

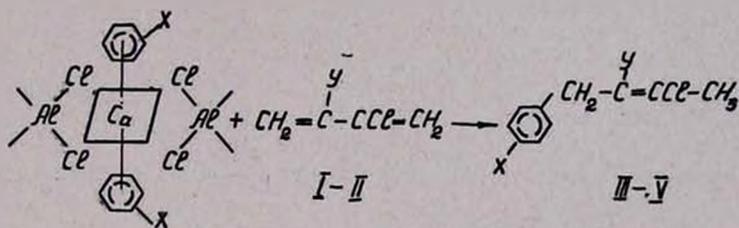
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.953+547.314.188+665.666.24

ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ГАЛОИД-ДИЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ бис-АРЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОВАЛЬТА

бис-Ареновые комплексы кобальта типа $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, так называемые «безалкильные» катализаторы Циглера-Натта, катализируют стереоспецифическую полимеризацию бутадиена в *транс*-1,4-полибутадиен [1].

При попытке полимеризовать хлоропрен и 2,3-дихлорбутадиен в присутствии упомянутого катализатора, неожиданно, вместо полимера с хорошими выходами были получены продукты конденсации хлордиенов с ароматическим компонентом, координированным на центральном атоме.



I. $Y = \text{H}$; II. $Y = \text{Cl}$; III. $X = Y = \text{H}$; IV. $X = \text{H}, Y = \text{Cl}$;
 V. $X = n\text{-CH}_3, Y = \text{H}$; VI. $X = n\text{-CH}_3, Y = \text{Cl}$.

Литературные данные по конденсации хлоропрена с бензолом по реакции Фриделя-Крафтса противоречивы. По данным Петрова и соавторов [2] выход 3-хлор-1-фенил-2-бутена в присутствии AlCl_3 составляет 50%. Ивамото [3] отмечает, что в этих условиях хлоропрен легко полимеризуется. То же самое происходит при замене AlCl_3 этилалюминийдихлоридом. Только в присутствии диэтилалюминийхлорида удается получить продукт конденсации с выходом 11—12%. Несмотря на внешнее сходство, описанный процесс отличается от реакции Фриделя-Крафтса.

Структурные исследования бис-ареновых комплексов переходных металлов типа $\text{M}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (в том числе и комплекса кобальта) [4] показывают, что они имеют сэндвич-структуру, в которой вокруг центрального атома координированы две ареновые группы в виде

π - комплексов. Специфическая координация и активация ароматического компонента обуславливают высокую избирательность и высокий выход продуктов реакции.

Раствор бис-аренового комплекса готовился из 0,26 г б/в CoCl_2 и 1,1 г AlCl_3 в 100 мл бензола (толуола) [1,6]. К гомогенному раствору катализатора прикапывалось 0,2 моля 2-хлор-1,3-бутадиена (I) или 2,3-дихлор-1,3-бутадиена (II), стабилизированные нитрозодифениламином. Температура самопроизвольно повышалась до 60—70° (30 мин.). По снижении температуры до комнатной производилась отгонка растворителя и фракционирование продуктов реакции (табл.). Все операции производились в инертной атмосфере.

Таблица

Растворитель	Хлор-диен	Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °C/3 мм	n_D^{20}	Литература
Бензол	I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$, транс	40	40—64	1,5325	[2, 3, 5]
"	II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (IV)	86	87—88	1,5480	[2]
Толуол	I	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (V)	64	80—81	1,5330	[2]
"	II	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (VI)	80	89—90	1,5450	[2]

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. C. Balas, H. E. Dela Mare, D. O. Schissler, J. Polymer Sci., A3, 2243 (1965).
2. А. А. Петров, В. О. Бабаян, Г. А. Худавердян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 3, 643 (1967).
3. M. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1721 (1967).
4. C. Allegra, G. T. Casagrande, A. Immizzi, L. Porri, L. Porri, G. Vitulli, J. Am. Chem. Soc., 92, 289 (1970).
5. В. И. Исагулянц, Н. Г. Мушегян, ДАН СССР, 56, 165, (1947).
6. E. O. Fischer, H. H. Linder, J. Organometal. Chem., 1, 307 (1964).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. ГЕГЕЛЯН,
Э. Л. САРКИСЯН,
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов
(Ереван)

Поступило 8 XII 1972