

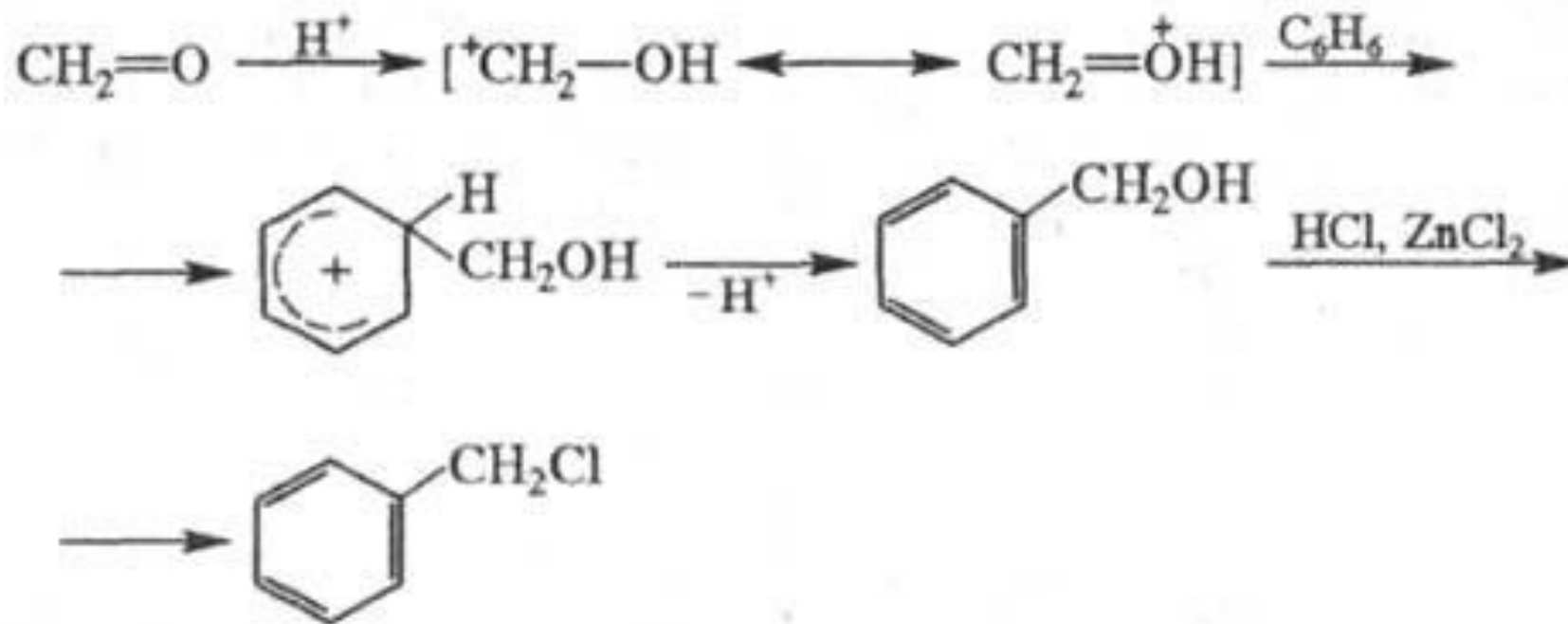
Реакция Хлорметилирования

- ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ, введение хлорметильной группы CH_2Cl в молекулу органического соединения. Особенно гладко протекает хлорметилование ароматического соединения (реакция Блана). Реакцию осуществляют действием формальдегида и HCl в присутствии коэффициента Льюиса или протонных коэффициентов (ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4)

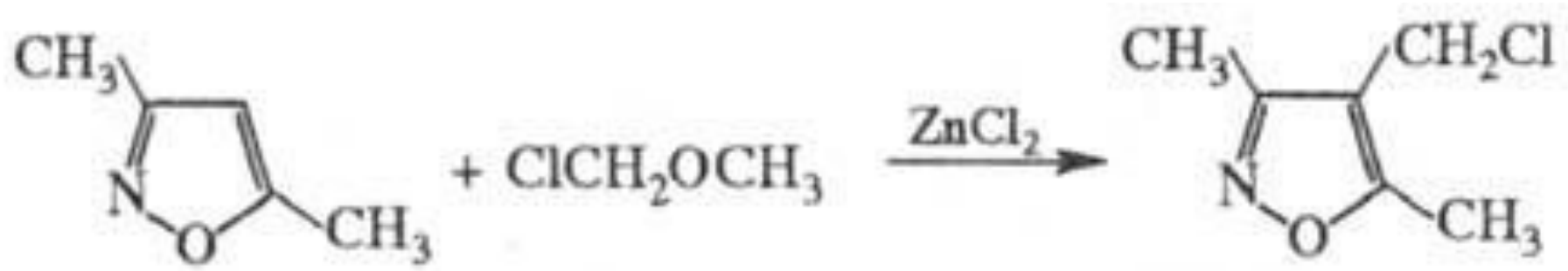


- Вместо формальдегида можно использовать триоксиметилен, параформ, ацетали формальдегида. Легкость реакции зависит от природы заместителей; электронодонорные заместители ускоряют реакцию. Легко хлорметируется нитробензол, м-динитробензол в реакцию не вступает. Хлорметилирование аминов и фенолов приводит к полимерным продуктам. Хлорметилирование нафталина протекает в присутствии ледяной CH_3COOH и H_3PO_4 .
- При хлорметилировании ароматические соединения могут образовываться соединения, содержащие 2, 3 (и более) хлорметильные группы; для получения монозамещенного продукта применяют 4-5-кратный избыток исходного соединения

- Механизм хлорметилирования включает образование гидроксиметилпроизводного, которое далее под действием HCl превращается в хлорметилзамещенное соедин.; атакующим электрофилом служит гидроксиметил-катион:

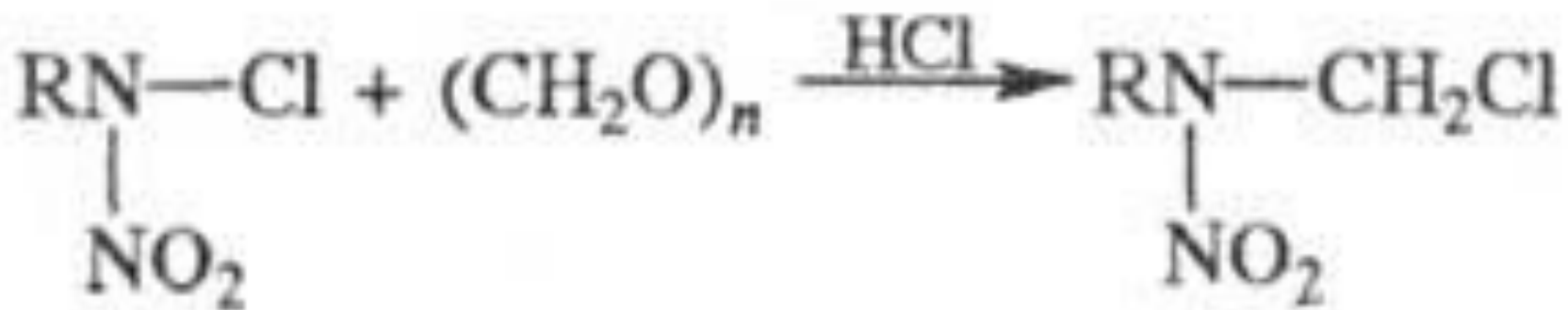


- Аналогично хлорметилированию осуществляют фторметилирование, бромметилирование и иодметилирование с использованием соответствующих галогеноводородных к-т.
- Хлорметилирование можно проводить с помощью хлорметилалкиловых эфиров, напр.:



Хлорметилэтиловый эфир применяют для введения хлорметильной группы в полистирол; реакцию проводят в диоксане в присутствии ZnCl₂.

- Хлорметилирование азотсодержащих соединений может быть осуществлено путем замещения атома хлора, напр.:



Хлорметилирование используют для получения бензилхлорида, хлорметильных производных ксилолов, псевдокумола и др. Реакция предложена Г. Бланом в 1923.

- Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 353-55; Мищенко ГЛ., Вацуро К.В., Синтетические методы органической химии, М., 1982, с. 390-91.