

О СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ЙОДА И СЕРНОАЗОТНОЙ СМЕСИ НА ФЛУОРАНТЕН И ФЛУОРЕНОН-5-КАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ

А. Н. НОВИКОВ, А. М. СЕДОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В настоящее время всемерно расширяются исследования по разработке одностадийных методов получения органических веществ. Особый интерес это направление представляет для синтеза производных ароматических углеводородов, содержащих несколько различных заместителей.

Ранее нами на некоторых объектах было показано, что йод и нитрогруппу можно ввести одновременно действием на соответствующий углеводород йода и серноазотной смеси [1].

Распространяя этот метод, мы из флуорантена и флуоренон-5-карбоновой кислоты получили в одну стадию не описанные в литературе 3-йод-8-нитрофлуорантен и 2-йод-7-нитрофлуоренон-5-карбоновую кислоту. Строение 3-йод-8-нитрофлуорантена установлено с помощью ИК-спектроскопии, а также на основании правил по электрофильному замещению в ряду флуорантена [2]. Наличие в спектре йоднитрофлуорантена полос поглощения 1450 см^{-1} и 1425 см^{-1} подтверждает замещение в положениях 3 и 8 молекулы флуорантена [3]. Строение 2-йод-7-нитрофлуоренон-5-карбоновой кислоты доказано превращением ее посредством декарбоксилирования в пиридине в известный 2,7-йоднитрофлуоренон.

Экспериментальная часть

Синтез 3-йод-8-нитрофлуорантена

10,1 (0,05М) флуорантена, 6,35 г (0,05 Г—АТ) йода и 40 мл ледяной уксусной кислоты вносили в колбу. При $40\text{--}43^\circ\text{C}$ и механическом перемешивании в колбу постепенно добавляли в течение 1 часа смесь из 5,3 мл азотной кислоты $d\ 1,4$ и 7,9 мл серной кислоты $d\ 1,83\text{--}1,84$. После прибавления нитрующей смеси через 30 минут синтез заканчивается. После охлаждения реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из толуола. Выход 3-йод-8-нитрофлуорантена 10,2 г (55%). Т. пл. $220\text{--}221^\circ\text{C}$.

Найдено %: I 34,21; N 12,33.

Вычислено %: I 34,04; N 12,51

Синтез 2-йод-7-нитрофлуоренон-5-карбоновой кислоты

В круглодонную 3-горлую колбу загружали 5,6 г (0,025 М) флуоренон-5-карбоновой кислоты, 3,17 г (0,025 Г—АТ) тонкорастертого йода и

100 мл ледяной уксусной кислоты. При температуре 117–120°С добавляли в течение 2,5 часа по каплям серноазотную смесь, состоящую из 30 мл азотной d 1,4 и 45 мл серной d 1,83—1,84 кислот. После прибавления серноазотной смеси перемешивание продолжали еще 0,5 часа. Затем реакционную массу разбавляли водой, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 2-йод-7-нитрофлуоренон-5-карбоновой кислоты 5,2 г (53%).

Т. пл. 263—264°С.

Найдено %: I 31,75; N 3,78.

Вычислено %: I 32,15; N 3,57.

Выводы

Получены в одну стадию 3-йод-8-нитрофлуорантен с выходом 55% и 2-йод-7-нитрофлуоренон-5-карбоновая кислота с выходом 53% при действии непосредственно на флуорантен и флуоренон-5-карбоновую кислоту йода и серноазотной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Новиков, Т. А. Халимова. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, VII, 698 (1962).
2. N. Campbell, N. H. Keir, I. Ch. Soc., 1233 (1955).
3. P. Cornelia, M. Ginseppe, F. Gino, T. Ginseppe. Gazz. Chim. ital., 97, 1701 (1967).