

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ. РЕАКЦИЯ ЙОДИРОВАНИЯ

В. Т. СЛЮСАРЧУК, А. Н. НОВИКОВ

(Представлена научным семинаром органических кафедр ХТФ)

Ранее разработанный нами метод электрофильного замещения атома водорода на йод в присутствии серноазотной смеси (1—5) проверен в настоящей работе на большом числе соединений ароматического ряда, относящихся к углеводородам, кетонам, эфирам, карбоновым кислотам и кетокислотам. Выбранные для исследования флуорен, флуоренон, флуоренкарбоновая-5-кислота, флуоренонкарбоновая-5-кислота, фенантренхинон, фенилуксусная кислота, анизол и бензофенон в мягких условиях хорошо йодируются элементарным йодом в присутствии нитрующей смеси до соответствующих монойод- и дийодпроизводных. Ацетофенон и 4-ацетилдифенил в аналогичных условиях не превращаются в продукты замещения с йодом в бензольном кольце. Атакуется йодом ацетил радикал с образованием соединения с йодом в боковой цепи, которое в условиях йодирования окисляется и дает карбоновую кислоту.

Некоторые из полученных нами йодпроизводных не описаны в литературе, известные же — синтезированы классическим методом по реакции Зандмейера [6—9] из аминосоединений или прямым йодированием в присутствии дымящей азотной или йодноватой кислот.

Строение впервые полученных веществ определяли по спектроскопическим данным, химическими превращениями в описанные соединения и встречными синтезами.

Экспериментальная часть

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой вносились исходное соединение, тонко-растертый йод, ледяная уксусная кислота и четыреххлористый углерод (в том случае, если реакция протекала выше 40°C).

Колба помещалась в баню, которая нагревалась до заданной температуры, и затем при сильном механическом размешивании добавлялась по каплям смесь, состоящая из азотной d 1,4 и серной d 1,83—1,84 кислот.

После окончания реакции смесь охлаждалась, разбавлялась водой, осадок отфильтровывался, промывался и перекристаллизовывался из соответствующего растворителя до тех пор, пока температура его плавления не оставалась постоянной. В строго контролируемых условиях продукты окисления и нитрования не возникают.

Таблица 1

Исходное вещество		Продукт реакции									
Наименование	Колич. з	Йол, г	Уксусная кислота, мл	Азотная кислота, мл	Серная кислота, мл	Температура реакции, °С	Время реакции, час	Название	Выход, %	Т. пл., °С	
Флуорен	4,2	3,15	125	0,5	2	20—25	1	2-йодфлуорен	45	126—127	
Флуорен	4,2	6,34	100	0,8	4	40—45	0,5	2,7-дйодфлуорен	50	213,5	
Флуоренон	2,25	1,6	25	0,5	2,5	45—50	1	2-йодфлуоренон	60	150—151	
Флуоренон	4,5	6,34	50	2	10	100	1	2,7-дйодфлуоренон	75	199—200	
Флуоренонкарбоновая кислота-5	5,6	3,15	150	4	15	100	3	2-йодфлуоренонкарбоновая кислота-5	60	237	
2-йодфлуоренонкарбоновая кислота-5	7	2,54	250	8	17	120	3	2,7-дйодфлуоренонкарбоновая кислота-5	50	320—321	
Флуоренкарбоновая кислота-5	4,2	5,08	100	1	4	35—40	0,5	2-йодфлуоренкарбоновая кислота-5	40—45	251—252	
Фенантренин	4	2,54	50	2	5	85—90	4	2-йодфенантренин	25	220—221	
Фенантренин	4	5	150	6	18	113	12	2,7-дйодфенантренин	50	310	
Анизол	5,4	6,35	50	1	2	10	2	4-йоданизол	20—25	51	
Анизол	5,4	12,7	50	3	12	20	2	2,4-дйоданизол	45	68—69	
Дифенилксид	34	25,4	60	4	10	20	0,5	4-йоддифенилксид	25	43—44	
Дифенилксид	17	25,4	50	5	11	25	1	4,4'-дйоддифенилксид	65	140—141	
Фенилуксусная кислота	34	32	80	7,5	28	50	2	4-йодфенилуксусная кислота	30—35	134—135	
Бензофенон	4,5	3,17	30	3	10	90—100	1	3,3-дйодбензофенон	40—45	123—124	

Условия протекания реакций, продукты, их выход и температуры плавления приводятся в табл. 1.

Определение строения ранее не описанных соединений. 2,7-дйодфлуоренон был получен из флуоренона через 2,7-динитро-, диамино- и diaзониевые соединения. Температура плавления смешанной пробы

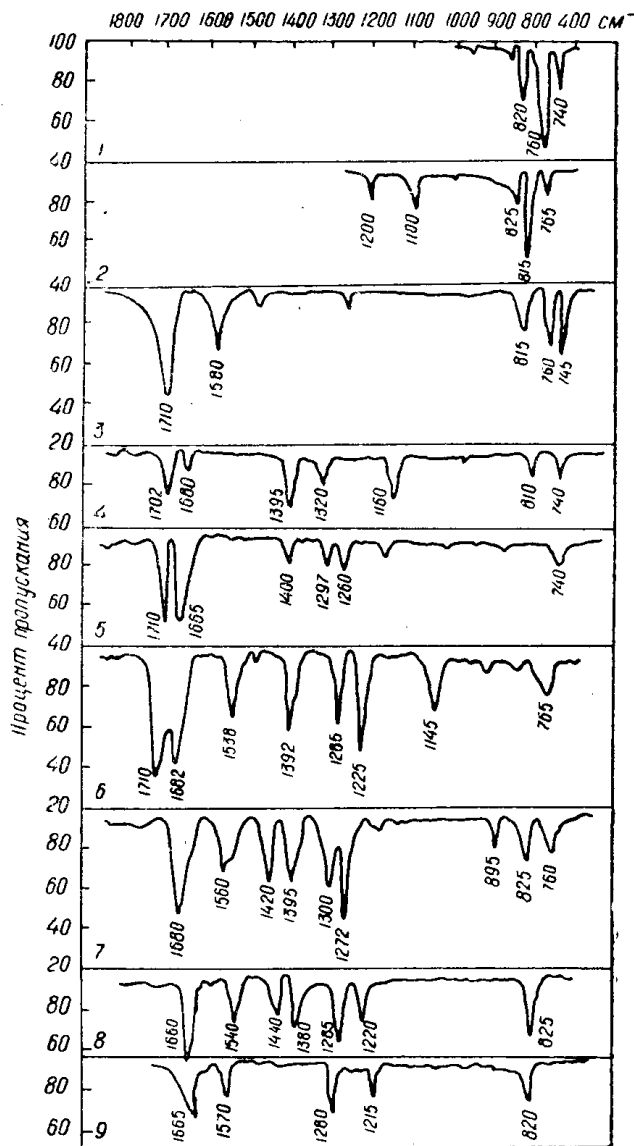
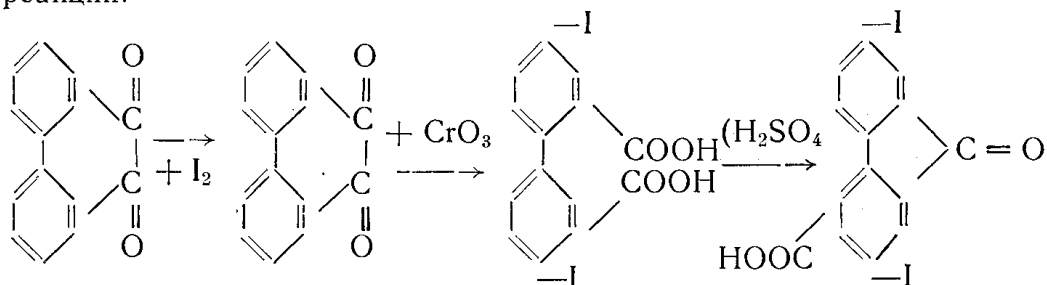


Рис 1. ИК — спектры в вазелиновом масле. Призма NaCl. 1 — 2-йод-флуорен, 2 — 2,7-дйодфлуорен, 3 — 2-йодфлуоренон, 4 — 2,7-дйодфлуоренон, 5 — 2-йодфлуоренонкарбоновая кислота-5, 6 — 2,7-дйодфлуоренонкарбоновая кислота-5, 7 — 2-йодфлуоренкарбоновая кислота-5, 8 — 2,7-дйодфенантренин, 9 — 2-йодфенантренин.

с дйодфлуореноном, синтезирсванным прямым йодированием, не дала депрессии.

2,7-дйодфлуорен окислением бихроматом натрия превращен в 2,7-дйодфлуоренон, идентичный по температуре плавления смешанной пробы с дйодфлуореноном, полученным прямым йодированием.

Для определения строения дийодфлуоренонкарбоновой-5-кислоты последняя получена встречным синтезом из фенантренхинона по реакции:



Обе кислоты идентичны. Приведены УФ- и ИК-спектры полученных соединений

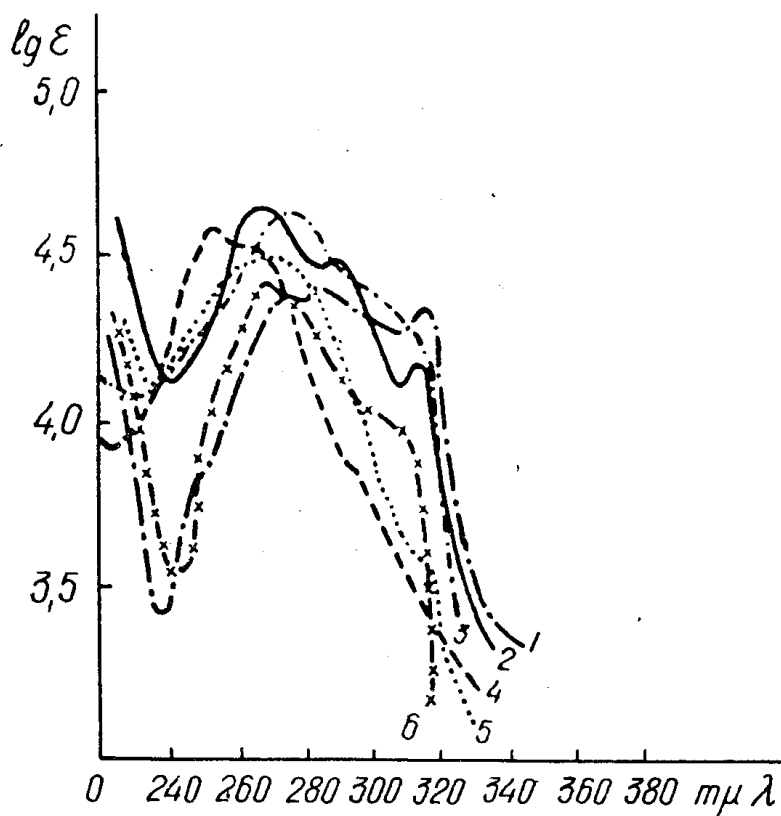


Рис. 2. УФ — спектры в гептане. 1 — 2-йодфлуорен, 2 — 2,7-ди-йодфлуорен, 3 — 2-йодфлуоренон, 4 — 2,7-дийодфлуоренон, 5 — 2-йодфлуоренонкарбоновая кислота-5, 6 — 2,7-дийодфлуоренонкарбоновая кислота-5.

Выводы

1. Прямым йодированием в присутствии серноазотной смеси получены: 4-йодфенилуксусная кислота, 4-йоддифениловый эфир, 4,4¹-дийоддифениловый эфир, 4-йоданизол, 2,4-дийоданизол, 3,3¹-дийодбензофенон, 2-йодфлуорен, 2,7-дийодфлуорен, 2-йодфлуоренон, 2,7-дийодфенантрехинон, 2-йодфенантрехинон, 2,7-дийодфлуоренон, 2-йодфлуоренкарбоновая-5-кислота, 2-йодфлуоренонкарбоновая-5-кислота и 2,7-дийодфлуоренонкарбоновая-5-кислота. Последние пять соединений в литературе не описаны.

2. Сняты УФ- и ИК-спектры полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. ЖОХ, 23, 1124 (1953).
 2. А. Н. Новиков, ЖОХ, 24, 655 (1954).
 3. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. Изв. ВШ, хим. и хим. технология, 3, 872 (1960).
 4. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 7, 234, (1962).
 5. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. Авт. свид. СССР № 162518; Бюлл. изобр., № 10 (1964).
 6. Beilst., 11 Erd., 5, 535 (1943).
 7. Ch. Abstr., 4971⁵ (1938).
 8. Beilst., 11 Erd., 7, 409 (1948).
 9. R. D. Desei, R. H. Kundel. Ch. Abstr., 9849^a (1952).
-