

## ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА ИОДИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ

Л. А. ПЕРШИНА, И. М. БОРОДИНА

(Представлено профессором доктором химических наук Б. В. Троновым)

Известно, что бромирование бензола можно вести не только в присутствии таких, обычных для подобных реакций катализаторов, как галогениды железа, алюминия, цинка [1] и др., но и с пиридином. Причиной ускоряющего действия пиридина при этой реакции является, надо думать [2] то, что пиридин с бромом образует комплекс, в котором один атом галогена входит в состав катиона. Это ведет к активации брома. Комплексный катион присоединяется тоже комплексно к углеродному атому бензола, затем водород того же звена и бром обмениваются местами. В результате образуются бромбензол и пиридиновый катион.

Иод менее активен, чем бром, и активация иода пиридином, как показал опыт, не приводит к иодированию бензола. Однако если взять более реакционноспособное ароматическое соединение, именно фенол, то он сам по себе в бензольном растворе не реагировал с иодом, но прореагировал с ним при прибавлении пиридина [3]. Очевидно здесь иодирование также прошло благодаря образованию комплекса, имеющего иод в составе катиона. Еще более активным должен быть пиридиновый комплекс хлористого иода, так как последний и сам по себе полярен, причем иод имеет положительный заряд.

В настоящей работе мы изучили действие на фенол и резорцин иода и хлористого иода в свободном виде (в эфирном растворе, где тоже возникают комплексы, но мало диссоциированные) и в присутствии пиридина.

Опыты с фенолом показали, что свободный иод в эфире не дает положительных результатов. Применение пиридина, а также иодирование хлористым иодом привели к образованию смеси моно-, ди- и три-иодопродуктов, из которой были выделены с незначительным выходом пара-иодфенол и триод-2, 4, 6-фенол.

При иодировании резорцина свободным иодом в эфире, а также в присутствии пиридина получена смесь моно-иодопродуктов с незначительным количеством (10—11%) триод-2, 4, 6-резорцина. Опыты с хлористым иодом привели к образованию триод-2, 4, 6-резорцина.

Лучшим иодирующим средством оказался хлористый иод с пиридином. В этих условиях из фенола получен хороший выход (60%) триод-2, 4, 6-фенола. Выход триод-2, 4, 6-резорцина при этом методе иодирования повышается до 70%.

### Экспериментальная часть

#### Иодирование свободным иодом

К фенолу и резорцину прибавляли раствор иода в эфире. Отношение исходных продуктов к иоду 1:1 и 1:3. После нагревания в течение 30 мин на водяной бане реакционные смеси промывали раствором соды и сушили плавленым поташем.

При иодировании фенола масло, оставшееся после испарения эфира, представляло собой непрореагировавший фенол.

При иодировании резорцина, в случае соотношения исходных продуктов 1:1, после обычной обработки и испарения эфира получено масло, которое медленно в течение недели кристаллизовалось. Кристаллы имели

температуру плавления  $63^{\circ}$ , что соответствует моногидрату 4-иод—резорцина. Выход 15%.

При соотношении исходных продуктов 1:3 получен триод—2, 4, 6-резорцин с температурой плавления— $144-145^{\circ}$ . Выход 10%.

#### Иодирование комплексом иода с пиридином

К эфирным растворам фенола и резорцина прибавляли смесь пиридина с иодом. После 30 мин нагревания реакционные смеси обрабатывали сначала разбавленной соляной кислотой (1:3) для разрушения образующегося комплекса пиридина с фенолом и продуктами иодирования его, затем — обычным путем.

Выход продуктов иодирования фенола составляет 17%. Среди них моно-иод-фенолы и диодфенолы. Триод-фенола не обнаружено.

При соотношении исходных веществ 1:1 продуктом иодирования резорцина является моногидрат 4-иод-резорцина. Выход 50%. При соотношении исходных веществ 1:3 получен триод—2, 4, 6—резорцин. Выход 20%.

#### Иодирование хлористым иодом

В круглодонные колбы, содержащие эфирные растворы фенола и резорцина, через обратный холодильник приливали только, что перегнанный хлористый иод [4]. Реакционные смеси нагревали в течение 30 мин на водяной бане.

При иодировании фенола (соотношение исходных веществ 1:3) дробной перекристаллизацией из воды выделено 16% моно-иод-фенолов; перекристаллизацией из спирта получили 13% триод-2, 4, 6-фенола с температурой плавления  $156^{\circ}$ .

Продуктами иодирования резорцина, при соотношении исходных веществ 1:1, являются моно-гидрат 4-иод-резорцина с выходом 41% и триод-2, 4, 6-резорцин—6,4%.

При соотношении исходных веществ 1:3 получен триод-2, 4, 6—резорцин с выходом 50%.

#### Иодирование хлористым иодом с пиридином

Пиридин образует комплексы с одной и с двумя молекулами хлористого иода:

Мы пользовались в своей работе первым комплексом, не выделяя его в свободном состоянии, а получали непосредственно перед реакцией приливая пиридин к хлористому иоду.

14,7 г хлористого иода смешали с 7,2 г пиридина. К раствору, содержащему 3 г фенола в 30 мл эфира, постепенно прибавляли пиридин с хлористым иодом. Смесь нагревали на водяной бане в течение 30 мин.

После обычной переработки и перекристаллизации из водного спирта получен триод—2, 4, 6—фенол с температурой плавления  $156^{\circ}$ . Выход 60%. Анализ на иод—80,6%, вычислено 80,7%. 10,45 г хлористого иода смешали с 5,4 мл пиридина. К эфирному раствору 2,45 г резорцина постепенно прибавляли пиридин с хлористым иодом. После нагревания и обычной обработки получено 7,5 г (70%) триод—резорцина с температурой плавления  $144^{\circ}$ . Анализ на иод: 77,8%; вычислено 78%.

При соотношении резорцина к хлористому иоду с пиридином 1:1 получено 13% триод—2, 4, 6—резорцина.

#### Выводы

1. Изучено действие иода и хлористого иода в эфирном растворе и в присутствии пиридина на фенол и резорцин.

2. Показано, что реакция иодирования фенолов значительно ускоряется пиридином.

3. Иодирование хлористым иодом в присутствии пиридина можно рекомендовать как препаративный метод синтеза 2, 4, 6-триодфенола и 2, 4, 6-триодрезорцина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В., Першина Л. А. ЖОХ, 24, 1608, 1954.
2. Тронов Б. В. Изв. ТПИ, 83, 64, 1956.
3. Тронов Б. В., Колесникова С. Ф. Сообщения ВХО им. Менделеева, 1, 46, 1953.
4. Корякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, стр. 158, 1955.
5. Фялков Я. А., Музыка И. Д. ЖОХ, 18, 1205, 1948