

СИНТЕЗ ЙОДПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАНТРЕНХИНОНА И ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Н. НОВИКОВ, В. Т. СЛЮСАРЧУК, Е. Ф. МАТАНЦЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Фенантренхион и его производные рекомендованы в качестве ценных фунгицидов, заменяющих высокотоксичные и дефицитные ртутьорганические препараты [1]. Известно, что часто введение йода в бензольное кольцо ароматических соединений увеличивает активность ядохимикатов. Поэтому представляло интерес получить ранее разработанным нами методом прямого йодирования в присутствии серноазотной смеси йодпроизводные фенантренхиона.

Фенантренхион получают из продуктов переработки каменноугольной смолы, следовательно, он имеет надежную и доступную сырьевую базу. Важным является всестороннее изучение свойств веществ, получаемых из каменноугольной смолы, с целью выяснения возможности более широкого применения их в органическом синтезе.

В литературе описан способ получения 2,7-дийодфенантренхиона в четыре стадии через нитро-, amino-, diaзониевые соединения [2]. Этот способ очень трудоемкий, вследствие чего йодпроизводные фенантренхиона малодоступны.

Мы получили 2-йод- и 2,7-дийодфенантренхионы из фенантренхиона в одну стадию реакцией электрофильного замещения водорода на йод в присутствии серноазотной смеси [3].

2-йодфенантренхион в литературе не описан. Строение его доказали превращением в известный 2,7-дийодфенантренхион. Он охарактеризован некоторыми производными по карбонильной группе.

Ранее этим способом мы йодировали флуоренкарбоновую и бензойную кислоты [4, 5]. Поэтому предположили, что дифеновая кислота, возможно, будет йодироваться в присутствии серноазотной смеси. Но при многочисленных попытках ввести прямым методом йод в дифеновую кислоту не удалось. По-видимому, это обусловлено пониженной электронной плотностью в ядре за счет присутствия карбоксильной группы и карбоксилированного фенила. 4,4¹-дийоддифеновую кислоту получили окислением 2,7-дийодфенантренхиона. Этот способ ранее никто не использовал, видимо, из-за недостаточно известного 2,7-дийодфенантренхиона. Дийоддифеновая кислота стала доступным соединением. Получать ее предложенным методом проще и дешевле, чем из дифеновой кислоты многостадийным способом через динитро-, диамино-, diaзониевые соединения [6].

Экспериментальная часть

Реакцию йодирования проводили в колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. К смеси 0,01 моля

исходного продукта, 0,01 г-атома или 0,01 моля йода, 150 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл четыреххлористого углерода добавляли при заданной температуре постепенно, при перемешивании, смесь из азотной d 1,4 и серной d 1,84 кислот. По окончании синтеза массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали водой, непрореагировавший йод удаляли, обрабатывая продукт реакции раствором сульфита натрия, и затем дважды кристаллизовали из ледяной уксусной кислоты.

При мольных соотношениях субстрата и йода 1 : 0,5 выделяли йодфенантренхинон, а при отношении 1 : 1 — дийодфенантренхинон. Температура плавления йодфенантренхинона 225°C, 2,7-дийодфенантренхинона — 310°C (справочная 310°C).

Найдено % : J 38,0, $C_{14}H_7JO_2$. Вычислено % : J 38,0.

Найдено % : J 55,2, $C_{14}H_6J_2O_2$. Вычислено % : J 56,0.

Для характеристики не описанного в литературе 2-йодфенантренхинона известными методами получены монооксим (т. пл. 131—132°C), моноиосемикарбазон (т. пл. 152°C) и моно-2,4-динитрофенилгидразон (т. пл. 282°C).

Зависимость выхода полученных йодпроизводных фенантренхинона от температуры реакции, от времени синтеза, от количества серной и азотной кислот представлена на рис. 1 (кривые 1—8).

Из рис. 1 следует, что для оптимальных условий получения 2-йодфенантренхинона требуется: 0,01 моля фенантрена, 0,01 г-атома йода, 150 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл четыреххлористого углерода, 0,018 моля азотной кислоты, 0,045 моля серной кислоты. Температура реакции 100°C. Время синтеза 4 часа.

В оптимальные условия синтеза 2,7-дийодфенантренхинона вносятся следующие изменения в предыдущую методику. Йода 0,01 моля, серной кислоты 0,40 моля, азотной кислоты 0,110 моля. Температура реакции 120°C, время синтеза 3,5 часа.

Получение 4,4¹-дийоддифеновой кислоты. 1,5 г 2,7-дийодфенантренхинона растворяли в 100 мл тетрагидрофурана, добавляли раствор 5 г двуххромовокислого калия в 40 мл воды и перемешивали при температуре кипения три часа. Затем смесь разбавляли водой, фильтровали и из фильтрата высаживали соляной кислотой продукт белого цвета с температурой плавления 262°C (справочная 262°C). Выход дийоддифеновой кислоты 60%.

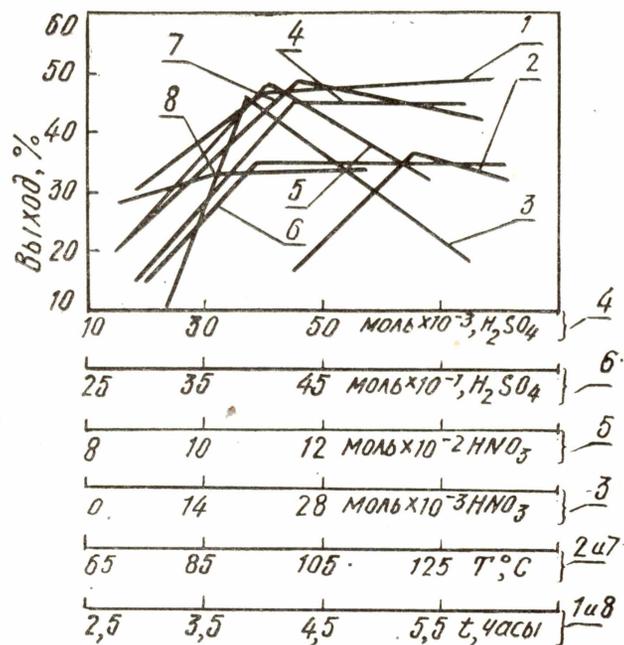


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов от условий реакций. 2-йодфенантренхинон. Температура реакции 95-100°C, серной кислоты 0,044 моля, азотной—0,016 моля, время реакции 4 часа. 1—от времени реакции; 3—от количества азотной кислоты; 4—от количества серной кислоты; 7—от температуры реакции. 2,7-дийодфенантренхинон. Время реакции 3,5 часа, температура реакции 120°C, серной кислоты 0,36 моля, азотной—0,105 моля. 2—от температуры реакции; 5—от количества азотной кислоты; 6—от количества серной кислоты; 8—от времени реакции.

Вывод

Отработаны оптимальные условия синтеза 2-йодфенантренхинона и 2,7-дийодфенантренхинона. Предложен простой, доступный способ получения 4,4¹-дийоддифеновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Шамшурин, М. З. Кример. «Физико-химические свойства органических ядохимикатов». М., «Наука», 135, 1966.
 2. K. D. Desei, R. H. Kundel, J. Indian Chem. Soc., 29, 238, 1952.
 3. А. Н. Новиков, В. Т. Слюсарчук. Авт. свид. № 197545; Бюлл. изобр. № 13, 1967.
 4. В. Т. Слюсарчук, А. Н. Новиков. ЖОХ, 3, 7, 1323, 1967.
 5. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. ЖОХ, 23, 6, 1022, 1953.
 6. Beilst., 9 основной, 924, 1927.
-