

## О ПРЯМОМ ИОДИРОВАНИИ МОНОИОДБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. Н. НОВИКОВ

(Представлено профессором доктором химических наук Б. В. Троновым).

Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований [1] по реакциям прямого иодирования и бромирования ароматических веществ в присутствии нитрующей смеси. В качестве объектов прямого иодирования были взяты м- и п-иодбензойные кислоты. В результате ряда поставленных опытов была приготовлена из п-иодбензойной кислоты 3,4-дииодбензойная кислота с выходом 48% (т. пл. 255°). По литературным данным ее рекомендуют готовить диазотированием 3-иод-4-аминобензойной кислоты или 4, 5-дииод-2-аминокислоты с последующей заменой diazonиевой группы на иод в первом случае и на водород во втором.

В аналогичных условиях м-иодбензойная кислота практически не иодировалась (выделялась в неизменном виде). По-видимому, на скорость реакции оказывает влияние совпадающая ориентация у п-иодбензойной кислоты и не совпадающая у м-иодбензойной кислоты. В более жестких условиях м-иодбензойная кислота иодировалась, но с осложнениями. Из продуктов реакции было выделено вещество с т. пл. 230°, по-видимому, 3,5-дииодбензойная кислота с выходом 3—4% и смесь веществ с т. пл. 170—178° (35%). Согласно содержанию галогена в этой смеси должны находиться дииодбензойные кислоты с незначительным содержанием м-иодбензойной кислоты.

### Экспериментальная часть.

#### Иодирование п-иодбензойной кислоты

Оптимальные условия следующие.

В 100 мл круглодонной колбе смешивались п-иодбензойная кислота (4,1 г), иод (2,5 г), серная кислота уд. веса 1,84 (10 мл), ледяная уксусная кислота (55 мл) и четыреххлористый углерод (2,0 мл). Колба помещалась в сернокислотную баню, обогреваемую электрической плиткой, включенной в сеть через терморегулятор. Через насадку к колбе присоединялись обратный холодильник, капельная воронка и мешалка для механического перемешивания. При температуре 130—134° в смесь постепенно, в течение 25 мин., при сильном механическом перемешивании добавлялась азотная кислота уд. веса 1,4 в количестве 2,6 мл. Затем нагревание продолжалось еще 35 мин. Реакционная смесь охлаждалась, выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой и перекристаллизовывался из этилового спирта. Получалось 2,9 г вещества с т. пл. 255° (Выход 46,8%). Качественная проба на азот отрицательна. Содержание галогена по Степанову 67,1%; расчетное количество для дииодбензойной кислоты 67,9%. 2-х часовой синтез не увеличивал выхода продукта реакции, получасовой — снижал.

#### Иодирование м-иодбензойной кислоты

Иодирование м-иодбензойной кислоты в условиях аналогичных иодированию п-иодбензойной кислоты не приводило к ожидаемым результатам. Из реакционной смеси выделялась неизменная м-иодбензойная кислота. Увеличение количества азотной кислоты на 2 мл и времени синтеза до трех почти ничего не изменяло.

Тогда было уменьшено количество растворителя (уксусной кислоты)

в два раза. Вместо 55 мл было взято 25 мл кислоты. В этих условиях, как уже было сказано выше, по данным количественного определения галогена по Степанову, кислота иодировалась, но чистых индивидуальных продуктов реакции выделить не удалось. Видимо, в связи с несовпадающей ориентацией образуется смесь изомерных диодбензойных кислот, которую трудно разделить обычной кристаллизацией.

#### Выводы

1. Прямым иодированием в присутствии нитрующей смеси из п-иодбензойной кислоты получена 3,4-диодбензойная кислота.

2. М-иодбензойная кислота в аналогичных условиях практически не иодируется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В., Новиков А. Н. ЖОХ, 23, 1022, 1953.  
Новиков А. Н. ЖОХ, 24, 655, 1954.  
Новиков А. Н., Изв. Томского политехн. ин-та, 77, 188, 1953.

# ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11	электронсодонорные	электронсодонорные
21	11	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22	азотроизводимых	азотроизводных
33	7	акильных	алкильных
37	3	п-ацетаминобензальдегиду	п-ацетаминобензальдегида
38	23	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21	интенсивные	интенсивно
48	16	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6	хлорновыи	хлорный
93	2	до трех почти	до трех часов почти
103	4	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9	Сульфат	Сульфит
118	11	ПН	АН
126	15	20—30	20—23
127	1	углем	угля
127	6	приведенных	приведенных
129	16	при температурах	при различных температурах
132	12	разделенный	раздельный
164	4	летучие горючие	летучие на горючую массу
169	9	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10	исходящую	нисходящую