

К МЕХАНИЗМУ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ С ПОМОЩЬЮ ИОДИСТЫХ СОЛЕЙ

Б. В. ТРОНОВ, Л. А. ПЕРШИНА

В руководствах по анализу органических соединений [1] в числе методов исследования органических галогенопроизводных указано действие иодистого натрия или иодистого калия. Этот метод позволяет определить положение атома галогена в некоторых галогенопроизводных. Если атомы хлора или брома стоят при соседних углеродных атомах, то при действии иодистых солей происходит образование соответствующих иодпроизводных и затем выделение иода с образованием двойной связи между углеродными атомами.

В то же время известно, что соединения с двумя атомами иода при соседних атомах углерода вполне могут существовать. Например, 1,2-дииодэтан с $t_{пл.}$ 81—82°; 1,2-дииодпропан; дииод-1,2-пропиловый спирт с $t_{пл.}$ 43° [2]

Таким образом при реакции дигалогенопроизводных с иодистыми солями должно происходить или прямое образование двойной связи в самом процессе реакции, или отщепление иода от промежуточно образовавшегося дииодюра.

В литературе есть указания, что иод может отрываться под влиянием иона иода иодистых солей [3, 4]. Однако экспериментальных доказательств этого положения мы не нашли.

В данной работе была поставлена цель непосредственным опытом проверить возможность отщепления иода под влиянием иодистых солей.

Поставленные опыты с дииод 1,2-пропиловым спиртом показали, что сам дииодпропиловый спирт представляет не очень устойчивое соединение, которое в спиртовом растворе в течение нескольких дней разлагается, выделяя иод.

Прибавление иодистого натрия ускоряет разложение в сотни раз, причем выделяющаяся молекула иода с ионом иода дает комплексный анион I_3^- . Очевидно энергия образования этого аниона и служит причиной отщепления иода от дииодорганических соединений.

Экспериментальная часть

Объектом исследования мы выбрали аллиловый спирт, который довольно легко присоединяет иод в фиолетовых растворах. Продукт иодирования 1,2-дииодпропиловый спирт имеет $t_{пл.} = 43^\circ$ после очистки щелочью и промывания водой. В методику получения 1,2-дииодпропилового спирта мы вносим небольшие изменения: реакция

лучше идет в растворителе (хлороформ) без образования продуктов окисления и их полимеризации.

Деиодирование полученного продукта производилось в растворе этилового спирта при $t = 25^{\circ}\text{C}$ различными количествами иодистого натрия.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№	Время в мин.	Без NaJ	1 М NaJ	1/2 М NaJ	1/3 М NaJ	1/4 М NaJ
		Количество выделившегося иода в %				
1	Через 2	0	9,3	9,3	9,3	8,4
2	" 4	0	17,0	13,9	16	16
3	" 10	0	57,0	33	31	20
4	" 30	0	83	47	33	22
5	" 60	0,57	93,0	52	40	25
6	" 140	1,0	97	54	47	33
7	" 180	1,0	100,0	57	50	40
8	" 240	1,7	100,0	60	—	44

Так же было изучено деиодирование в присутствии готового комплекса NaJ_3 (табл. 2) и в растворе ацетона (табл. 3).

Таблица 2

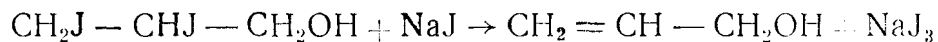
№	Время в мин.	С NaJ_3	Без NaJ_3 (контрольный опыт)
		Количество прореагировавшего иода в %	
1	Через 5	0	0
2	" 10	0	0
3	" 30	7	0
4	" 60	23	0,57
5	" 100	36	1,0
6	" 180	41	1,0
7	" 240	41	1,7

Таблица 3

	1 М NaJ	Без NaJ	1 М NaJ	Без NaJ
	в растворе ацетона		в растворе спирта	
Время в мин.	Количество прореагировавшего иода в %			
Через 1	98	0	13	0
„ 2	100	0	35	0
„ 5	100	0	51	0
„ 10	100	0	87	0,57
„ 30	100	0	97	0,57
„ 60	100	0,7	100	0,57
„ 120	100	3,0	100	0,57
„ 180	100	5,7	100	1,0
„ 240	100		100	

Выводы

1. Разложение диiodпропилового спирта сильно ускоряется присутствием иодистого натрия.
2. Предлагается следующий механизм реакции:



Энергия образования NaI_3 и служит причиной отщепления иода от иодорганических соединений. Образование ионов полииодидов I_3^- , I_7^- и I_9^- не имеет здесь большого значения.

3. В ацетоновом растворе в присутствии NaI реакция идет значительно быстрее.

Комплекс NaI_3 слабо ускоряет реакцию отщепления иода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шрайнер Р. и Фьюсон Р. Систематический качественный анализ органических соединений ИЛ, 1950.
 2. R. Dillon, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 932, 1932.
 3. R. Dillon, J. William, Ioung, I. Howard, I. Amer. Chem. Soc., **52**, 1953, 1930.
 4. A. Sinator, I. Chem. Soc., **20**, 221, 1904.
 5. H. Finkelstein, Ber. Deutsch. Chem Gesellschaft, **43**, 1528, 1910.
-