

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 диазониевой 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 стр.	электроакцепторные	электродонорные
21	11 стр.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 стр.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 стр.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетинобензальдегину	п-ацетинобензальдегида
38	23 стр.	сукциноксидизы	сукцинооксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 стр.	анилинукусная	анилин+уксусная кислота
79	6 стр.	хнояновый	яновый
93	2 стр.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 стр.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 стр.	Сульфат	Сульфит
118	11 стр.	ПН	АН
126	15 стр.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 стр.	при температурах	при различных температурах
132	12 стр.	разделенный	раздельный
164	4 стр.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 стр.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 стр.	исходящую	нисходящую