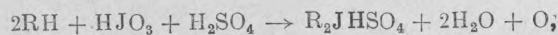


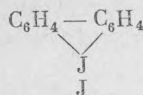
Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент
Академии Наук СССР

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

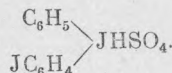
Известны лишь единичные примеры образования иодониевых солей из соединений иода, в которых последний не связан с углеродом. Сюда относится недавно открытая Мэссоном и Рэсом⁽¹⁾ реакция иодноватой кислоты с некоторыми ароматическими соединениями, протекающая по схеме:



названная авторами прямым иодонированием (Jodilation). Самопроизвольное разложение двойных солей иодистого фенилдиазония с иодной ртутью, как показал один из нас, приводит к образованию, наряду с иодбензолом, иодистого дифенилиодония⁽²⁾. Разложением хлористого дифенилен-*o-o'*-тетразония иодистым калием Маскарелли получил своеобразную соль иодония с атомом иода в гетероцикле⁽³⁾:

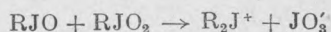


Значительно ранее открыты и гораздо более общее применение имеют методы синтеза диарилииодониевых солей, исходящие из органических соединений многовалентного иода. Так, впервые были получены Виктором Мейером при реакции иодозосоединений с концентрированной серной кислотой⁽⁴⁾ соли типа

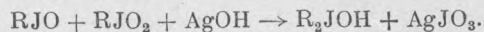


Затем Виктор Мейер разработал наиболее с тех пор применявшийся способ, основанный на взаимодействии иодозосоединений с иодосоединениями в присутствии окиси серебра⁽⁵⁾. Соли диарилииодониев получают при взаимодействии арилиодидхлоридов с диарилртутью по Вилльгеродту⁽⁶⁾, или с гриньяровым реактивом; в последнем случае выходы впрочем совершенно незначительны⁽⁷⁾. Иодосоединения в некоторых случаях дают соли диарилииодониев при взаимодействии с иодистым калием⁽⁸⁾. Образование иодониевых оснований при взаимодействии иодозо- и иодосоединений в присутствии окиси серебра один из нас и Макарова⁽⁹⁾ интерпретировали как реакцию, в которой иодосоединение арилирует иодо-

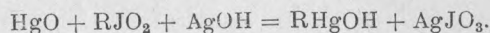
зосоединение, заменяя O" на C₆H₅', а окись серебра уводит из сферы реакции ион подноватой кислоты по схеме:



или



Заменяв в этой реакции иодозосоединение другим веществом, способным воспринять радикал,—окисью ртути,—удалось воспроизвести реакцию арилирования, протекающую по аналогичной схеме:



А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков⁽¹⁰⁾ показали, что широкий ряд металлоорганических соединений, как, например олово-, свинцово-, сурьмяно- и мышьяковоорганические соединения, способен арилировать окись ртути, а также сулему.

Нами было выяснено, что ароматические оловоорганические соединения являются наиболее хорошими арилирующими агентами^(13, 14, 15, 16). Реакции с ними текут в мягких условиях, часто при комнатной температуре, с высокими выходами. В дальнейшем мы исходили из некоторой аналогии соединений трехвалентного иода и окисной ртути, которую один из нас и Макарова однажды уже использовали⁽⁹⁾.

Учитывая многостадийность существующих методов синтеза солей диариллиодониев, мы решили попытаться синтезировать их непосредственным арилированием такого доступного соединения многовалентного иода, как треххлористый иод, и остановились в первую очередь на олово- и ртутьноорганических соединениях в качестве арилирующих средств. Мы нашли, что фенилтрихлоролово реагирует с раствором JCl₃ в разбавленной соляной кислоте энергично и с разогреванием с почти количественным образованием хлористого дифенилиодония, т. е. арилирует JCl₃ так же хорошо, как и сулему.

К раствору 2 г (0,008 м) треххлористого иода в 10 мл разбавленной (1 : 10) соляной кислоты добавлено 5 г (0,017 м) фенилтрихлоролово. Реакция протекает с выделением тепла, раствор при этом быстро обесцветился. Через полчаса реакционная смесь охлаждена, осадок отделен и разложен кипячением с водой. Горячий раствор отфильтрован, из него по охлаждению выделилось 0,8 г хлористого дифенилиодония. Маточный раствор упарен до небольшого объема, при этом выделилось еще 1,15 г того же вещества. Общий выход соответствует 72% теории. Перекристаллизованный из воды продукт плавится при 230°, превращаясь в смесь C₆H₅J и C₆H₅Cl. Эта реакция может быть гладко, с высокими выходами, проведена также постадийно. Эквимолекулярные количества треххлористого иода и фенилтрихлоролово ниже 5° реагируют в солянокислом растворе с образованием фенилиодидхлорида: раствор 1 г (0,004 м) JCl₃ в соляной кислоте (1 : 1) охлажден до -10°, сюда по каплям при перемешивании прибавлено 1,3 г (0,004 м) фенилтрихлоролово. Выпавший, слегка желтоватый, осадок отсосан, промыт холодной соляной кислотой, затем спиртом и эфиром.

Выход 0,9 г 82 % теории.
0,1670 г вещ.: 11,73 мл Na₂S₂O₃; T = 0,02540 г/мл.
Найдено активного хлора 25,54.
Вычислено для C₆H₅JCl₂ 25,83.

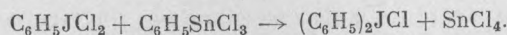
0,55 г полученного фенилиодидхлорида превращено обычным путем в иодозобензол.

0,1390 г вещ.: 12,12 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $T = 0,02540$ г/мл.

Найдено активного кислорода 7,14.

Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$ 7,27.

Фенилиодидхлорид, в свою очередь, легко, с хорошим выходом арилируется второй молекулой фенилтрихлорстаннана при комнатной температуре.



2 г (0,007 м) фенилиодидхлорида залиты 10 мл соляной кислоты (1 : 1), сюда добавлено 3 г (0,01 м) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$, реакция идет с разогреванием. Через час осадок отделен, разложен кипячением с водой. Горячий раствор отфильтрован, по охлаждению из него выделилось 1,1 г хлористого дифенилиодония. При упаривании маточного раствора получено еще 0,8 г. Общий выход равен 83% теории. После двукратной перекристаллизации из воды продукт плавится с разложением при 229° .

Описываемый метод может быть использован также для синтеза из арилиодидхлоридов и несимметричных солей иодониев типа $\text{RR}'\text{JCl}$.

Легко уже на холоду идет арирование JCl_3 также дифенилртутью $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{JCl}_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl} + \text{HgCl}_2$. Однако в этом случае выход несколько ниже вследствие побочного образования иодбензола.

2,5 г (0,007 м) дифенилртути залиты раствором 2 г (0,008 м) JCl_3 в разбавленной соляной кислоте (1 : 10) при энергичном перемешивании; наблюдалось разогревание. Для уменьшения образования иодбензола, реакционный сосуд охлаждался водой. Через 15—20 мин. реакция закончилась. Осадок отсосан, промыт спиртом и эфиром. После двукратной перекристаллизации из воды плавится с разложением при $168\text{—}170^\circ$:

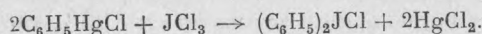
0,1542 г вещ.: 0,0608 г HgS .

Найдено Hg 34,0.

Вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl HgCl}_2$: Hg 34,11.

Мейер и Хартманн⁽¹⁷⁾ описали двойную соль такого же состава, плавящуюся с разложением при $172\text{—}175^\circ$. Указание Вилльгеродта⁽¹⁸⁾, что ему не удалось приготовить продукт такого состава, является, очевидно, недоразумением. Выход двойной соли 2,1 г, что соответствует 51% теории. Кроме того констатировано образование иодбензола.

Для синтеза иодониевой соли может быть использована и ртутноорганическая соль:



К раствору 2 г (0,008 м) треххлористого иода в 10 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 10) добавлено 5,3 г (0,017 м) $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$. Смесь нагревалась на водяной бане один час. По охлаждению смеси осадок отсосан, из фильтрата выделился маслянистый слой иодбензола. Для освобождения хлористого дифенилиодония от связанной с ним хлорной ртути осадок суспендирован в большом объеме воды и в суспензии осторожно осажден серводородом. Сернистая ртуть отфильтрована, фильтрат выпарен. После трехкратной перекристаллизации из воды продукт плавится с разложением около 230° . Выход сырого продукта 1,12 г, что соответствует 42% теории. Для определения количества образовавшегося иодбензола он был извлечен из фильтрата эфиром. Эфирная вытяжка высушена хлористым кальцием. По отгонке эфира осталось 0,5 г иодбензола (идентифицирован в виде фенилиодидхлорида, которого получилось 0,6 г), что соот-

ветствует 30% взятого в реакцию треххлористого иода. Выход соли подония, вероятно, можно увеличить проведением реакции на холоду.

Исходя из аналогии с реакцией арилирования сулемы металлоорганическими соединениями, а также такими веществами, как арилборные⁽¹²⁾, арилсульфиновые⁽¹¹⁾ кислоты и т. п., надо думать, что и арилирование JCl_3 отнюдь не ограничено олово- и ртутноорганическими соединениями. Однако и в данном виде новый метод синтеза иодониевых солей имеет, как нам кажется, преимущества простоты и краткости перед прежними.

Кафедра органической химии
Московского института тонкой химической
технологии им. Ломоносова

Поступило
19 VIII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Masson, Race, Journ. Chem. Soc., 1718 (1937). ² Несмеянов, ZS. f. anorg. Chem., 178, 300 (1929). ³ Mascarelli, C., 1, 133 (1908); C., 11, 2005 (1909). ⁴ Meyer, Hartmann, B., 27, 426 (1894). ⁵ Meyer, Hartmann, B., 27, 504 (1894). ⁶ Willgerodt, B., 30, 56 (1897). ⁷ Herworth, Journ. Chem. Soc., 119, 1244 (1921). ⁸ Willgerodt, B., 29, 2008 (1896). ⁹ Несмеянов, Макарова, ЖОХ, 3, 257 (1933); B., 66, 199 (1933). ¹⁰ Несмеянов, Кочешков, ЖОХ, 4, 1102 (1934); B., 67, 317 (1934). ¹¹ Peters, B., 38, 2567 (1907). ¹² Michaelis, Becker, B., 15, 182 (1882); 17, 244 (1894). ¹³ Фрейдлина, Кочешков, Несмеянов, ЖОХ, 5, 1171 (1935); B., 68, 565 (1935). ¹⁴ Несмеянов, Фрейдлина, ЖОХ, 7, 43 (1937); B., 69, 1631 (1936). ¹⁵ Фрейдлина, Несмеянов, Токарева, ЖОХ, 7, 262 (1937); B., 69, 2019 (1936). ¹⁶ Фрейдлина, Несмеянов, ДАН, XXVI, 59 (1940). ¹⁷ Meyer, Hartmann, B., 27, 1594 (1894). ¹⁸ Willgerodt, Organ. Verb. mit mehrwertigem Jod, стр. 83 (1914).