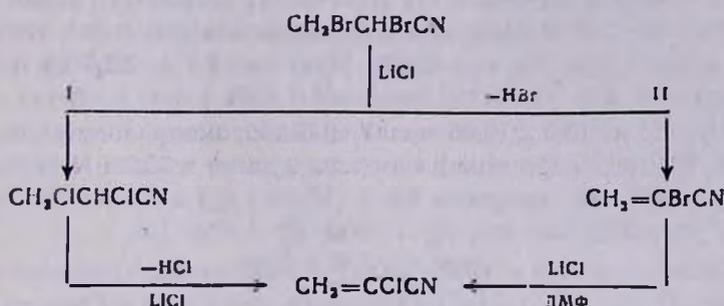


литий увеличивает выход продуктов галогенирования акрилонитрила, о чем свидетельствуют высокие выходы α -хлоракрилонитрила в системе диметилформамид—LiCl, CuCl₂.

Интересные результаты получены нами при изучении дегидрогалогенирующей активности галогенидов щелочных металлов в диметилформамиде и *N*-метилпирролидоне. При дегидрогалогенировании α,β -дибромпропионитрила хлористым литием вместо ожидаемого α -бром-акрилонитрила был получен α -хлоракрилонитрил. Для образования последнего возможны две следующие схемы:



В пользу второй схемы, на наш взгляд, свидетельствует легкое замещение брома на хлор в α -бром-акрилонитриле хлористым литием в диметилформамиде.

Установлено, что замещение галогена у двойной связи под действием хлористого лития характерно вообще для галоидпроизводных акрилонитрила. Так, оно гладко идет и в α,β -дибром-, β,β -дибром-, β -бром- β -иодакрилонитрилах. Показано также, что при замене диметилформамида на *N*-метилпирролидон выход продуктов замещения значительно увеличивается, а замена хлористого лития на хлористый калий полностью подавляет замещение.

Экспериментальная часть

α -Хлоракрилонитрил. а) К смеси 41 г (0,3 моля) дихлорида меди, 23 г (0,5 моля) хлористого лития и 60 мл сухого диметилформамида прибавлялось 5,3 г (0,1 моля) свежеперегнанного акрилонитрила. Смесь перемешивалась при 80—85° 4—5 час., затем температура доводилась до 140—150° и отгонялась смесь α -хлоракрилонитрила и диметилформамида. Отгон промывался водой и сушился над CaCl₂. Получено 5,2 г (60%) α -хлоракрилонитрила с т. кип. 82—85°/670 мм, n_D^{20} 1,4285 [1].

б) Смесь 12,4 г (0,1 моля) α,β -дихлорпропионитрила, 23 г (0,5 моля) хлористого лития и 60 мл диметилформамида при перемешивании нагревалась при 140—150°. α -Хлоракрилонитрил и диметилформамид отгонялись, к смеси добавлялось 30—40 мл воды, нижний слой отделялся и высушивался над хлористым кальцием. Перегонкой получено 5,9 г (67,4%) α -хлоракрилонитрила с т. кип. 82—85°/670 мм, n_D^{20} 1,4285 [1].

α-Бромакрилонитрил. а) Аналогично из 70 г (0,3 моля) дибромиды меди, 60 г (0,5 моля) бромистого калия, 60 мл диметилформамида и 5,3г (0,1 моля) акрилонитрила получено 8,1 г (65%) *α*-бромакрилонитрила с т. кип. 104—108°/670 мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 1,610 [2].

б) Аналогично из 21,3 г (0,1 моля) *α,β*-дибромпропионитрила, 60 г (0,5 моля) бромистого калия и 60 мл диметилформамида получают 9,3 г (70,4%) *α*-бромакрилонитрила с т. кип. 104—108°/670 мм, n_D^{20} 1,4752 [2].

Замещение брома и иода на хлор в иодбромпроизводных акрилонитрила хлористым литием. Смесь 30 мл *N*-метилпирролидона, 6,6 г (0,05 моля) *α*-бромакрилонитрила и 11г (0,25 моля) хлористого лития нагревалась при 140—150° 3 часа, затем подвергалась перегонке. Отгон промывался водой и сушился над CaCl₂. Получено 2,9 г (52,7%) *α*-хлоракрилонитрила с т. кип. 83—87°/670 мм, n_D^{20} 1,4298 [1].

Аналогично из 10,5 г (0,05 моля) *β,β*-дибромакрилонитрила, полученного по [3], 11 г (0,25 моля) хлористого лития и 25 мл *N*-метилпирролидона при 180—185° получено 3,6 г (57,3%) *α,β*-дихлоракрилонитрила с т. кип. 131—132°/670 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,4245 [3].

Аналогично из 10,5 г (0,05 моля) *β,β*-дибромакрилонитрила, полученного по [3], 11 г (0,25 моля) хлористого лития и 25 мл *N*-метилпирролидона при 180—185° получено 3,4 г (55,7%) *β,β*-дихлоракрилонитрила с т. кип. 131—136°/670 мм, n_D^{20} 1,4836 [4].

Аналогично из 12,3 г (0,05 моля) *β*-бром-*β*-иодакрилонитрила, полученного по [3], 11 г (0,25 моля) хлористого лития и 25 мл *N*-метилпирролидона при 180—185° получено 3,9 г (64,0%) *β,β*-дихлоракрилонитрила с т. кип. 130—135°/670 мм, n_D^{20} 1,4840 [4].

α, β-Дихлорпропионитрил. К смеси 41 г (0,3 моля) дихлорида меди и 60 мл сухого диметилформамида прибавлялось 5,3 г (0,1) моля овежене-реганного акрилонитрила и смесь перемешивалась при 80—85° 4—5 час, охлаждалась и разбавлялась водой, экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки высушивались над CaCl₂; перегонкой получено 6,2 г (50%) *α,β*-дихлорпропионитрила с т. кип. 60—63°/14 мм, n_D^{20} 1,4635, d_4^{20} 1,3510 [5].

α,β-Дибромпропионитрил. Аналогично из 70 г (0,3 моля) дибромиды меди, 60 мл диметилформамида, 5,3 г (0,1 моля) акрилонитрила получили 11,7 г (55%) *α,β*-дибромпропионитрила с т. кип. 88—89°/11 мм, n_D^{20} 1,5394, d_4^{20} 2,094 [6].

ԱՎՐԻՆՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱԼՈՂԵՆԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԵՌՐ ԵՂԱՆԱԿ

Ա. Ե. ԿԱԼԱՅԺՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴՅԱՆ և Դ. Ա. ՉՈՒԿԱԺՅԱՆ

Մշակված է ակրիլոնիտրիլի հալոգենածանցյալների սինթեզի ուղղակի եղանակ ակրիլոնիտրիլի և երկարժեք պղնձի հալոգենիդների փոխներգործությամբ LiCl-ի դիմեթիլֆորմամիդային լուծույթում:

Ակրիլոնիտրիլի հալոգենածանցյալներն ստացվել են նաև մեր կողմից հայտնաբերված ռեակցիայով՝ տեղակալելով բրոմի և յոդի ատոմները քլորով բրոմ-, դիբրոմ- և բրոմյոդակրիլոնիտրիլներում:

A NEW SYNTHETIC METHOD OF HALOGENATED ACRYLONITRILES

A. E. KALAJIAN, K. A. FURGHINIAN and G. A. CHUKHAJIAN

A direct method for the synthesis of the title compounds by interaction of acrylonitrile with cupric halides in dimethylformamide—LiCl solution has been found. The above compounds have been prepared also by substitution of bromine and iodine atoms in bromo-, dibromo-, and bromiodoacrylonitriles by chlorine in N-methylpyrrolidone—LiCl solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Brintzinger, H. Pfanstiel, H. Koddabusch. *Angew. chem.*, 60, 311 (1948); *C. A.*, 43, 2574 (1949).
2. *Beilst.*, 2, 1249 (1961).
3. А. Е. Калайджян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, *Арм. хим. ж.*, 17, 668 (1974).
4. H. Naota, K. Yasuhiko, M. Katsura, *J. Org. Chem.*, 35, 828 (1970). *C. A.*, 72, 99977 (1970).
5. Н. О. Пастушак, А. В. Домбровский, Л. И. Раговик, *ЖОХ*, 34, 2244, (1964).
6. М. А. Аскарлов, К. А. Авлянов, А. Б. Аловитдинов, *Узб. хим. ж.*, 5, 50, (1963).