eterowego z wodorowęglanem sodu usunięto resztki chlorowodoru. Z otrzymanego po odpędzeniu

* Ten sam sposób otrzymywania 1,1,3-trójchloroacetonu opisany jest w dysertacji R u t z'a²⁶⁾, stanowiącej źródło niedostępne.

eteru hydratu trójchloroacetonu usuwano wodę przez destylację z benzenem. Pozostałość po odpędzeniu benzenu poddano dwukrotnej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 23,6 g produktu wrzącego w temperaturze 70,5—71,5°/17 mm Hg, co stanowi 49,1% wydajności teoretycznej.

Hydrat 1,1,3-trójchloroacetonu (wzorcowego). Do 1 g 1,1,3-trójchloroacetonu wzorcowego dodano 1 g wody i mieszaninę wstrząsano aż powstał klarowny roztwór. Z roztworu tego po oziębieniu wykrystalizował hydrat trójchloroacetonu, który po odsączeniu odcisnięto na bibule. Po paru dniach schnięcia na powietrzu hydrat (w ilości 0,7 g) topił się w temperaturze 45—47°.

T. t. mieszanin hydratu 1,1,3-trójchloroacetonu:

z hydratem 1,1,1,3-czterochloroacetonu	40—44°
z hydratem 1,1,3,3-czterochloroacetonu	30—41°
z hydratem 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu	46—50°

Współczynnik załamania światła oznaczono dla trójchloroacetonu otrzymanego przez odwodnienie hydratu* nad $P_2O_5 - n_D^{20} = 1,4917$.

Produkt sprzęgania 1,1,3-trójchloroacetonu (wzorcowego) z chlorkiem benzenodwuazoniowym. Wymieniona pochodna trójchloroacetonu w późniejszych doświadczeniach służyła nie tylko do stwierdzenia identyczności, lecz również w pewnym stopniu do określenia czystości trójchloroacetonu otrzymanego z chlorowania. Ponieważ temperatura topnienia pochodnej jest związana ze sposobem oczyszczania (ilością alkoholu użytego do rozpuszczania i wody użytej do wytrącania) opracowano bardzo dokładne warunki oczyszczania i zachowywano je ściśle w doświadczeniach późniejszych.

Do roztworu chlorku benzenodwuazoniowego sporządzonego z 0,005 mola aniliny i zobojętnionego octanem sodu dodano 0,80 g (0,005 mola) trójchloroacetonu i pozostawiono w lodówce na okres 16—24 godzin. Osad odsączono natychmiast, rozpuszczono w 6 ml alkoholu i wstrząsano 15 minut z węglem. Z roztworu alkoholowego wytrącono produkt sześcioma ml wody. Wykrystalizował osad, który odsączono po 20 minutach stania w lodzie. Osad oczyszczono jeszcze przez dwukrotne wytrącanie wodą z alkoholem, używając do rozpuszczenia 3—4 ml alkoholu, do wytrącenia 3—4 ml wody. Otrzymano 0,1 g żółtego produktu topiącego się w 128—131,5°. Po czwartym wytrączeniu z alkoholu produkt topił się 129—131°.

Analiza:

Dla wzoru $C_9H_7ON_2Cl_3$ — Obliczono: 40,06% Cl;
otrzymano: 40,03% Cl.

Temperatury topnienia mieszaniny produktów sprzęgania z chlorkiem benzenodwuazoniowym:

1,1,3-trójchloroacetonu i 1,3-dwuchloroacetonu	112—138°
1,1,3-trójchloroacetonu i 1,1,1,3-czterochloroacetonu	108—119°
1,1,3-trójchloroacetonu i 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu	128—130°

1,1,1,3-Czterochloroaceton

1,1,1,3-Czterochloroaceton otrzymano z chlorku trójchloroacetylu i dwuazometanu metodą Gränachera i Geigera¹⁰⁾. T. wrz. 89°/30 mm Hg, $n_D^{20} = 1,4959$.

* 1,1,3-trójchloroaceton oczyszczany przez destylację wykazywał w niewielkim stopniu reakcję kwaśną na papierek kongo. Dopiero przez przeprowadzenie związku tego w hydrat można było usunąć całkowicie ślady chlorowodoru.

Chlorek trójchloroacetylu otrzymano z kwasu trójchlorooctowego i trójchlorku fosforu²⁸⁾.

Hydrat 1,1,1,3-czterochloroacetonu t. t. 57—61°.

Produkt sprzężenia 1,1,1,3-czterochloroacetonu z chlorkiem benzenodwuazoniowym t. t. 147—150°.

1,1,3,3-Czterochloroaceton

1,1,3,3-Czterochloroaceton otrzymano przez chlorowanie floroglicyny metodą Zincke'a i Kegela¹⁵⁾. T. wrz. 74—77°/12 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5002$.

Hydrat 1,1,3,3-czterochloroacetonu t. t. 41—43,5°.

Reakcja 1,1,3,3-czterochloroacetonu z chlorkiem benzenodwuazoniowym* przeprowadzona dwukrotnie w warunkach standartowych dała niekrystalizujący olej nie nadający się do identyfikacji.

Produkt sprzężenia chlorku benzenodwuazoniowego z mieszaniną: 0,72 g (0,004 mola) 1,1,3-trójchloroacetonu, 0,06 g (0,0003 mola) symetrycznego i 0,04 g (0,0002 mola) niesymetrycznego czterochloroacetonu otrzymano w warunkach analogicznych jak pochodną 1,1,3-trójchloroacetonu. Używano ściśle tych samych ilości alkoholu i wody jak przy oczyszczaniu trójchloroacetonu wzorcowego. Po trzecim wytrąceniu otrzymano produkt o t. t. 124,5—129,5°, po czwartym wytrąceniu — o t. t. 127,5—131°.

1-Chloro-3-bromoaceton

(z bromku chloroacetylu i dwuazometanu**)

Bromek chloroacetylu o temp. wrzenia 126—128° otrzymano metodą podaną w literaturze³⁰⁾.

Dwuazochloroaceton otrzymano z bromku chloroacetylu w warunkach analogicznych jak poprzednio opisane dwuazoketony z tą różnicą, że dwuazochloroaceton wyodrębniono przez destylację. Z 39,4 g (0,25 mola) bromku chloroacetylu otrzymano 18 g produktu o t. wrz. 83°/18—23 mm Hg.

Do 18 g dwuazochloroacetonu wkraplano 26,5 g 48%owego roztworu bromowodoru. Reakcja przebiegała gwałtownie. Po ekstrakcji eterem i destylacji otrzymano 15 g chlorobromoacetonu, t. wrz. 66—75°/7,5 mm Hg, wydajność 34,9%. Produkt po oziębieniu krystalizował całkowicie.

Produkt sprzężenia 1-chloro-3-bromoacetonu z chlorkiem benzenodwuazoniowym t. t. 122—132°***.

* Wg Favrel'a zmieszanie równocząsteczkowych ilości chlorku benzenodwuazoniowego i 1,1,3,3-czterochloroacetonu daje po 48 godz. związek krystaliczny o t. t. 81—82°.

** W literaturze²⁹⁾ opisane jest otrzymywanie dwuazochloroacetonu z chlorku chloroacetylu i dwuazometanu. Produktem reakcji była mieszanina dwuazochloroacetonu i 1,3-dwuchloroacetonu, której nie udało się rozdzielić przez destylację. Użycie do opisanej wyżej syntezy bromku chloroacetylu zamiast chlorku chloroacetylu zabezpiecza przed otrzymaniem w ostatecznym wyniku mieszaniny chlorobromoacetonu z 1,3-dwuchloroacetonem.

*** Przepuszczalnie reakcja sprzężenia 1-chloro-3-bromoacetonu prowadzi do mieszaniny.

1,1-Dwuchloro-3-bromoaceton (wzorcowy) (z bromku dwuchloroacetylu i dwuazometanu *)

Bromek dwuchloroacetylu wrzący 126,5—128,5° otrzymano analogicznie do bromku chloroacetylu³⁰⁾.

1,1-dwuchloro-3-bromoaceton otrzymano z bromku dwuchloroacetylu w sposób analogiczny jak poprzednio opisane chlorowcokefony z odpowiednich chlorków kwasowych i dwuazometanu. Surowy dwuazodwuchloroaceton rozkładano 48%-owym roztworem bromowodoru. Z 27,4 g (0,143 mola) bromku dwuchloroacetylu otrzymano 12,2 g 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu, t. wrz. 90—92,5°/23 mm Hg, wydajność 41,1%. Produkt po oziębieniu zakrzystalizował.

Hydrat 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu (wzorcowego) po przekrzystalizowaniu z eteru naftowego topił się w temperaturze 54—57°.

Produkt sprzęgania 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu (wzorcowego) z chlorkiem benzenodwuazoniowym po dwukrotnym rozpuszczeniu w alkoholu i wytrąceniu wodą topił się w temp. 128,5—130°.

1,1-Dwuchloroaceton (przez chlorowanie acetonu ²⁾)

Do 116 g (0,2 mola) acetonu wprowadzano suchy chlor w temp. 10—15° w ciągu 10 godzin. Gdy chlor już nie reagował, ciecz zzieleniała, przyrost masy wynosił 148 g (obliczony: 138 g). Roztwór był klarowny. Ciecz przemywano nasyconym roztworem NaHCO₃ do zaniku reakcji kwaśnej na kongo, osuszono siarczanem sodowym, a następnie poddano destylacji na kolumnie Widmera, zbierając frakcje wrzące w temperaturach do 117°, 117—123°, 123—145°. Każdą z tych frakcji destylowano ponownie na kolumnie Widmera. Otrzymano 110 g produktu wrzącego w temp. 118—120°, $n_D^{20} = 1,4478$, wydajność 43,3%.

Semikarbazon sporządzony z tej frakcji w warunkach opisanych dla semikarbazonu wzorcowego 1,1-dwuchloroacetonu topił się w temperaturze 161,5—162°, wydajność 69%.

Oprócz frakcji wymienionych wyodrębniono cały szereg frakcji wyżej wrzących, które poddawano kilkakrotnej rektyfikacji. Frakcję wrzącą w temperaturze 171—172,5° i w temperaturze 82—84°/27 mm Hg badano na obecność 1,1,3-trójchloroacetonu.

1,1-Dwuchloro-3-bromoaceton (z niesymetrycznego dwuchloroacetonu)

1,1-dwuchloro-3-bromoaceton otrzymano z niesymetrycznego dwuchloroacetonu w sposób podany w literaturze¹¹⁾. T. wrz. 81—83,5°/16 mm Hg, wydajność 60,6%.

Produkt sprzęgania 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu (z bromowania 1,1-dwuchloroacetonu). Pochodną tę wykonano w warunkach takich, jak podano dla 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu wzorcowego. Po 24 godz. stania w lodówce wytrącił się olej, który po zwykłym oczyszczaniu dał bardzo niewielkie ilości osadu o t. t. 127—129°.

Hydrat 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu (z bromowania) t. t. 50—52°.

* King i Spensley¹¹⁾ otrzymali 1,1-dwuchloro-3-bromoaceton przez rozkład dwuazodwuchloroacetonu suchym bromowodorem. Otrzymali w ten sposób produkt wrzący w temp. 90—100°/25 mm Hg z wydajnością 23%.

Stwierdzenie obecności 1,1,3-trójchloroacetonu w produktach chlorowania acetonu

W celu wyodrębnienia 1,1,3-trójchloroacetonu z produktów chlorowania acetonu badano frakcje* o t. wrz. 171—172,5° i 82—84°/27 mm Hg.

Każdą z tych frakcji rozdzielano na część rozpuszczalną i nierozpuszczalną w wodzie. Do roztworu wodnego powinien przy tym przejść 1,1,3-trójchloroaceton i ewentualnie obydwa izomery czterochloroacetonu. Do dalszej przeróbki brano tylko część rozpuszczalną w wodzie. W oleju nierozpuszczalnym w wodzie powinny pozostać takie chloropochodne, które nie mają zdolności do tworzenia hydratów.

20 g destylatu o t. wrz. 171—172,5° wyekstrahowano 100 ml wody, przy czym pozostało 5 g oleju nierozpuszczalnego w wodzie. Roztwór wodny przemyto eterem naftowym i poddano wyczerpującej ekstrakcji eterem. Po odpędzeniu eteru otrzymano 18,2 g oleju, z którego po oziębieniu wykryształizowało nieco osadu (prawdopodobnie hydratu). Osad ten po odsączeniu rozpyływał się na powietrzu, więc połączono go z przesączem.

0,9 g oleju sprzęgano z chlorkiem benzenodwuazoniowym sporządzonym z 0,005 mola aniliny. Otrzymano osad rozdzielono na dwie frakcje przez gotowanie z eterem naftowym**. Osad nierozpuszczalny w eterze naftowym topił się w temperaturze 143—150°, osad rozpuszczalny, otrzymany po odpędzeniu eteru naftowego, topił się w temperaturze 108—119°.

Osad o t. t. 108—119° rozdzielono z kolei na dwie frakcje przez rozpuszczanie na zimno w alkoholu. Część nierozpuszczalna w alkoholu topiła się w temperaturze 145—152°. Osad rozpuszczalny w alkoholu i wytrącony z alkoholu wodą topił się w temperaturze 111—117°, a po dwukrotnym rozpuszczeniu w alkoholu i wytrąceniu wodą topił się w temperaturze 113—122°.

Na podstawie temperatury topnienia produktu sprzęgania można sądzić, że badana frakcja zawiera niewielkie ilości 1,1,3-trójchloroacetonu (obok 1,3-dwuchloroacetonu).

15 g frakcji 82—84/27 mm Hg wyekstrahowano 75 ml wody; pozostało 5 g nierozpuszczalnego w wodzie oleju. Roztwór wodny po przemyciu eterem naftowym poddano ekstrakcji eterem. Z oleju otrzymanego po odpędzeniu eteru wykryształizował osad (prawdopodobnie hydratu), który topił się w temperaturze 44—48°. Otrzymano 1 g osadu i 4,2 g nie krystalizującego oleju.

0,07 g osadu o t. t. 44—48° sprzęgano z chlorkiem benzenodwuazoniowym sporządzonym z 0,004 mola aniliny. Surowy produkt oczyszczano przez rozpuszczanie w alkoholu i wytrącanie wodą. Otrzymano osad o t. t. 128—130°. Mieszanina otrzymanego produktu z produktem sprzęgania 1,1,3-trójchloroacetonu wzorcowego topiła się w temperaturze 128—130°. Temperatura topnienia wyodrębnionego krystalicznego hydratu jak również t. t. produktu sprzęgania z chlorkiem benzenodwuazoniowym dowodzą, że frakcja zawiera 1,1,3-trójchloroaceton.

* Frakcje te otrzymano przez chlorowanie acetonu.

** Favrel⁶⁾ w ten sposób oddzielił ilościowo nierozpuszczalny w eterze naftowym produkt sprzęgania 1,3-dwuchloroacetonu od rozpuszczalnego w eterze naftowym domniemanego produktu sprzęgania 1,1,3-trójchloroacetonu.

Chlorowanie 1,1-dwuchloroacetonu wobec stężonego kwasu octowego

Doświadczenie oparte na określeniu ilości wprowadzonego chloru na podstawie szybkości przepływu.

1) Chlorowanie 0,2 mola 1,1-dwuchloroacetonu

Wykonano trzy próby chlorowania używając do reakcji po 0,2 mola niesymetrycznego dwuchloroacetonu (z których 2 próby wykonane były w warunkach identycznych). Do 25,4 g (0,2 mola) 1,1-dwuchloroacetonu dodawano 15 g (0,25 mola) stężonego kwasu octowego i w ciągu 3 godzin wprowadzano chlor przy różnych szybkościach przepływu. W ciągu pierwszych 15 min. utrzymywano temperaturę 90°, potem 75—80°. Wprowadzony chlor reagował całkowicie (mieszanina reakcyjna była zupełnie bezbarwna). Mieszaninę poreakcyjną destylowano z deflegmatorem Vigreux, zbierając frakcję do 125°. Pozostałość destylowano dwukrotnie pod zmniejszonym ciśnieniem.

2) Chlorowanie 0,4 mola 1,1-dwuchloroacetonu

Do 50,8 g (0,4 mola) 1,1-dwuchloroacetonu dodano 30 g (0,5 mola) stężonego kwasu octowego i wprowadzano chlor z szybkością przepływu mniej więcej dwukrotnie większą niż w próbach z 0,2 mola dwuchloroacetonu w ciągu 3 godzin 20 minut. Wyniki podano w tablicy 2.

1,1,3-Trójchloroaceton otrzymany w próbach 2, 3 i 4 należy na podstawie temperatury topnienia pochodnych uznać za czysty (o tyle, o ile można to stwierdzić na podstawie pochodnej*).

Krystaliczne hydraty 1,1,3-trójchloroacetonu otrzymanego przez chlorowanie 1,1-dwuchloroacetonu

Z 1,1,3-trójchloroacetonu otrzymanego z próby 1, 2, 3 i 4-ej sporządzono hydraty.

Do 1 g wody dodano 1 g 1,1,3-trójchloroacetonu i wstrząsano aż do momentu uzyskania klarownego roztworu. Po oziębieniu wykrystalizował osad, który odsączono, odciśnięto na bibule i suszono na powietrzu w ciągu kilku dni.

Otrzymano:

z 1,1,3-trójchloroacetonu z próby	1 — 0,5 g hydratu o t. t.	43—46,5°
„ „ „ „	2 — 0,4 g „ „ „	45—47°
„ „ „ „	3 — 0,55 g „ „ „	44—46°
„ „ „ „	4 — 0,5 g „ „ „	45—47°.

Współczynnik załamania światła oznaczono z 1,1,3-trójchloroacetonu (z próby 4), otrzymanego przez odwodnienie hydratu nad P_2O_5 ; $n_D^{20} = 1,4914$.

Produkt sprzęgania 1,1,3-trójchloroacetonu z próby 4 z chlorkiem benzenodwuazoniowym:

Analiza:

Dla wzoru $C_9H_7ON_2Cl_3$ — Obliczono: 40,06% Cl;
otrzymano: 39,97% Cl.

* Stosunkowo niewielka różnica rozpiętości temperatury topnienia pochodnej po trzech wytrącaniach, otrzymanej z 1,1,3-trójchloroacetonu wzorcowego (3,5°) i otrzymanej z mieszaniny o podanym w tablicy składzie (5°), nasuwa przypuszczenie, że niewielkie zanieczyszczenia trójchloroacetonu mogą pozostać bez wpływu na t. t. pochodnej. Doświadczenia nad otrzymywaniem zupełnie czystego 1,1,3-trójchloroacetonu są w toku.

Tablica 2

Lp.	Ilość użytego 1,1-dwuchloroacetonu		Szybkość przepływu chloru ml/min.	Czas chlorowania godz.	Ilość wprowadzonego chloru mol	% wprowadzonego chloru w stosunku do ilości stechiometr. chloru	Przyrost masy miesz. reakcyjnej g	Ilość destylatu 112°—125° g	Ilość 1,1,3-trójkloroacetonu		Temp. wrzenia 1,1,3-trójkloroacetonu po II dest. °/mm Hg	Wyd. po II dest. % teor.	T. t. produktu sprzęgania z chlorkiem benzenodwuzazoniowym	
	g	mol							po I dest. g	po II dest. g			po 3 wytrąceniach	po 4 wytrąceniach
1	25,4	0,2	18,8	3	0,150	75	4,8	26,8	12,8	11,2	69—71/16	34,6	124—128°	128,5—132°
2	25,4	0,2	17,0	3	0,135	67	4,2	26,9	11,8	9,9	76—78/23	30,6	127—130,5°	129,5—131,5°
3	25,4	0,2	17,0	3	0,135	67	4,5	27,1	11,8	10,2	69—71/16	31,5	128,5—131,5°	129,5—131,5°
4	50,8	0,4	28,8	3 $\frac{1}{3}$	0,255	64	9,6	57,2	24,7	22,2	67—68/14	34,3	129—132°	
Temperatura topnienia pochodnej 1,1,3-trójkloroacetonu													128—131,5°	129—131°
Temperatura topnienia pochodnej mieszaniny: 88% 1,1,3-trójkloroacetonu, 7% 1,1,3,3-czterochloroacetonu i 5% 1,1,1,3-czterochloroacetonu													124,5—129,5°	127,5—131°

STRESZCZENIE

Stwierdzono, że opisanej w literaturze przez Cloeza²⁾ metody otrzymywania 1,1,3-trójkloroacetonu przez bromowanie 1,1-dwuchloroacetonu i wymianę bromu na chlor nie można uznać za realny sposób otrzymywania tego związku.

W celu poznania własności i identyfikacji składników mieszaniny chloropochodnych acetonu, powstających podczas chlorowania acetonu, otrzymano w stanie czystym szereg takich pochodnych za pomocą jednoznacznych syntez.

Otrzymano również w sposób jednoznaczny pewne chlorobromopochodne acetonu w celu porównania ich własności z własnościami podanymi przez innych autorów i wyjaśnienia pewnych sprzeczności.

Posługując się ogólną metodą Arndta i Eisterta^{7, 8)} otrzymano z odpowiednich chlorków kwasowych i dwuazometanu (poprzez dwuazoketony) następujące chlorowcopochodne acetonu: chloroaceton, 1,1,3-trójkloroaceton, 1,1,1,3-czterochloroaceton, 1-chloro-3-bromoaceton i 1,1-dwuchloro-3-bromoaceton. 1,3-dwuchloroaceton otrzymano przez utlenianie 1,3-dwuchlorohydryny gliceryny, 1,1-dwuchloroaceton — przez rozpad ketonowy 1,1-dwuchloroacetylooctanu etylu, 1,1,3,3-czterochloroaceton — przez chlorowanie floroglicyny.

Dla wszystkich wymienionych chlorowcopochodnych acetonu opracowano lub sprawdzono sposoby identyfikacji przez otrzymanie ich krystalicznych pochodnych.

Stwierdzono, że do identyfikacji chloroacetonu i 1,1-dwuchloroacetonu mogą służyć ich semikarbazony.

Do identyfikacji 1,3-dwuchloroacetonu, 1,1,3-trójkloroacetonu, 1,1,1,3-czterochloroacetonu i 1,1-dwuchloro-3-bromoacetonu zastosowano metodę opisaną przez Favrela⁶⁾, opartą na otrzymywaniu produktów sprzęgania z chlorkiem benzenodwuazoniowym. Skorygowano przy tym niektóre dane Favrela, w szczególności w przypadku pochodnej 1,1,3-trójkloroacetonu (t. t. produktu sprzęgania z chlorkiem benzenodwuazoniowym wynosi 129—131°, a nie 115—116° jak podaje Favrel).

Posługując się opracowanymi sposobami identyfikacji stwierdzono obecność niewielkiej ilości 1,1,3-trójkloroacetonu w produktach chlorowania acetonu.

Przeszkodą w wyodrębnieniu 1,1,3-trójkloroacetonu z produktów chlorowania acetonu jest jednoczesne powstawanie obu izomerów czterochloroacetonu o bardzo zbliżonej temperaturze wrzenia.

Dobrano takie warunki chlorowania 1,1-dwuchloroacetonu (w obecności kwasu octowego), w których z wydajnością 30—34% powstaje 1,1,3-trójkloroaceton praktycznie nie zawierający domieszek obu izomerów czterochloroacetonu.

Stwierdzono, że określanie stopnia chlorowania dwuchloroacetonu na zasadzie przyrostu masy mieszaniny reakcyjnej jest zawodne, należy więc oprzeć się na pomiarach szybkości przepływu chloru w czasie reakcji.

Ustalono z dużym przybliżeniem sposób określania stopnia czystości 1,1,3-trójkloroacetonu otrzymanego przez chlorowanie 1,1-dwuchloroacetonu w opisanych warunkach reakcji.

Otrzymano 1.XII.1954.

LITERATURA CYTOWANA

1. Shojiro Uyeo, Satoshi Mizukami, Tokuo Kubota, Shuzo Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5339 (1950).
2. Cloez, *Ann. chim. phys.*, **9**, 145 (1886).
3. Bischoff C., *Ber.*, **8**, 1329 (1875); Krämer G., *Ber.*, **7**, 257 (1874).
4. Pozner Th., Rhode K., *Ber.*, **42**, 3233 (1909).
5. Barbaglia G. A., *Ber.*, **7**, 467 (1874).
6. Favrel G., *Bull. soc. chim. France*, [5], **1**, 981 (1934).
7. Eistert B., *Angew. Chem.*, **54**, 125 (1941).
8. Organic Reactions, I, 38 (1949).
9. Van Atta R. E., Zook H. D., Elving P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1185 (1954).
10. Gränacher Ch., Usteri E., Geiger M., *Helv. Chim. Acta.*, **32**, 703 (1949).
11. King F. E., Spensley P. C., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2151.
12. Meyer V., Janny A., *Ber.*, **15**, 1165 (1882).
13. Org. Syntheses Coll. Vol. I, 211 (1946).
14. Arndt, Amende, Ender, *Monatsh.*, **59**, 202 (1932).
15. Zincke Th., Kegel O. *Ber.*, **22**, 1478 (1889).
16. Brochet, *Bull. soc. chim. France*, [3] **13**, 117 (1895).
17. Levy S., Jedlicka K., *Ber.* **21**, 318 (1888).
18. Theegarten A., *Ber.*, **6**, 1276 (1873).
19. Waters W. A., *J. Chem. Soc.*, **1937**, 2012.
20. Knöpfer, *Monatsh.*, **32**, 765 (1911).
21. Blaise E., *Bull. soc. chim. France*, [4] **15**, 734 (1914).
22. Blaise E., *Compt. rend.*, **155**, 1252 (1912).
23. Conrad M., *Ann.*, **186**, 232 (1877).
24. Hoermann J., *Ber.*, **13**, 1706 (1880).
25. Victoria E., *Rec. trav. chim.*, **24**, 265 (1905).
26. Rutz, Diss. Breslau (1933).
27. Otto R., Beckurts H., *Ber.*, **14**, 1618 (1881).
28. Delacre M. *Chem. Zentr.*, **1902**, I, 1197.
29. Arndt F., Amende J., *Ber.* **61**, 1124 (1928).
30. Wilde P., *Ann.*, **132**, 174 (1864).

CHLORINATION OF ACETONE. PREPARATION OF 1,1,3-TRICHLOROACETONE

by W. POLACZKOWA and Z. BAŃKOWSKA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa

The method of preparation of 1,1,3-trichloroacetone by bromination of 1,1-dichloroacetone followed by substitution of bromine by chlorine according to Cloez²⁾ cannot be considered as a practical one.

For identifying the chloroderivatives formed by chlorination of acetone, a number of these was prepared in the pure state by unequivocal syntheses. Some mixed chlorobromoderivatives of acetone were also prepared by unambiguous ways in order to check the literature data.

Chloro-, 1,1,3-trichloro-, 1,1,1,3-tetrachloro-, 1-chloro-3-bromo- and 1,1-dichloro-3-bromoacetone were prepared by Arndt-Eistert's method (via diazoketones). 1,3-Dichloroacetone was obtained by oxidation of 1,3-dichloro-2-propanol, 1,1-dichloroacetone — by ketonic splitting of α,α -dichloroacetoacetic ester, and 1,1,3,3-tetrachloroacetone by chlorination of phloroglucinol.

All named halogenoderivatives of acetone were characterised by suitable crystalline derivatives. For this many known methods were tested and new ones developed.

The applicability of semicarbazones of chloro- and 1,1-dichloroacetone for this purpose was confirmed. For identification of 1,1,3-trichloro-, 1,1,1,3-tetrachloro- and 1,1-dichloro-3-bromoacetone the method of coupling with benzenediazonium chloride was used. The phenylazoderivative of 1,1,3-trichloroacetone melts at 129—131° (instead of 115—116° reported by Favrel⁶).

By these reliable methods the presence of 1,1,3-trichloroacetone in the acetone chlorination products was stated, the main obstacle for its isolation being the presence of two isomeric tetrachloroacetones and of 1,3-dichloroacetone with near boiling points.

The method of preparation of 1,1,3-trichloroacetone (yield 30—34%, free from tetrachloroderivatives) from 1,1-dichloroacetone (chlorination in acetic acid) was worked out.

In chlorination of 1,1-dichloroacetone to 1,1,3-trichloroacetone the only reliable amount of chlorine is that indicated by flowmeter measurement and not by increase in mass of the reaction mixture.

The method of purity determination of 1,1,3-trichloroacetone, prepared in given reaction conditions, was developed.