

Поступило в редакцию: март, 2012

УДК 547.53.539.143

О замещении атомов фтора на хлор в трифторметильной группе 4-хлорбензотрифторида при его хлорировании

Афанасьев В.В., Высоцкая Т.А., Головков В.Ф., Каабак Л.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт органической химии и технологии", Россия, 111024, Москва, ш. Энтузиастов, 23

e-mail: Dir@gosniokht.ru

Аннотация. Установлена особенность, заключающаяся в том, что при использовании хлористого алюминия в качестве катализатора в процессе хлорирования трифторметил-4-хлорбензола наблюдается замещение в трифторметильной группе атомов фтора на хлор.

Ключевые слова: хлористый алюминий, фтористый алюминий, трифторметил-4-хлорбензол, трихлорметил-4-хлорбензол, хлорирование, катализатор, трифторметильная группа.

Известно, что галогенирование бензола и его производных действием галогена осуществляется в присутствии катализаторов, обычно кислот Льюиса [1].

Использование катализаторов особенно актуально при галогенировании устойчивых к электрофильному замещению ароматических соединений [2]. В частности, при хлорировании трифторметил-4-хлорбензола с целью получения трифторметил-3,4-дихлорбензола использование в качестве катализаторов хлорирования хлорного железа, хлористого алюминия, серной кислоты и реактива Зильберрада (однохлористая медь-хлористый алюминий-хлористый сульфурил) не было получено удовлетворительных результатов. Только использование комплекса хлорного железа с пятихлористым фосфором при мольном соотношении трифторметил-4-хлорбензол:хлор = 1:(1,1-1,2), позволило получить целевой продукт с выходом до 92% [3].

При изучении влияния галогенидов металлов на хлорирование трифторметил-4-хлорбензола была установлена особенность, заключающаяся в том, что при использовании в качестве катализатора хлористого алюминия в процессе хлорирования наблюдалось замещение в трифторметильной группе атомов фтора на хлор. Это было весьма интересно, т.к. относилось только к случаю использования хлористого алюминия. Однако этот факт в то время не получил должного развития и продукты реакции в чистом виде не выделялись.

С целью уточнения условий протекания такой обменной реакции нами были проведены дополнительные исследования продуктов хлорирования трифторметил-4-хлорбензола в присутствии хлористого алюминия.

Для этого в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером, опущенным до дна колбы, термометром и обратным холодильником, помещали 180,5 г (1 моль) трифторметил-4-хлорбензола и 13,35 г (0,1 моля) безводного хлористого алюминия. При температуре 20 °С и энергичном перемешивании в течение 5 часов пропускали 85,2 г (1,2 моля) хлора, осушенного серной кислотой в склянке Тищенко. К концу реакции температура в колбе поднималась до 30 °С.

Полученную реакционную массу разгоняли в вакууме. Получили две фракции:

А. 3,2 г (1,5%) трифторметил-3,4-дихлорбензола. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип}} = 65-67\text{ }^{\circ}\text{C}/9\text{ мм.рт.ст.}$, $n_D^{20} = 1,4739$ (Лит. $172,5-173,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,4740$ [3]). Найдено, %: С 38,87; Н 1,36; Cl 33,55; F 26,01. Вычислено, %: С 39,07; Н 1,40; Cl 33,02; F 26,51.

Б. 207,0 г (90%) трихлорметил-4-хлорбензола. Бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 118-120\text{ }^{\circ}\text{C}/9\text{ мм.рт.ст.}$, $n_D^{20} = 1,5724$. (Лит. $106,5-106,7\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ мм.рт.ст.}$ $n_D^{30}=1,5684$ [4]). Найдено, %: С 35,82; Н 1,54; Cl 62,05. Вычислено, %: С 36,52; Н 1,74; Cl 61,74.

Как видно, в этих условиях практически не наблюдается хлорирования трифторметил-4-хлорбензола, но происходит замещение атомов фтора в трифторметильной группе на атомы хлора. Это может свидетельствовать в пользу того, что главная роль в данной реакции принадлежит хлористому алюминию, который выступает как основной реагент.

Для проверки такого предположения мы нагревали при перемешивании в колбе 18,0 г (0,1 моль) трифторметил-4-хлорбензола и 13,35 г (0,1 моль) безводного хлористого алюминия. При этом, в первый момент при смешении реагентов наблюдалось разогревание реакционной массы до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем в течение 5 часов температура поддерживалась нами в пределах $30-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После охлаждения реакционная масса фильтровалась на фильтре Шота и подвергалась вакуумной перегонке.

Получено 22,1 г (96%) трихлорметил-4-хлорбензола. Бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 118-120\text{ }^{\circ}\text{C}/9\text{ мм.рт.ст.}$, $n_D^{20} = 1,5724$.

Твердый осадок на фильтре промывался ледяной водой, ацетоном и сушился на воздухе.

Получено 8,2 г (97%) белых кристаллов фторида алюминия. Найдено, %: F 66,90. Вычислено, %: F 67,86.

Реакция замещения атомов хлора на фтор в бензотрихлориде при действии неорганических соединений фтора известна давно [5], она широко используется при получении соответствующих бензотрифторидов [6].

Однако, как следует из выше представленного описания, в некоторых условиях под воздействием хлорида алюминия может происходить неизвестное ранее замещение атомов фтора на хлор в трифторметильной группе трифторметил-4-хлорбензола.

Для объяснения механизма этой реакции необходимо учитывать некоторую роль атома хлора, находящегося в четвертом положении бензольного ядра, и, по всей видимости, увеличивающего подвижность атомов фтора в трифторметильной группе или участвующего в образовании комплекса хлорида алюминия с трифторметил-4-хлорбензолом. Поэтому исследования будут продолжены с другими замещенными бензотрифторидами.

Список литературы

- [1] П. Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. Изд. 3-е. Перевод с англ. под ред. проф. Я.М. Варшавского. М.: «Химия». 1997. 320 с.
- [2] О.А. Реутов. Теоретические основы органической химии. М.: МГУ. 1964. 201с.
- [3] Пат. 2083544 (1994). Российская Федерация.
- [4] R.H. Myers, M.E. Hobbs, P.M. Gross // J.Am.Chem.Soc.V76, p4737 (1954).
- [5] А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Начала органической химии. М.: «Химия». ТII. 1974. С.56.
- [6] А.Е. Порай-Кошиц, Б.А. Порай-Кошиц, Л.Э. Эфрос, М.И. Крылова, Д.А. Лившиц, К.Ю. Марьяновская, И.П. Александрова, К.Э. Ульман // Журнал прикладной химии. Т. XXVII, N 9, 1955. С.969-975.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии А.Ф. Елеевым