

Поступило в редакцию: декабрь 2013

УДК 547.53.539.143

Некоторые особенности хлорирования 4-хлорбензотрифторида

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

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, 111024, Москва, шоссе Энтузиастов, 23,
e-mail: dir@gosniokht.ru

Аннотация. Определены оптимальные условия хлорирования 4-хлорбензотрифторида с целью получения трифторметил-3,4-дихлорбензола в присутствии комплекса $[PCl_4]^+[FeCl_4]^-$, обеспечивающие выход целевого продукта до 92%. Впервые установлено, что в некоторых условиях под воздействием хлорида алюминия может происходить неизвестное ранее замещение атомов фтора на хлор в трифторметильной группе трифторметил-4-хлорбензола.

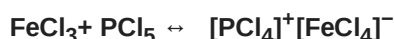
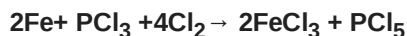
Ключевые слова: катализатор хлорирования, бензотрифторид, хлористый алюминий.

Известно, что галогенирование бензола и его производных в ядро действием галогена осуществляется в присутствии катализаторов, обычно кислот Льюиса [1]. Использование катализаторов особенно актуально при галогенировании устойчивых к электрофильному замещению ароматических соединений, например, содержащих в бензольном ядре трифторметильную группу [2].

В этом аспекте определенный интерес представляет исследование условий хлорирования 4-хлорбензотрифторида с целью синтеза три-фторметил-3,4-дихлорбензола — исходного соединения для получения синтетического пиретроида тау-флувалината (маврика), разрешенного к применению в России [3].

В этой связи нами было изучено влияние различных катализаторов на процесс хлорирования 4-хлорбензотрифторида: $FeCl_3$, $AlCl_3$, H_2SO_4 , реактива Зильберрада (однохлористая медь-хлористый алюминий-хлористый сульфурил), а также смеси $Fe+PCl_3$. В сокращенном варианте эти результаты ранее рассмотрены в [4, 5].

Теоретические предпосылки к использованию железа с треххлористым фосфором в качестве катализатора хлорирования заключались в том, что нами предполагалось образование комплекса $[PCl_4]^+[FeCl_4]^-$ при пропускании хлора через среду, содержащую смесь $Fe+PCl_3$.



Вероятно, электрофильное хлорирование 4-хлорбензотрифторида осуществляется активным катионом хлора, элиминирующим из PCl_4^+ , а анион $FeCl_4^-$ способствует стабилизации образующегося σ -комплекса.

Хлорирование осуществлялось при комнатной температуре путем пропускания избыточного количества хлора через 4-хлорбензотрифторид в присутствии соответствующего катализатора. Мольное соотношение трифторметил-4-хлорбензол:хлор находилось в пределах значений 1:(1,1-1,2). Катализаторы хлорирования добавлялись в количестве от 2% до 6,2%; для комплекса хлорного железа с пятихлористым фосфором это значение определялось как сумма $Fe+PCl_3$. Попытка увеличить количество используемого катализатора до 10% не привела к повышению выхода целевого продукта реакции, но существенно затруднила его выделение из реакционной массы. Условия и результаты проведенных исследований представлены в таблице.

В опытах 1-4 целевой продукт не выделялся, его содержание в реакционной массе определялось хроматографически. В опытах 5-8 трифторметил-3,4-дихлорбензол был выделен в чистом виде и идентифицирован методами хромато-масс-спектрометрии, ЯМР- 1H и ИК-

спектрометрии. Кроме того, физические константы полученных образцов находились в согласии с литературными данными [6]. Из представленных в таблице результатов видно, что хлорирование трифторметил-4-хлорбензола в присутствии хлорного железа, хлористого алюминия, серной кислоты и реактива Зильберрада не приводит к удовлетворительным результатам и выход трифторметил-3,4-дихлорбензола не превышает 12% (опыт 1).

В то же время, использование комплекса хлорного железа с пятихлористым фосфором позволило получить целевой продукт с выходом до 92%. Исследование хлорирования в этих условиях (опыты 5-8) свидетельствуют, что изменение количества катализатора от 2,11% до 6,2%, так же, как и изменение соотношения Fe/PCl₃ от 0,05 до 0,55, существенно не влияет на выход целевого продукта, который находится в интервале 83-92%.

Вместе с тем повышение температуры реакции до 40°C заметно снижает выход трифторметил-3,4-дихлорбензола, который в данном случае составил 83% (опыт 8).

При хлорировании трифторметил-4-хлорбензола в присутствии Fe+PCl₃ в качестве побочного продукта реакции был выделен трифторметил-2,4-дихлорбензол, а также часть исходного вещества. Таким образом, реакция протекает в двух направлениях:



Таблица – Результаты хлорирования 4-хлорбензотрифторида хлором в присутствии различных катализаторов.

# опыта	Катализатор	Количество катализатора, г-атом или моль	Отношение Fe/PCl ₃	Температура процесса, °C	Выход трифторметил-3,4-хлорбензотрифторида, %	Примечание
1	FeCl ₃	0,02	-	18	12	
2	AlCl ₃	0,02	-	18	1,5	В качестве основного продукта образуется трихлорметил-4-хлорбензол
3	H ₂ SO ₄	0,02	-	18	следы	
4	Реактив Зильберрада	0,02	-	18	следы	
5	Fe (железные стружки)+PCl ₃	0,02+0,011	0,55	18	91	В качестве побочного продукта образуется трифторметил-2,4-дихлорбензол
6		0,04+0,022	0,55	18	92	
7		0,02+0,0011	0,05	5	90	
8		0,02+0,0011	0,05	40	83	

Вместе с тем повышение температуры реакции до 40 °C заметно снижает выход трифторметил-3,4-дихлорбензола, который в данном случае составил 83% (опыт 8).

При хлорировании трифторметил-4-хлорбензола в присутствии Fe+PCl₃ в качестве побочного продукта реакции был выделен трифторметил-2,4-дихлорбензол, а также часть исходного вещества. Таким образом, реакция протекает в двух направлениях:



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.

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 моль) безводного хлористого алюминия. При температуре 20 °C и энергичном перемешивании в течение 5 часов пропускали 85,2 г (1,2 моль) хлора, осушенного

серной кислотой в склянке Тищенко. К концу реакции температура в колбе поднималась до 30 °С.

Полученную реакционную массу разгоняли в вакууме. Выделили две фракции:

А. Трифторметил-3,4-дихлорбензол; 3,2 г (1,5%). Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип}}$ 65-67 °С/9 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,4739 (Лит.: $T_{\text{кип}}$ 172,5-173,5 °С, n_D^{20} 1,4740 [3]). Найдено, %: С 38,87; Н 1,36; Cl 33,55; F 26,01. $C_7H_3Cl_2F_3$. Вычислено, %: С 39,07; Н 1,40; Cl 33,02; F 26,51.

Б. Трихлорметил-4-хлорбензол 207,0 г (90%). Бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}$ 118-120 °С при 9 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,5724. (Лит.: $T_{\text{кип}}$ 106,5-106,7 °С при 6 мм.рт.ст. n_D^{30} 1,5684 [7]). Найдено, %: С 35,82; Н 1,54; Cl 62,05. $C_7H_4Cl_4$. Вычислено, %: С 36,52; Н 1,74; Cl 61,74.

Как видно, в этих условиях практически не наблюдается хлорирования трифторметил-4-хлорбензола в ядро, 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 °С. Затем в течение 5 часов температура поддерживалась нами в пределах 30-40 °С.

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

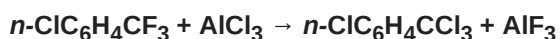
Получено 22,1 г (96%) трихлорметил-4-хлорбензола. Бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}$ 118-120 °С при 9 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,5724.

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

Получено 8,2 г (выход 97%) белых кристаллов фторида алюминия. Найдено, %: F 66,90. AlF_3 . Вычислено, %: F 67,86

Реакция замещения атомов хлора на фтор в бензотрихлориде при действии неорганических соединений фтора известна давно [8], она широко используется при получении соответствующих бензотрифторидов [9], а также при превращении фенилтрихлорсилана в фенилтрифторсилан [10].

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.

Список литературы

1. Сайкс П., Механизмы реакций в органической химии, Изд. 3-е, Перевод с англ. под ред. проф. Я.М. Варшавского, М.: «Химия», **1997**, 320 с.
2. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии. М.: МГУ, **1964**, 201 с.
3. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М.: Минсельхоз России, **2012**, 575 с.
4. Патент РФ № 2083544 (**1994**).
5. Афанасьев В.В., Высоцкая Т.А., Головкин В.Ф., Каабак Л.В. О замещении атомов фтора на хлор в трифторметильной группе 4-хлорбензотрифторида при его хлорировании // Fluorine notes: сетевой журн. 2012, N 2(81), URL: [/public/2012/2_2012/letters/rusletter4.html](http://public/2012/2_2012/letters/rusletter4.html) (дата обращения: 22.11.2013).
6. Booth H.S., Elsey H.M., Burchfield P.E. // J.Am.Chem.Soc., Vol. 57, **1935**, P.2068-2069.
7. Myers R.H., Hobbs M.E., Gross P.M. // J.Am.Chem.Soc., Vol. 76, **1954**, P.4737.
8. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А., Начала органической химии, **1974**, М.: «Химия», Т.2, С.56.
9. Порай-Кошиц А.Е., Порай-Кошиц Б.А., Эфрос Л.Э., Крылова М.И., Лившиц Д.А., Марьяновская К.Ю., Александрова И.П., Ульман К.Э. // Журн. прикл.химии, **1955**, Т. 27, №9, С.969-975.
10. Воронков М.Г., Трофимова О.М., Гребнева Е.А., Чернов Н.Ф., Абзаева К.А. // ЖОХ, **2011**, Т.81, Вып. 12, С. 1941-1962.

