

ХЛОРИРОВАНИЕ α - И β -ХЛОРСТИРОЛОВ
 В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Ю. А. КОТИКЯН, С. М. МИРАКЯН, А. А. ГАЛСТЯН,
 Е. А. САРУМЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов, Ереван

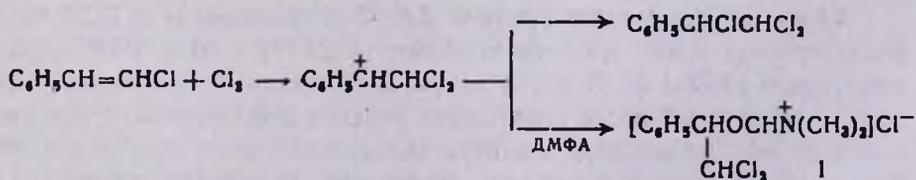
Поступило 14 XI 1975

Показано, что при хлорировании α - и β -хлорстиролов в N,N-диметилформамиде (ДМФА), кроме основных 1,2,2- или 1,1,2-трихлорэтилбензолов, образуются иммониевые соли.

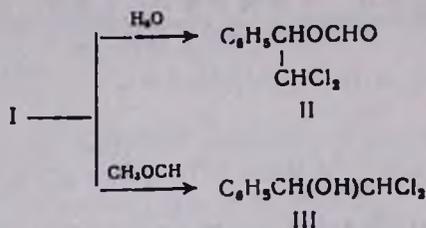
Библ. ссылок 7.

Галоидирование непредельных соединений в среде различных реакционноспособных растворителей (вода, минеральная кислота, алифатические кислоты и т. д.) обычно сопровождается присоединением галогена и фрагмента растворителя по кратной связи [1]. Недавно было показано, что при хлорировании олефинов (стирол, *m*-хлорстирол, *m*- и *p*-этилстиролы, *m*-дивинилбензол) в среде ДМФА образуются иммониевые соли, которые при нагревании превращаются в соответствующие дихлориды [2].

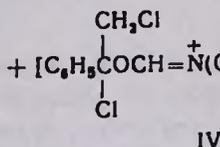
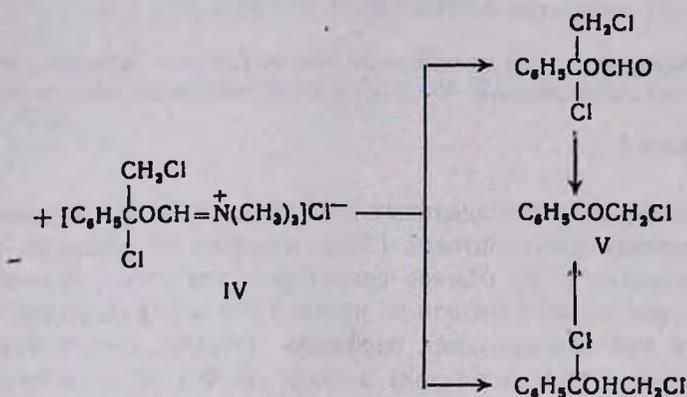
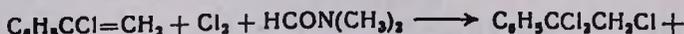
В настоящей работе нами исследовано хлорирование α - и β -хлорстиролов в ДМФА. Показано, что при взаимодействии хлора с β -хлорстиролом в растворе ДМФА в соотношении 1:1:4, кроме основного продукта хлорирования — 1,2,2-трихлорэтилбензола (53%), образуется также N,N-диметил-(2,2-дихлор-1-фенилэтоксиметилен)иммонийхлорид (I) (40%).



I представляет собой очень гигроскопичное белое кристаллическое вещество, превращающееся при взаимодействии с водой при комнатной температуре с количественным выходом в 2,2-дихлор-1-фенилэтилформат (II), а при алкоголизе — в 2,2-дихлор-1-фенилэтанол (III).



В аналогичных условиях при хлорировании α -хлорстирола в ДМФА наряду с 1,1,2-трихлорэтилбензолом (55%) образуется с 40% выходом N,N-диметил(1,3-дихлор-1-фенилэтоксиметил)иммонийхлорид (IV), который при гидролизе или алкоголизе с количественным выходом превращается в ω -хлорацетофенон.



Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе Цвет-4-67 с катарометром, газ-носитель — гелий. В зависимости от характера вещества использовались различные насадки: 10% апиезона и 10% твина-80 на целите 545 и 15% карбовакса на хроматоне N-AW-HMDS. ИК спектры сняты на спектрометре ИКС—14. α - и β -хлорстиролы были получены по [3].

Хлорирование β -хлорстирола в ДМФА. В раствор 34 г (0,25 моля) β -хлорстирола (смесь *цис*-, *транс*-изомеров, 23:77) и 60 г ДМФА при 0° пропустили 17,75 г (0,25 моля) хлора. Наблюдалось образование белого осадка, который после завершения реакции отфильтровали, промыли сухим эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 27,8 г (40%) N,N-диметил(2,2-дихлор-1-фенилэтоксиметил)иммоний хлорида (I) с т. пл. 80°—82°. Оставшийся эфирный раствор несколько раз промыли водой, высушили над MgSO_4 и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получили 25,7 г (53%) 1,2,2-трихлорэтилбензола с т. кип. 109—110°/3 мм, n_D^{20} 1,5645 [4].

Хлорирование α -хлорстирола в ДМФА. В аналогичных условиях из 22,2 г (0,16 моля) α -хлорстирола и 11,8 г (0,16 моля) хлора в 36 г

ДМФА получили 17,5 г (40%) N,N-диметил(1,2-дихлор-1-фенилэтоксиметилен)иммоний хлорида (IV) и 18,4 г (55%) 1,1,2-трихлорбензола с т. кип. 104—105°/10 мм, n_D^{20} 1,5600 [5].

Взаимодействие I с водой. К 27,8 г (0,1 моля) N,N-диметил(2,2-дихлор-1-фенилэтоксиметилен)иммонийхлорида при интенсивном перемешивании добавили 100 мл холодной воды. Перемешивание продолжали еще 15 мин. Нижний слой отделили, водный раствор 2 раза экстрагировали хлороформом, объединенные экстракты промыли водой, высушили над $MgSO_4$ и после отгонки хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получили 21,2 г (98%) 2,2-дихлор-1-фенилэтилформиата (II) с т. кип. 110°/10 мм, n_D^{20} 1,5365. Найдено %: С 49,11; Н 3,04; Cl 32,50. $C_9H_8O_2Cl_2$. Вычислено %: С 49,34; Н 3,68; Cl 32,36. ИК спектр: ν_{max} 1745 (C=O) cm^{-1} .

Взаимодействие I с метанолом. Раствор 26 г (0,09 моля) I в 80 мл метанола интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, подняли температуру до 35—40° и продолжали перемешивание еще 1 час, затем после отгонки метанола и ДМФА остаток перегнали при небольшом разряжении (80—100 мм). Получили 15 г (85,2%) очень вязкой жидкости с т. кип. 120°/5 мм, которая постепенно затвердевала. После кристаллизации из гептана получили 2,2-дихлор-1-фенилэтанол (III) с т. пл. 54—56° [6].

Взаимодействие иммониевой соли IV с водой. К 17,5 г (0,065 моля) иммониевой соли IV добавляли 50 мл воды и при интенсивном перемешивании смесь слабо нагревали 20 мин. Образовавшийся органический слой отделили, водный раствор экстрагировали эфиром и объединенные экстракты высушили над $MgSO_4$. После отгонки эфира получили 7,8 г (81,4%) ω -хлорацетофенона с т. пл. 58° [7]. Найдено %: С 62,59; Н 4,78; Cl 23,2. C_8H_7OCl . Вычислено: %: С 62,59; Н 4,56; Cl 22,9.

Аналогично при проведении реакции с метанолом из 14,1 г (0,05 моля) II было получено 6,9 г (89%) ω -хлорацетофенона с т. пл. 57—58°, не дававшего депрессии с образцом, полученным при омылении IV водой.

α - և β -ՔԼՈՐՍՏԻՐՈԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

ՅՈՒ. Ա. ԿՈՏԻԿՑԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ, Ա. Ա. ԳԱՍՏՅԱՆ,
ԵՎԳ. Ա. ՍԱՐՈՒՄՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α - և β -քլորստիրոլների քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում: Ցույց է տրված, որ քլորացման ժամանակ, բացի քլորացման հիմնական պրոդուկտներից, առաջանում են նաև իմոնիումային աղեր, որոնք ջրի հետ փոխազդելիս վերածվում են համապատասխան ֆորմիլ ածանցյալների, իսկ մեթանոլի հետ՝ քլորսպիրտների կամ քլորկետոնների:

CHLORINATION OF α - AND β -CHLOROSTYRENES
IN DIMETHYLFORMAMIDEYu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN, A. A. GALSTIAN,
E. A. SARUMIAN and G. T. MARTIROSSIAN

Chlorination of α - and β -chlorostyrenes in dimethylformamide has been investigated. It has been shown that during chlorination besides the main products, namely 1,2,2 or 1,1,2-trichloroethylbenzenes, immonium salts are also formed. The latter were hydrolysed to the corresponding formyl derivatives and converted into chlorohydrines or chloroketones when treated with methanol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. С. Богусловская, Усп. хим., 41, 1591 (1972).
2. A. Roocker, P. Radzinski, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 531 (1970).
3. W. W. Emerson, I. P. Agnew, J. Am. Chem. Soc., 67, 518 (1945).
4. В. М. Найдан, А. В. Добровский, ЖОрХ, 2, 888 (1966).
5. М. Г. Воронкоо, Э. П. Попова, Э. Э. Лиепинь, В. А. Пестунович, Л. Ф. Буленкова, М. М. Калнинь, Г. Г. Константе, ЖОрХ, 8, 1870 (1972).
6. M. C. Cabalstro, M. R. Johnson, J. Chem. Soc., 1968, 1022.
7. J. K. Kochl, J. Am. Chem. Soc., 77, 5274 (1955).