

О СООТНОШЕНИИ ОРТО/ПАРА ИЗОМЕРОВ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ ИОДИРОВАНИИ ДИФЕНИЛА

А. Н. МОСКАЛЬЧУК, А. Н. НОВИКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В последние годы предложено несколько новых методов прямого иодирования ароматических соединений [1—6]. Однако сравнительной их характеристики нет, что препятствует правильному выбору способа и условий иодирования.

Во всех методах из иода и добавок, вводимых в реакцию или электрохимически, образуется электрофильный иодирующий агент, который атакует субстрат, в результате чего возникают органические иодиды. Серьезной задачей электрофильного замещения является выяснение влияния условий на соотношение получаемых изомеров. В этом плане реакция иодирования также не изучалась.

Из представлений об электрофильном ароматическом замещении следует, что избирательность реагентов, их активность может быть сравнительно оценена путем количественного определения изомеров. Чем слабее электрофил, тем он более избирателен к определенным местам молекулы субстрата. При сильных электрофилах замещающий агент должен дать отношение изомеров, близкое к статическому.

В данной работе определена относительная активность и избирательность иодирующих электрофилов, возникаемых в уксуснокислых растворах иода, содержащих серноазотную (нитрующую) смесь, сернокислое серебро, надуксусную кислоту, надуксусную и серную кислоты, диацетаты иодозобензола и иодозомезитилена по отношению к дифенилу, и выяснено влияние условий иодирования дифенила в присутствии нитрующей смеси на соотношение (α), образующихся орто/пара изомеров.

Из результатов работы следует, что слабый иодирующий агент находится в смеси иод-иодноватая кислота ($\alpha=0,08$), табл. 3, более сильный — в системе с серноазотной смесью и сернокислым серебром ($\alpha=0,13$ и $0,13$). По селективности электрофилы, возникаемые из иода в присутствии надуксусной кислоты и диацетатов иодозосоединений, занимают промежуточное положение ($\alpha=0,10$).

Полученные активности соответствуют экспериментальным результатам исследования реакции иодирования в присутствии иодноватой и надуксусной кислот [3, 4]. Смеси из иода, уксусной и иодноватой кислот и иода, уксусной и надуксусной кислот не иодируют бензойную кислоту и нитробензол, тогда как последние иодируются в присутствии нитрующей смеси и солей серебра. Следовательно, системы с иодноватой и надуксусной кислотами действительно содержат менее активные иодирующие агенты и поэтому проявляют более высокую избирательность ($\alpha=0,08$ и $0,10$). Можно полагать, что и в присутствии диацетатов

йодозосоединений бензойная кислота и нитробензол иодироваться не будут ($\alpha=0,10$).

Причинами незначительного изменения (α) табл. 1 в зависимости от условий иодирования в присутствии нитрующей смеси является переруппировка одного изомера в другой по реакции Якобсона [7], а не действия различных иодирующих агентов.

Таблица 1

Содержание изомеров в продуктах иодирования дифенила в присутствии нитрующей смеси

Варьируемые условия синтеза	Выход иодированных продуктов, %	о-изомер %	п-изомер, %	орто/пара отношение, (α)
Температура, °С				
20	50	6	44	0,14
50	72	8	64	0,13
70	76	8	68	0,12
Время реакции: (часы)				
8	53	6	47	0,12
10	57	7	50	0,14
24	76	9	67	0,14
Количество HNO ₃ , моли:				
0,0033	70	8	63	0,13
0,0130	71	8	63	0,13
0,0260	нитруется			
Количество H ₂ SO ₄ , моли:				
0,0125	62	7	55	0,13
0,0500	71	8	63	0,13
0,0725	76	6	70	0,08
0,1000	нитруется			

Дифенил не иодируется, когда уксусная кислота заменяется на нитрометан, диметилсульфоксид, бензол, четыреххлористый углерод, нитробензол, уксусный ангидрид. Если допустить, что действующим электрофилом является продукт присоединения катиона иода к уксусной кислоте (CH₃COOH⁺) [4], можно понять, почему иодирующие агенты, образующиеся в уксуснокислых растворах иода, при различных добавках, обладают близкой селективностью. Во всех случаях действует один и тот же электрофил. Некоторое отличие в активности — результат влияния различных по природе анионов на электрофил. Таким образом, любой из рассматриваемых способов иодирования будет давать близкое изомерное распределение продуктов. Так как из добавок наиболее доступны серная и азотная кислота, метод иодирования в присутствии нитрующей смеси является удобным и простым способом получения ароматических иодидов.

Экспериментальная часть

Иодирование дифенила в присутствии серно-азотной смеси осуществляли по методике [8]. Количественно состав продуктов определяли по ИК-спектрам. Использовали полосы поглощения: для дифенила — 737 см⁻¹, п-иоддифенила — 830 см⁻¹, о-иоддифенила — 754 см⁻¹, м-изомер не определяли, так как содержание его составляло менее 1%.

Спектры снимали в растворе бензола. Точность определения изомеров 1,5%. Необходимый для построения градуировочной кривой о-иоддифенил готовили из о-иоданилина по аналогии с [9].

Во всех опытах брали 7,7 г дифенила, 6,15 г иода, 15 мл ледяной уксусной кислоты, 2,85 мл серной кислоты $d=1,83-1,84$, 0,6 мл азотной кислоты $d=1,4$. Время реакции 1 час. Результаты иодирования представлены в табл. 1.

Поскольку в пределах указанных температур и времени реакций (табл. 1) избирательность электрофила изменяется незначительно, иодирование дифенила в присутствии других добавок проводили по (1,3—5). Условия и результаты представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Условия иодирования дифенила в присутствии различных веществ

Вещества		Иод, г	Дифенил, г	Уксусная кислота, мл	Темпе- ратура реакции, °С	Время реакции, час
наименование	количества, г					
Иодноватая кислота ^а	6,9	5,8	7,7	35	80	3,0
Сернокислое серебро	4,0	6,5	3,3	15	80	1,5
Надуксусная кислота ^б		6,4	13,2	15	65	1,2
Надуксусная и серная кислоты ^в			25,0	15	70	2,5
Диацетаты иодозосоединений	0,7	1,3	6,2	50	60	2,0

Примечание: а) Добавляли 1,5 мл серной кислоты, 7,5 мл воды и 4 мл четыреххлористого углерода; б) 12 мл 12% раствора в уксусной кислоте; в) 30,5 мл 12% раствора в уксусной кислоте, серной кислоты 1,3 мл, вода 5,0 г.

Таблица 3

Содержание изомеров в продуктах иодирования дифенила в присутствии различных веществ

Используемые при иодировании добавки	Выход иодированных продуктов, %	о-изомер, %	п-изомер, %	орто/пара отношение, (α)
Нитрующая смесь	80	8	64	0,13
Сернокислое серебро	46	6	41	0,13
Надуксусная кислота	44	4	40	0,10
Иодноватая кислота	82	6	76	0,08

Выводы

1. Проведена сравнительная оценка способов иодирования ароматических соединений. По орто/пара отношению изомеров (α), образуемых из дифенила, определена активность иодирующих агентов.

2. Относительно сильные агенты находятся в уксуснокислых растворах иода, содержащих нитрующую смесь или сернокислое серебро (α=0,13), слабый — в растворе с иодноватой кислотой (α=0,08).

3. Показано, что иодирование в присутствии нитрующей смеси — наиболее простой метод синтеза многих арилиодидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Derbyschire, W. A. Waters. I. Chem. Soc., 3694, (1950).
2. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. Изв. вузов, «Химия и хим. технология», 3, 872, (1960); А. Н. Новиков, В. Т. Слюсарчук. Журнал органической химии, 3, 1323, (1967); П. И. Сиянко, А. Н. Новиков. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 14, 587, (1969).
3. H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern. Leib. Ann., 634, (1960).
4. G. Ogata, K. Nakajima. Tetrahedron., 20, 43, (1964).
5. G. Ogata, K. Aoki, I. Amer. Chem. Soc., 90, 6187, (1968).
6. L. L. Miller. Tetrahedron Lett., 1831, (1968).
7. Органические реакции. Сб. 1, М., ИЛ., 1948.
8. А. Н. Новиков. Журнал общей химии, 29658, (1959).
9. Органические реакции. Сб. 2, М., ИЛ., 1950.