

ПРЯМОЕ ЙОДИРОВАНИЕ АНИЗОЛА, ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА И ФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В. Т. СЛЮСАРЧУК, А. Н. НОВИКОВ

(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического
синтеза ХТФ)

Ранее одним из нас было описано прямое йодирование некоторых ароматических углеводородов, их галогенозамещенных, ароматических кислот и альдегидов [1, 2] элементарным йодом в присутствии серно-азотной смеси. Эта реакция для ароматических простых эфиров, жирноароматических кислот не была исследована. Данная работа служит цели восполнить этот пробел. Для этого изучено прямое йодирование в уксуснокислой среде анизола, дифенилоксида и фенилуксусной кислоты. В результате получены 4-йодфенилуксусная кислота, 4-йод-2, 4-дийоданизолы, 4-йод- и 4,4'-дийоддифенилоксиды.

В литературе описаны способы получения перечисленных веществ, основанные на классическом методе введения йода в бензольное кольцо через нитро-амино-диазониевое соединение, и предлагаются методы прямого их получения при взаимодействии исходных веществ с йодом в присутствии дымящей азотной или йодноватой кислот [3, 4, 5, 6, 7].

Основным недостатком первого метода является многостадийность процесса. Следствием этого является значительная продолжительность синтеза и малый выход конечного соединения. Прямое йодирование в присутствии дымящей азотной кислоты сопровождается окислением и нитрованием, что затрудняет очистку продукта реакции и снижает его выход. Применение йодноватой кислоты не экономично вследствие значительных потерь йода. Избежать перечисленных недостатков позволяет метод прямого йодирования в присутствии серноазотной смеси, составленной из азотной, удельного веса 1,39—1,40, и серной, удельного веса 1,83—1,84, кислот.

Экспериментальная часть

Йодирование проводилось в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой. В смесь из исходного соединения, уксусной кислоты, тонкорастертого йода и четыреххлористого углерода (добавлялся в том случае, если реакция протекала при температуре выше 40°C) при сильном механическом перемешивании постепенно по каплям вносилась серноазотная смесь.

После окончания синтеза в колбу добавлялась вода, выпадавший осадок отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции, раствором сульфита натрия для удаления остатков йода, повторно водой и перекристаллизовывался из соответствующего растворителя до тех пор, пока температура плавления вещества не оставалась постоянной.

Йодирование фенилуксусной кислоты

Фенилуксусной кислоты 34,0 г, йода 32,0 г, ледяной уксусной кислоты 80,0 мл, четыреххлористого углерода 5 мл. Температура реакции 50°C (внутри бани), серноазотная смесь, состоящая из 28,0 мл серной и 7,5 мл азотной кислот, добавлялась в течение одного часа. Время синтеза 2 часа. Сырая п-йодфенилуксусная кислота вначале кристаллизовалась из разбавленного этанола, затем из воды. Выход 30—35%, температура плавления 134—135°C (справочная 134—135°C). Найдено, %: С 36,5; Н 2,72; J 48,21 · C₈H₇O₂J. Вычислено, %: С 36,66; Н 2,69; J 48,42.

Йодирование анизола

5,4 мл анизола, 6,35 г йода, 50,0 мл ледяной уксусной кислоты. Температура реакции 10°C (внутри бани). Добавлялась 40 минут серноазотная смесь из 2 мл серной и 1 мл азотной кислот. Продолжительность опыта 2 часа. П-йоданизол кристаллизовался из метанола. Выход 20—25%, температура плавления 52°C (справочная 52°C).

Для получения дийоданизола взято 5,4 мл анизола, 12,7 г йода, 50 мл уксусной кислоты. Температура синтеза 18—20°C (комнатная температура). Смесь кислот из 4 мл азотной и 12 мл серной добавлялась 30 минут. Время реакции 2 часа. 2,4-дийоданизол очищался кристаллизацией из метанола. Выход 45—50%, температура плавления 68—69°C (справочная 68—69°C).

Йодирование дифенилового эфира

17 г дифенилоксида, 12,7 г йода, 30,0 мл ледяной уксусной кислоты и 5,0 мл серной кислоты. Реакция проводилась при комнатной температуре. 2,0 мл азотной кислоты добавлялось в течение 1 часа. Продолжительность синтеза 1,5 часа. При кристаллизации из метанола получалось 25% 4-йоддифенилового эфира с температурой плавления 43—44°C (справочная 43—44°C) и 50—55% 4,4'-дийоддифенилового эфира с температурой плавления 140—141°C (справочная 140—141°C). При повышении температуры реакции и изменении соотношения взятых реагентов получался только дийоддифенилоксид. Найдено, %: J 42,50; C₁₂H₉OJ. Вычислено, %: J 42,0. Найдено, % J 59,57; C₁₂H₈OJ₂. Вычислено, %: J 60,01.

Выводы

1. Прямым йодированием элементарным йодом в присутствии серноазотной смеси, составленной из серной $d = 1,83—1,84$ и азотной $d = 1,39—1,40$ кислот получены 4-йоданизол, 2,4-дийоданизол, 4-йоддифенилоксид, 4,4'-дийоддифенилоксид и 4-фенилуксусная кислота.
2. Активность в реакции прямого йодирования в присутствии серноазотной смеси понижается в ряду:
анизол > дифенилоксид > фенилуксусная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. Изв. ВШ, 3, 872, (1960).
2. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. АВТ. СВИД. 162519, бюлл. изобр. № 10, (1964).
3. M. Ciannini, M. Fedi, Boll. chim. farmac. 97, № 10, 602, (1958).
4. Франц. пат. 1190174, 9. 10. 59. РЖХ, реф. 97615 П, (1960).
5. Beilst. 6, OCHOB. 208, (1923).
6. H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, Ann. 634, № 1—3, 84, (1960).
7. Beilst. 6, I доп., 109, (1931).