

ПРЯМОЕ ЙОДИРОВАНИЕ КСИЛОЛОВ

А. Н. НОВИКОВ, А. М. СЕДОВ

(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза)

В ранее опубликованных работах [1, 2] показано, что многие йодзамещенные ароматического ряда могут быть получены с хорошими выходами прямым йодированием в присутствии азотной (d 1, 4) и серной (d 1, 84) кислот. Преимуществами этого метода перед известными способами прямого йодирования в присутствии других окислителей являются доступность нитрующей смеси и отсутствие побочных продуктов реакции, если она проводится в строго контролируемых условиях.

С целью выяснения возможности более широкого использования метода в органическом синтезе нами йодировались в присутствии серноазотной смеси изомерные ксилолы. При этом выделены йодкислолы, которые описаны в литературе. Получали их диазотированием соответствующих ксилидинов с последующим разложением диазониевых солей йодистым калием, действием на ксилолы йодистой серы и азотной кислоты [3] и прямым йодированием в присутствии концентрированных или дымящих азотной и серной кислот и персульфатов [4, 5, 6]. Выход йодкислолов составлял 50—70%.

Используемая нами нитрующая смесь более дешевый реагент, чем применяемые ранее окислители. Выход йодкислолов достигал 75%.

Экспериментальная часть

К смеси 5,3 г (0,05 г-мол.) соответствующего ксилола, 6,35 г (0,05 г-ат) йода, 5,5 мл серной кислоты (d 1,83—1,84) и 20 мл ледяной уксусной кислоты, нагретой до 50°C (температура бани), постепенно, в течение 30 минут при сильном перемешивании добавляли 1,5 мл азотной кислоты (d 1,4). Затем нагревание продолжали еще 15 минут.

По окончании реакции смесь разбавляли водой, выделившуюся маслянистую, тяжелую жидкость отделяли от водно-кислотного слоя, отмывали от кислот, обрабатывали раствором сульфита натрия для удаления не вошедшего в реакцию йода и водой. После высушивания хлористым кальцием йодкислолы подвергали перегонке в обычных условиях.

Получены: 2-йод-п-ксилол, выход 75%, т. кип. 230—231°C; 4-йод-м-ксилол, выход 64%, т. кип. 230—232°C; 4-йод-о-ксилол, выход 70%, т. кип. 235°C.

Качественная реакция на азот для всех йодкислолов отрицательна.

Выводы

Прямым йодированием в присутствии серной (d 1,83—1,84) и азотной (d 1,4) кислот получены из соответствующих ксилолов 2-йод-п-ксилол, 4-йод-м-ксилол и 4-йод-о-ксилол.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Новиков. ЖОХ, **24**, 655, (1954).
 2. Б. В. Трснов, А. Н. Новиков. Изв. ВШ, Химия и химическая технология, **3**, 872, (1960).
 3. Edinger, Goldberg, Ber., **33**, 2880 (1900).
 4. Varma, Panicker, Zbl., 1432 (1927).
 5. Data, Chatterjee, J. Am. Chem. Soc., **39**, 437 (1917).
 6. Elbs, Jaroslawezew, I. pr. ch., **88**, 93 (1913).
-