

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 аминсоединений 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		Йод, г	Уксусная кислота, мл	Азотная кислота, мл	Серная кислота, мл	Температура реакции, °С	Время реакции, час	Продукт реакции		
Наименование	Колич. г							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-дийодфлуорен	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-дийодфлуоренон	75	199—200
Флуоренонкарбоновая кислота-5	5,6	3,15	150	4	15	100	3	2 - йодфлуоренонкарбоновая кислота-5	60	237
2-йодфлуоренон-карбоновая кислота-5	7	2,54	250	8	17	120	3	2,7- дийодфлуоренонкарбоновая 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
Фенантренхинон	4	2,54	50	2	5	85—90	4	2-йодфенантренхинон	25	220—221
Фенантренхинон	4	5	150	6	18	113	12	2,7 -дийодфенантренхинон	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-дийоданизол	45	68—69
Дифенилоксид	34	25,4	60	4	10	20	0,5	4-йоддифенилоксид	25	43—44
Дифенилоксид	17	25,4	50	5	11	25	1	4,4 ¹ - дийоддифенилоксид	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-дийодбензофенон	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

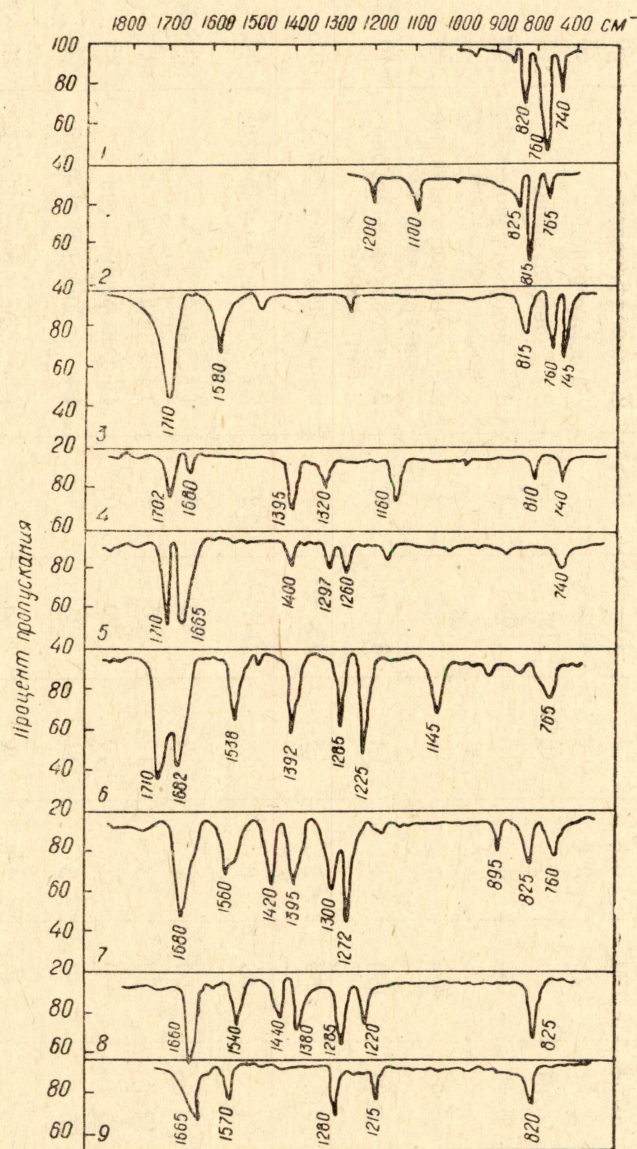
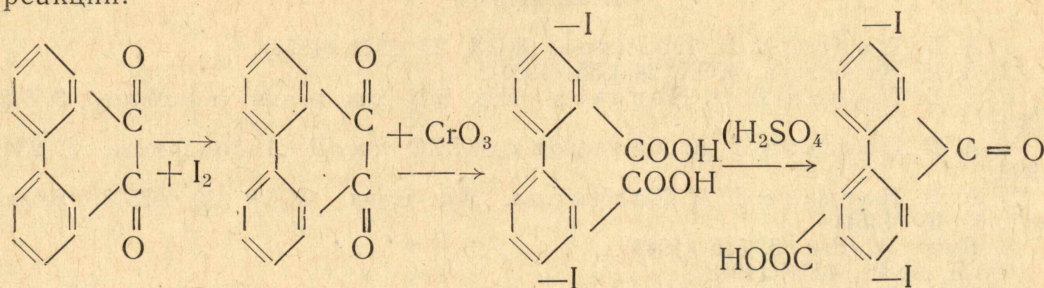


Рис 1. ИК — спектры в вазелиновом масле. Призма NaCl. 1 — 2-йод-флуорен, 2 — 2,7-дйодфлуорен, 3 — 2-йодфлуоренон, 4 — 2,7-дйодфлуоренон, 5 — 2-йодфлуоренонкарбоновая кислота-5, 6 — 2,7-дйодфлуоренонкарбоновая кислота-5, 7 — 2-йодфлуоренкарбоновая кислота-5, 8 — 2,7-дйодфенантренин, 9 — 2-йодфенантренин.

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 фенантренина по реакции:



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

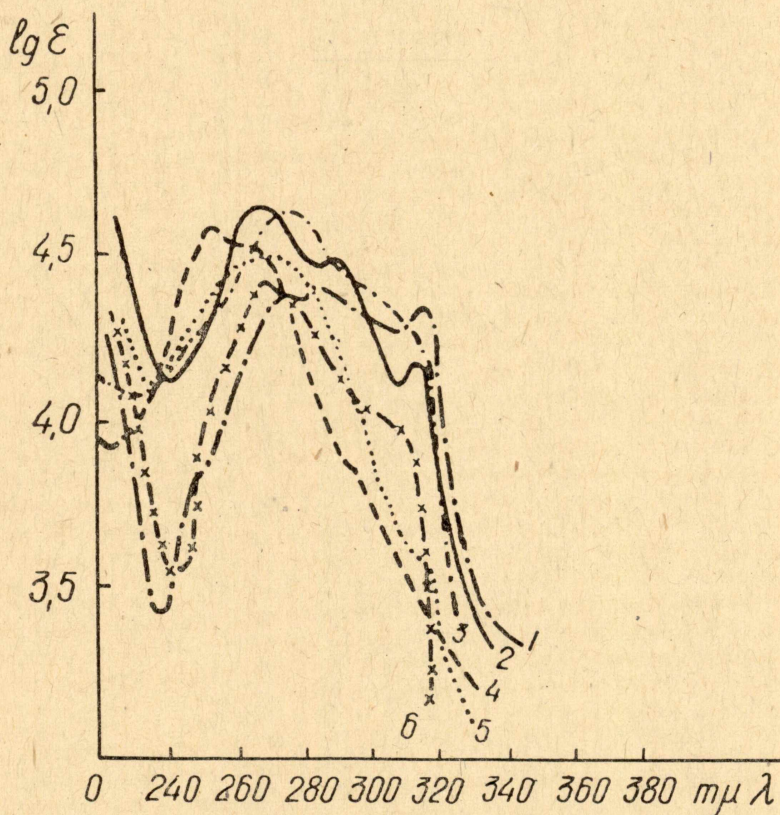


Рис. 2. УФ — спектры в гептане. 1 — 2-йодфлуорен, 2 — 2,7-дийодфлуорен, 3 — 2-йодфлуоренон, 4 — 2,7-дийодфлуоренон, 5 — 2-йодфлуоренонкарбоновая кислота-5, 6 — 2,7-дийодфлуоренонкарбоновая кислота-5.

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-дийодфенантренин, 2-йодфенантренин, 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).
-