

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИХЛОРИДА О-ИОДДИФЕНИЛА

А. Н. НОВИКОВ, А. Н. МОСКАЛЬЧУК, Е. С. НОВИКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Действием молекулярного хлора на дифенил и его монозамещенные практически невозможно получить монохлорпроизводные. Образуются ди- и полихлорбифенилы.

Для того, чтобы ввести один атом, необходимо, чтобы хлор поступал в реакционную смесь в недостаточном количестве. Для этого можно использовать дихлориды йодистых арилов, скорость распада которых в широком интервале можно регулировать изменением температуры реакции.

С целью выяснения возможности использования дихлоридов для целей синтеза монохлорзамещенных дифенилов нами был приготовлен дихлорид о-йоддифенила и затем термически разложен в этиловом спирте в присутствии этилена. Этилен и этиловый спирт должны перехватывать избыточные количества хлора и способствовать таким образом монохлорированию дифенила.

Из продуктов реакции термического разложения дихлорида выделили вещество с т. пл. 110—111° С. Качественная реакция на йод и хлор положительна. Молекулярный вес: найдено криоскопически 320, вычислено для йодхлордифенила 314,5 — $C_{12}H_8ClI$. Найдено %: С—46,1; Н—2,4; I+Cl—50,7. Вычислено: С—45,8; Н—2,6; I+Cl—51,6.

В ИК-спектре его отсутствуют характеристические частоты для бензольного кольца в дифениле (695—710 $см^{-1}$), содержится частота для связи С—Cl (685 $см^{-1}$), полоса плоских деформационных колебаний для 1,2-замещенных бензола, частоты неплоских деформационных колебаний для двух смежных атомов водорода (830 $см^{-1}$), для связей

$\diagup C=C \diagdown$ (1471 $см^{-1}$) и $=\dot{C}-H$ (1795 $см^{-1}$) бензольного кольца.

На основании изложенного считаем, что при термическом разложении дихлорида о-йоддифенила в этаноле в присутствии этилена образуется неописанный в литературе 2-йод-4-хлордифенил.

Экспериментальная часть

Йодирование дифенила [1]. В смесь из 38,5 г дифенила ледяной уксусной кислоты, 31,8 г йода и 27,5 мл серной кислоты ($d=1,83$) при температуре 36°С при перемешивании добавляли в течение часа и 15 минут 4,8 мл азотной кислоты ($d=1,4$). По окончании реакции массу охлаждали, разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали и невошедший в реакцию йод отгоняли водяным паром.

Из смеси изомеров монойоддифенила *n*-изомер выделяли кристаллизацией из этанола. После отгонки части дифенила выпадала маслянистая жидкость, которая затем переходила в маслообразное легкоплавкое вещество с температурой плавления 53—55°С. Выход 12%.

Так как изомерные йоддифенилы незначительно отличаются друг от друга, по температурам кипения перегонкой в вакууме очистить *o*-йоддифенил не удалось. Только многократной перекристаллизацией из петролейного эфира получил *o*-йоддифенил с температурой плавления 55°С. В ИК-спектре его имеются частоты, характерные для монозамещенного (701 см^{-1}) и 1,2-дизамещенного (762 см^{-1}) бензольных колец, а также полосы для связей >C=C< и =C—H .

Получение дихлорида

О-йоддифенила [2]. 13,3 *o*-йоддифенила растворили при нагревании в 50 мл ледяной уксусной кислоты и добавляли при перемешивании 13,1 г хлористого сульфурила. После часа стояния осадок дихлорида отфильтровывали, промывали уксусной кислотой до отрицательной реакции на свободный хлор. Выход дихлорида почти количественный.

Термическое разложение дихлорида *o*-йоддифенила

Колбу с обратным холодильником, содержащую 15 г дихлорида и 100 мл этанола помещали на водяную баню и при температуре 40°С в смесь пропускали 2 часа 3,5 л этилена. Затем отгоняли часть этилового спирта и тотчас после охлаждения извлекали твердый продукт с температурой плавления 104—105°С в количестве 7 г. (Выход 55%). После кристаллизации из этанола температура плавления повышалась до 110—111°С. При дальнейшей кристаллизации *т. пл.* не изменялась.

Выводы

1. Получен дихлорид 2-йоддифенила, который в спиртовом растворе разлагается до 4-хлор-2¹-йоддифенила.

2. Строение 4-хлор-2¹-йоддифенила подтверждено элементарным анализом, определением молекулярного веса и ИК-спектрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Новиков. ЖОХ, 29, 58, 1959.
2. Б. Кареле, О. Нейланд. ЖОХ, 98, 18, 1968.