

Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова

Химический факультет

Синтез N-2,4-динитрофенил-
N'-o-иодбензоил-п-фенилендиамина

Курсовая работа
по органической химии
студента 3XX гр. XXXXX XX
Руководитель: к.х.н., доцент XXXXX XX
Преподаватель: к.х.н., доцент XXXXX XX

Москва-2000

Содержание

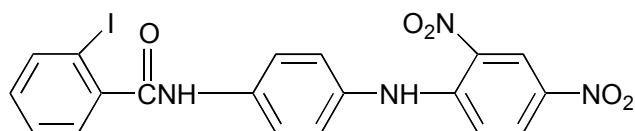
1. Введение	3
2. Литературный обзор	4
2.1. Методы получения ароматических соединений, содержащих амидную связь	4
2.2. Методы синтеза 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина	10
2.3. Методы получения орто-иодбензойной кислоты	13
2.4. Методы синтеза хлорангидрида о-иодбензойной кислоты	17
3. Обсуждение результатов	18
4. Экспериментальная часть	23
4.1. Стадия I. Получение 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина	23
4.2. Стадия II. Получение о-йодбензойной кислоты.	24
4.3. Стадия III. Получение хлорангидрида о-иодбензойной кислоты	25
4.4. Стадия IV. Получение N-2,4-динитрофенил-N'-о- иодбензоил-п-фенилендиаминa	26
5. Выводы	27
6. Список литературы	28
Приложение 1	30

1. Введение

В настоящее время накоплен огромный материал по органическим электронно-донорно-акцепторным системам различного типа. Это понятие предполагает, что в системе, то есть в определенной молекуле или их ансамбле, одновременно присутствуют функциональные структурные единицы с избытком или, соответственно, дефицитом электронной плотности – при суммарной четности электронов или электронейтральности молекулы в целом. При этом под донорно-акцепторным понимают системы с одноэлектронным переносом заряда. Наличие донорных и акцепторных строго локализованных в молекуле функций при отсутствии прямого сопряжения их π -электронных систем составляет суть соединения с внутримолекулярным переносом заряда.

В литературе [1] описано большое количество соединений с внутримолекулярным переносом заряда, обладающих различным строением и свойствами. При этом существуют условные системы их классификации, среди которых можно выделить две: а) классификация по длине мостика и б) классификация по числу мостиковых цепочек. При этом под мостиком понимают ту часть молекулы, которая не является донором либо акцептором, а просто соединяет разнесенные в пространстве донорную и акцепторную части.

В данной работе предложен путь синтеза не описанного ранее в литературе соединения с внутримолекулярным переносом заряда, которое обладает одним одночленным и одним двучленным мостиком:



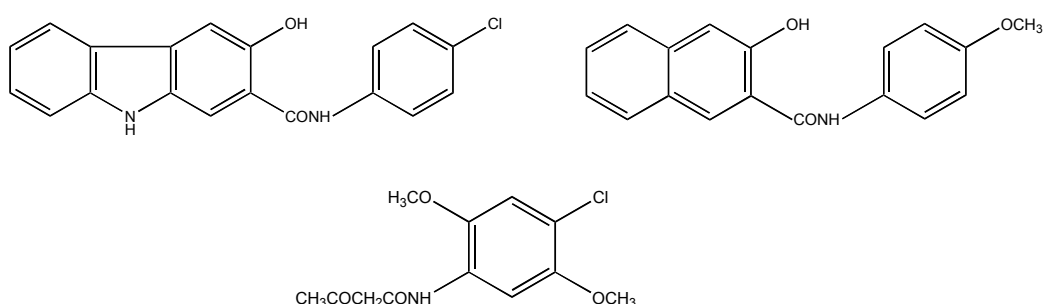
2. Литературный обзор

2.1. Методы синтеза ароматических соединений, содержащих амидную связь

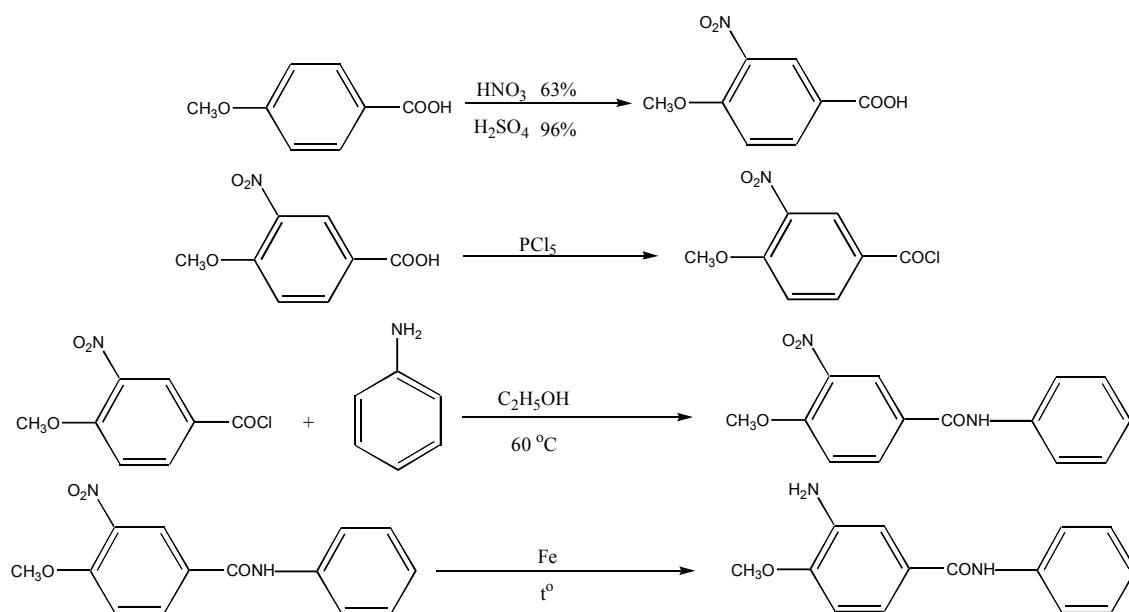
В литературе описано немного способов синтеза ароматических соединений, содержащих амидную связь. Их можно разделить на три группы:

- 1) Взаимодействие хлорангидридов кислот и аминов;
- 2) Взаимодействие фосфазо-соединений и кислот;
- 3) Ацилирование аминов в условиях металлокомплексного катализа;
- 4) Взаимодействие кислот и первичных аминов в кипящем оксидоле.

Чаще всего ароматические соединения, содержащие амидную связь, получают при взаимодействии хлорангидридов кислот и аминов. Таким методом, например, получают азотолы [2], к которым относятся ариламиды 2-окси-3-нафтойной кислоты, а также о-оксикарбоновых кислот, являющихся производными, например, карбазола, антрацена и β -кетокрбоновых кислот:

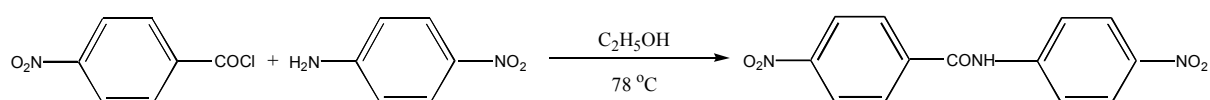


Также в работе [2] описано получение этим методом амидной связи в более простых соединениях, имеющих линейное строение. Примером может служить получение 3-амино-4-метоксибензанилида последовательным нитрованием *p*-метоксибензойной кислоты, переводением ее в хлорангидрид реакцией с PCl_5 , взаимодействием с анилином в горячем спирте и восстановлением 3-нитро-4-метоксибензанилида железом:



Это вещество представляет собой соединение с внутримолекулярным переносом заряда; двучленным мостиком в нем служит амидная связь.

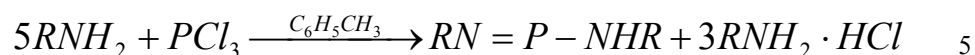
Для получения соединений с внутримолекулярным переносом заряда, содержащих нитробензоил этот метод также пригоден. Так, взаимодействием *p*-нитробензоилхлорида с *p*-нитроанилином было получено другое соединение с внутримолекулярным переносом заряда с одним двучленным мостиком – 4,4'-динитробензанилид [2]:



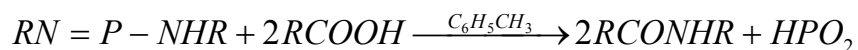
В работе [3] описано получение замещенных анилидов *o*-иодбензойной кислоты взаимодействием хлор-, бром- и фтор-ангидридов *o*-иодбензойной кислоты и X-замещенных ароматических аминов ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, где X - 2-Cl, 2-Br, 4-Br) при 35-55 °C в метаноле

Другим распространенным методом синтеза N-замещенных амидов кислот является взаимодействие фосфазо-соединений непосредственно с кислотой [4].

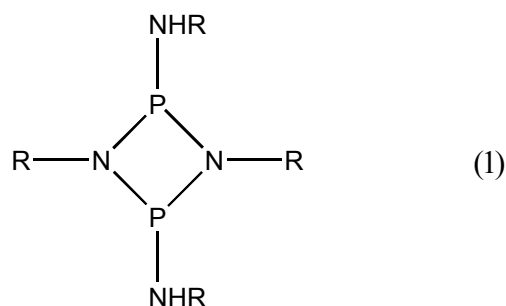
Фосфазо-соединение получают взаимодействием первичных аминов с трихлоридом фосфора:



Далее полученное фосфазо-соединение вводится в реакцию с кислотой:



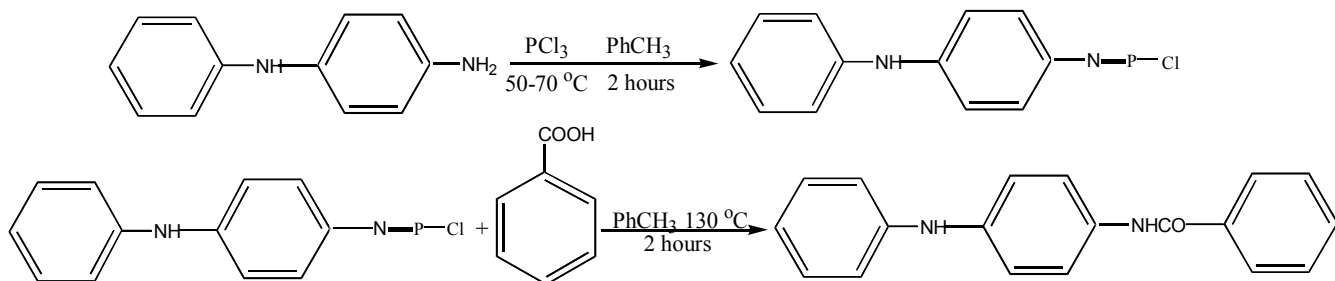
При этом ключевой стадией, безусловно, является образование фосфазо-соединения, димер которого, вероятно, имеет следующую структуру:



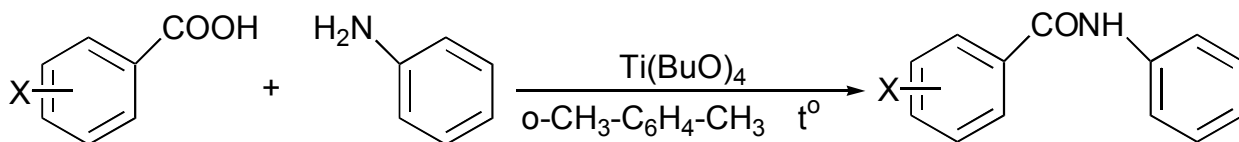
В работе [4] экспериментально подтверждено, что фосфазо-соединения, имеющие структуру типа (1) могут быть получены только для первичных аминов. При этом удовлетворительный выход (>60%) конечных соединений, имеющих амидную связь, достигается как при взаимодействии с алифатическими, так и с ароматическими кислотами.

Первоначально при взаимодействии фосфазо-соединения с кислотой образуется вязкий оранжевый осадок метафосфорной кислоты. Поскольку большинство получаемых амидов растворимы в толуоле, их растворы от метафосфорной кислоты отделяют декантацией. Далее продукты реакции выкристаллизовывают из толуола, обрабатывают 20% раствором карбоната натрия и проводят перегонку с паром для отделения от толуола. В случае жидких амидов их экстрагируют эфиром с последующей перегонкой. В случае твердых амидов реакционную смесь после отгонки толуола фильтруют и полученное вещество промывают водой. Очистку полученных таким образом веществ проводят перекристаллизацией из 95%-го этанола. Авторы указывают на то, что в ряде случаев в результате синтеза было получено чистое вещество, и перекристаллизация для его очистки не требовалась.

В работе [4-5] этим методом из N-фенил-п-фенилендиамина, бензойной кислоты и трихлорида фосфора был получен 4-анилинобензаниlid (выход 74%):



Наиболее привлекательным методом синтеза ариламидов ароматических кислот является ацилирование ароматических аминов ароматическими карбоновыми кислотами, минуя промежуточные стадии получения производных карбоновых кислот: галогенангидридов, ангидридов, эфиров. Однако непосредственное взаимодействие ароматических карбоновых кислот с ароматическими аминами протекает в жестких условиях при температуре более $200\text{ }^\circ\text{C}$ с низким выходом ($<30\%$) и образованием побочных продуктов, либо требует применения в качестве катализаторов соединений мышьяка. Однако существуют другие методы, основывающиеся на использовании в качестве катализаторов протонных кислот, соединений непереходных и переходных металлов, чаще всего Ti(IV) . Так, в работе [6] было исследовано ацилирование анилина замещенными бензойными кислотами в присутствии тетрабутоксититана в кипящем о-ксилоле с образованием анилидов замещенных бензойных кислот:



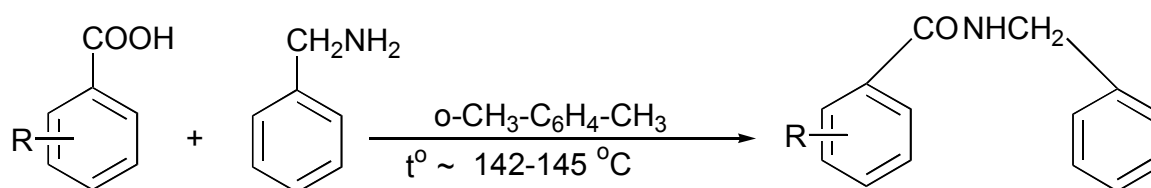
Где X – NO_2 , Br, Cl, F, I, CH_3 , OCH_3 , NH_2 , COOH .

Авторы отмечают, что каталитическая активность различных образцов тетрабутоксититана существенно различается. Свежеперегнаный в вакууме или в токе аргона тетрабутоксититан обладает низкой активностью. Активность увеличивается по мере

«старения» катализатора в результате длительного хранения (~4-6 месяцев), вероятно вследствие взаимодействия с водой. Скорость катализируемого тетрабутоксититаном ацилирования анилина бензойной кислотой зависит от условий синтеза. При этом лучшие результаты достигаются при интенсивном кипячении реакционной смеси и использовании тетрабутоксититана, который хранился 4-6 месяцев (58% за час).

Как отмечают авторы, наибольшей реакционной способностью (выход до 98% за 1 час) обладают орто-замещенные бензойные кислоты, содержащие электроноакцепторные заместители (галогены или нитро-группу). Так, в случае интересующей нас орто-иодбензойной кислоты выход составил 57%, 83%, 98% за 0,15 часа, 0,3 часа и 1 час соответственно. Очистку полученного таким образом анилида орто-иодбензойной кислоты проводили, перекристаллизовывая продукт реакции из спирта.

В работе [7] также проводили ацилирование ароматических аминов ароматическими карбоновыми кислотами. В отличие от предыдущего метода, здесь в реакцию вводили непосредственно кислоту и амин в отсутствие какого-либо катализатора. К раствору кислоты в о-ксилоле прибавляли раствор бензиламина в о-ксилоле и кипятили реакционную смесь:



где R – H, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 3-NH₂, 4-NH₂, 2-OH, 3-OH, 3-CH₃O, 4-CH₃O, 2-Cl, 3-Cl, 2-Br, 2-I, 3-I, 3-NO₂.

Указывается, что в случаях о-бромбензойной и салициловой кислот поступали иным образом. Так, эти кислоты были сначала превращены в соответствующий хлорангидрид кипячением с SOCl₂, который далее вводился в реакцию с бензиламином в присутствии триэтиламина. Интересно отметить, что в случае интересующей нас о-иодбензойной кислоты, взаимодействие происходит напрямую, хотя и с не очень

большим выходом (44%). При этом получается бензиламид о-иодбензойной кислоты с т.пл.130-131 °С.

Эта реакция была проведена с 16 различными замещенными бензойными кислотами, выходы колебались от 30% в случае незамещенной бензойной кислоты до 100% в случае м-метоксибензойной кислоты. При этом наибольшим выходом характеризовались реакции с участием бензойных кислот, содержащих группу в положении 3 по отношению к карбоксильной группе. Для очистки полученных бензиламидов кислот использовали их перекристаллизацию из спирта, четыреххлористого углерода и ацетона.

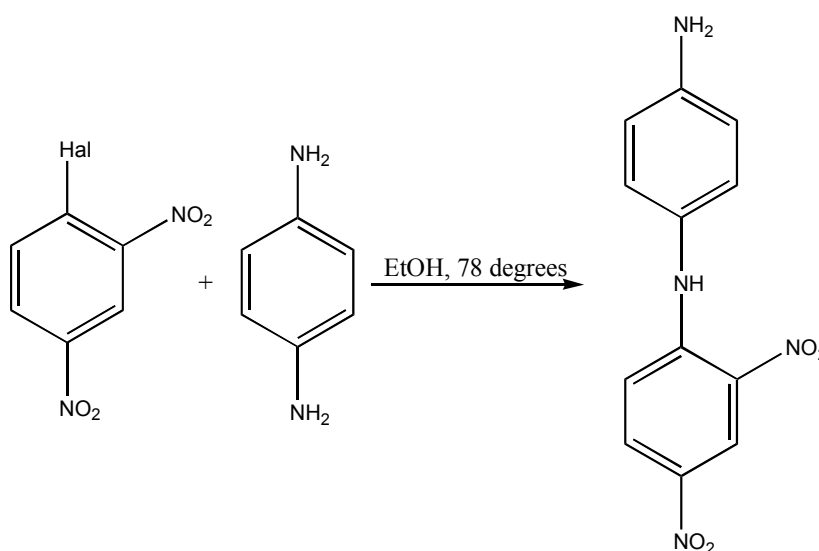
В настоящей работе для получения N-2,4-динитрофенил-N'-орто-иодбензоил-парафенилендиамин нами был использован первый из описанных выше методов синтеза ароматических амидов. Исходными веществами служили 4-амино-2',4'-динитро-дифениламин и хлорангидрид орто-иодбензойной кислоты, методы получения которых будут рассмотрены ниже.

2.2. Методы синтеза 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина

В литературе описано немного способов получения 4-амино-2',4'-дифениламина. Способы синтеза этого соединения и его аналогов, описанные в литературе, можно разделить на две группы:

- 1) нуклеофильное замещение атома галогена в 2,4-динитрогалогенбензолах парафенилендиамином;
- 2) гидролиз N-ацилпроизводных 4-амино-2',4'-динитродифениламина.

Представителем первой группы методов можно считать рассмотренную в работах [8-10] реакцию нуклеофильного замещения атома галогена в 2,4-динитрогалогенбензоле, протекающую под действием пара-фенилендиамина в кипящем спирте:



Где Hal – F, Cl

Авторы [8] провели сравнительный анализ влияния заместителя в 2,4-динитрогалогенбензолах на их реакционную способность в реакциях замещения. При этом были рассмотрены стадии и многостадийный механизм протекания реакции. На первой стадии 2,4-динитрогалогенбензол образует аддукт состава 1:1 с исходным амином. Это легко объясняется с использованием электронной теории валентности Льюиса, согласно которой амин является основанием, а 2,4-динитрогалогенбензол – кислотой. Авторы сообщают, что полученный таким образом комплекс может быть выделен в свободном виде. Его

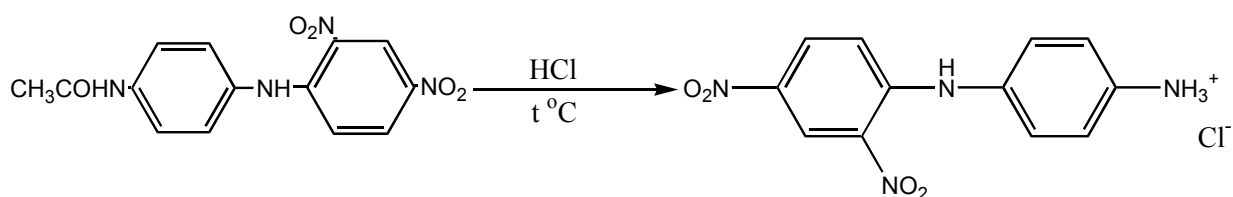
солеобразное строение подтверждается тем, что он растворим в воде и при взаимодействии с нитратом серебра образует осадок соответствующего галогенида серебра.

Если на полученную таким образом соль подействовать каким-либо основанием Брёнстеда, которое могло бы «снять» молекулу галогенводорода, то в результате может быть выделен свободный амин, который сам по себе в воде не растворим.

В результате авторы [8] приходят к выводу, что, согласно электронной теории валентности Льюиса, реакционная способность 2,4-динитрогалогенбензолов будет тем выше, чем более электроотрицательный характер имеет заместитель-галоген. Это хорошо согласуется с современными представлениями о механизме и условиях протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматических системах [11].

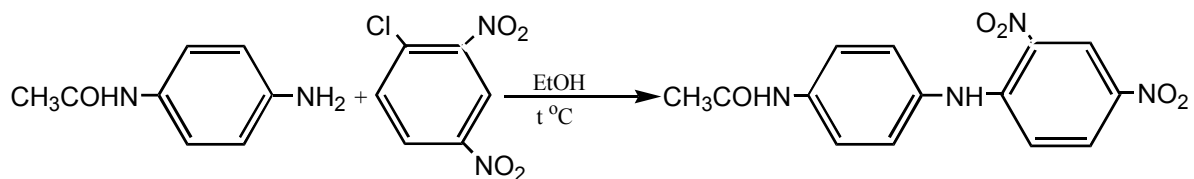
В связи со сделанными выводами можно прогнозировать для 2,4-динитрофторбензола более высокую реакционную способность, чем для 2,4-динитрохлорбензола, так как в первом случае атом галогена более электроотрицателен и, следовательно, создает на атоме углерода более высокий положительный заряд, что ускоряет атаку нуклеофила.

Другим методом синтеза, описанным в работе [12], является гидролиз N'-[2,4-динитрофенил]-N-ацетил-пара-фенилендиамина:



Реакция протекает под действием водного раствора соляной кислоты при нагревании. При этом, по-видимому, образуется солеобразный продукт – хлорид 4-(2',4'-динитрофенил)-фениламмония. Он хорошо растворим в воде и водном спирте. Далее, как это было описано выше, полученную соль обрабатывают водным раствором слабого минерального основания-ацетата натрия. При этом выпадает в осадок продукт - 4-амино-2',4'-динитро-дифениламин (выход не указан). При этом получается достаточно чистое вещество.

Исходный N'-[2,4-динитрофенил]-N-ацетил-пара-фенилендиамин получают, согласно работе [12], взаимодействием N-ацетил-парафенилендиамина с 2,4-динитрогалогенбензолом:



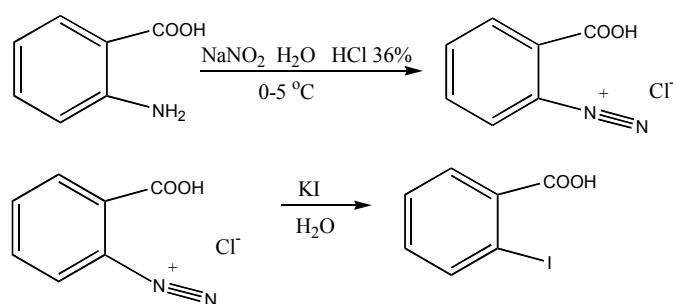
В данной работе 4-амино-2',4'-динитродифениламин получали исходя из 2,4-динитрофтор- и 2,4-динитрохлорбензола и п-фенилендиамина.

2.3. Методы получения орто-иодбензойной кислоты

Для исходной орто-иодбензойной кислоты существует по крайней мере несколько методов получения:

- 1) Реакция солей диазония с KI;
- 2) Окисление орто-иодтолуола;
- 3) Окисление 2-иод-1-этил-бензола;
- 4) Обмен атома брома в ортобромбензойной кислоте на иод;
- 5) Модификация реакции Канниццаро для о-иодбензальдегида;
- 6) Взаимодействие трифторацетатов арилртути с раствором иода;
- 7) Взаимодействие пара-иоднитробензола с KCN в спирте (при этом орто-иодбензойная кислота получается в качестве побочного продукта).

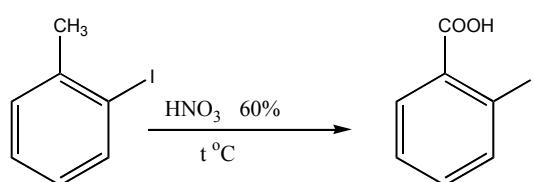
Первый метод, описанный в работах [13-17], заключается в реакции антралиловой кислоты с нитритом щелочного металла в присутствии трехкратного количества минеральной кислоты. При этом образуется раствор соли диазония, который затем вводят в реакцию с раствором иодида щелочного металла. При этом диазо-группа замещается на иод по ион-радикальному механизму, описанному в [18].



Выход этой реакции довольно высок (>80%). При этом исходная антралиловая кислота является доступным и относительно недорогим реагентом. Единственным ограничением данного метода является высокая чувствительность солей диазония к изменениям температуры. Так, выше 5 °C они разлагаются с выделением азота и образованием фенолов в водном растворе. При этом, вообще говоря, замещение диазо-группы может происходить не только на гидроксил воды, но и на

любой другой нуклеофил, присутствующий в реакционной смеси, так как N_2 - хорошая уходящая группа.

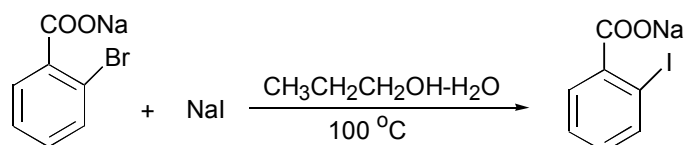
Второй метод представляет собой окисление метильной группы орто-иодтолуола сильными окислителями до карбоксильной группы. Так, в работе [19] предложен путь синтеза, основанный на кипячении смеси орто-иодтолуола и концентрированной (плотность 1.34) азотной кислоты в бензоле в течение 3-4 часов. При этом образуется довольно чистое вещество (т.пл. 160-162 °С, выход не указан):



К недостаткам данного метода можно отнести то, что орто-иодтолуол является относительно дорогим и редким веществом. В этой же работе для окисления метильной группы орто-иодтолуола использовали подкисленный раствор перманганата калия.

Аналогично, в работе [20] описано окисление 2-иод-1-этилбензола действием на него при нагревании до 110-130 °С водного раствора азотной кислоты (плотность 1,08).

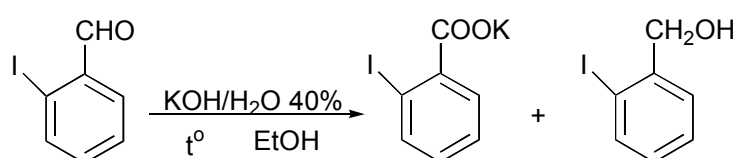
Метод, основанный на обмене атома брома на иод, был описан в работе [21]: на кипящий (100 °С) раствор соли орто-бромбензойной кислоты действовали концентрированным раствором иодида натрия в пропанол-1. После прибавления всего раствора NaI нагревание продолжали еще в течение 12 часов. Выход составил 75%.



Интересны некоторые модификации этого метода. Так, в работе [22] описан быстрый метод получения орто-иодбензойной кислоты, меченной радиоактивными нуклидами по атому галогена. Метод основан на использовании в качестве катализаторов изотопного обмена

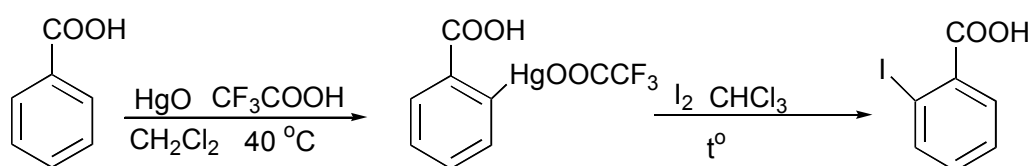
производных галогенароматических соединений солей меди(I). В случае орто-иодбензойной кислоты и ее производных обмен проводят с Na^*I без добавления носителя в присутствии CuCl при комнатной температуре в воде в течение 10 минут. При этом радиохимический выход продукта составляет величину порядка 90% и более. Этот метод может быть использован для получения радиофармацевтических препаратов, меченных по иоду.

В работе [23] описано получение о-иодбензойной кислоты из 2-иодбензальдегида при нагревании с 50%-ным водным раствором KOH в спирте:



При этом, очевидно, протекает реакция Канниццаро, так как авторы указывают на образование о-иодбензилового спирта. Однако, помимо о-иодбензойной кислоты сообщается об образовании большого числа примесей, представляющих собой, очевидно, продукты термической деструкции. Выход не указан.

Другим современным способом получения о-иодбензойной кислоты является описанный в [24] метод, основанный на превращении бензойной кислоты в соответствующий трифторацетат арилртути с последующей обработкой раствором иода в кипящем хлороформе в течение 2 часов. Для разложения образующегося при этом комплекса, строение которого не приводится, реакционную смесь после прибавления раствора иода кипятят в течение нескольких часов:



Этим методом о-иодбензойная кислота может быть получена с хорошим выходом (конкретные цифры не указываются) и т.пл. $161\text{ }^\circ\text{C}$.

В работе [14] упоминается образование о-иодбензойной кислоты в качестве побочного продукта реакции п-иоднитробензола с цианидом калия в спиртовом растворе. Реакцию проводят в запаянной стеклянной трубке при 200 °С. Образовавшийся цианид гидролизуют раствором КОН, а затем подкисляют раствор для выделения кислоты. Выходы и основного и побочного продукта не указаны, температура плавления орто-изомера несколько ниже описанной в других работах [15-16].

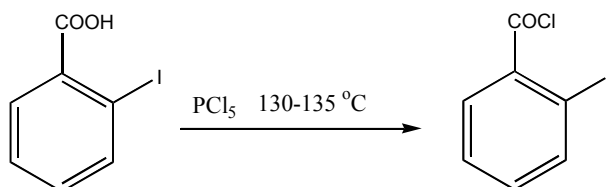
В данной работе для получения о-иодбензойной кислоты был выбран первый метод, в связи с относительной доступностью исходных веществ и технической легкостью синтеза.

2.4. Методы синтеза хлорангида о-иодбензойной кислоты

Методы получения хлорангида орто-иодбензойной кислоты, как и любой другой органической кислоты, немногочисленны:

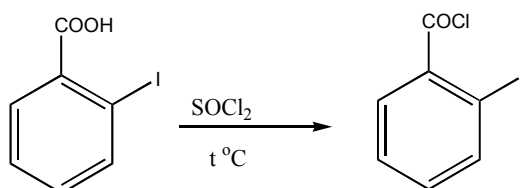
- 1) Взаимодействие кислоты и PCl_5 ;
- 2) Взаимодействие кислоты и SOCl_2 .

В работе [25] хлорангидрид орто-иодбензойной кислоты получали, используя реакцию орто-иодбензойной кислоты с пятихлористым фосфором, которая протекает при нагревании смеси сухих реагентов до $130-135\text{ }^\circ\text{C}$ в обычной круглодонной колбе:



Полученный хлорангидрид необходимо очищать, так как в результате реакции образуется большое количество смолообразных веществ (очевидно, продуктов термической деструкции хлорангида). Сам хлорангидрид, как и все соединения этого класса, легко гидролизуется на воздухе, что значительно усложняет условия его хранения. Фактически, его необходимо вводить в дальнейшие превращения сразу же после получения и очистки.

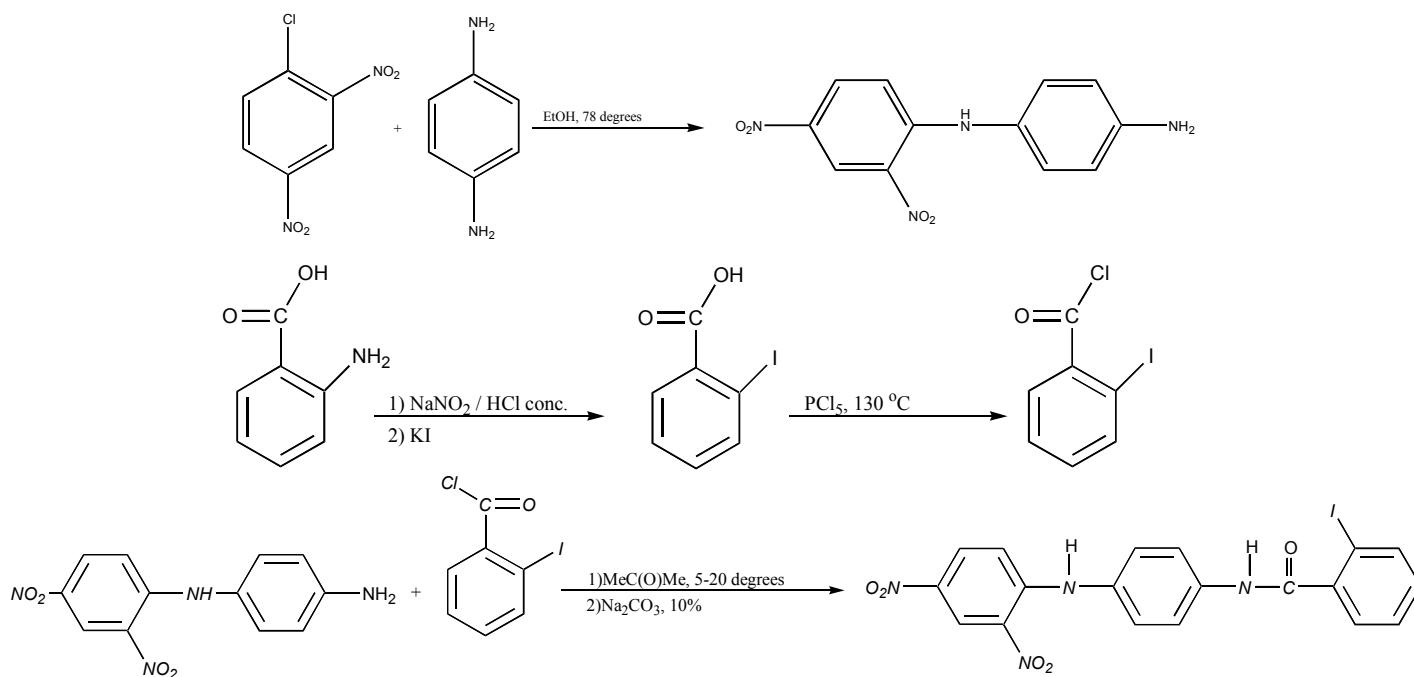
В работах [17, 26] для превращения орто-иодбензойной кислоты в хлорангидрид ее обрабатывали тионилхлоридом SOCl_2 при нагревании до кипения. Выход составил $> 60\%$. Вещество очищали перегонкой под вакуумом ($T_{\text{кип.}} 135\text{ }^\circ\text{C} / 14\text{ мм рт. ст.}$).



В данной работе хлорангидрид о-иодбензойной кислоты получали реакцией о-иодбензойной кислоты и PCl_5 по методу, описанному выше.

3. Обсуждение результатов

В результате анализа литературного материала было решено синтезировать N-2,4-динитрофенил-N'-о-иодбензоил-п-фенилендиамин согласно следующей схеме:



Для получения о-иодбензойной кислоты из антралиновой кислоты была использована методика, описанная в [27]. Хлорангидрид о-иодбензойной кислоты, 4-амино-2',4'-динитро-дифениламин и N-о-иодбензоил-N'-2,4-динитрофенил-фенилендиамин получали, используя лабораторные методики.

Для синтеза 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина в качестве исходного соединения был использован не только 2,4-динитрофторбензол, но и 2,4-динитрохлорбензол. При этом в случае использования 2,4-динитрофторбензола реакция прошла более полно, о чем свидетельствует более высокий выход и температура плавления (в случае 2,4-динитрофторбензола-99,3% и 187 °С, а в случае 2,4-динитрохлорбензола-64,5% и 184,9-186,5 °С соответственно). Это подтверждает сделанные в ходе анализа литературы выводы о влиянии электроотрицательности галогена на реакционную способность 2,4-

динитрогалогенбензолов в реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом кольце.

При переосаждении 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина, полученного на первой стадии, его цвет стал более светлым, а маточный раствор приобрел темную окраску, что говорит об очистке вещества от примесей. Температура плавления продукта, синтезированного из 2,4-динитрофторбензола, совпала с указанной в литературе [12], что говорит о чистоте полученного вещества. Выход составил 13,6 г – 0,0496 моль (100,1% от методического и 99,3% от теоретического).

В последующих стадиях был использован 4-амино-2',4'-динитро-дифениламин, полученный из 2,4-динитрофторбензола, как более чистый.

На стадии синтеза о-иодбензойной кислоты диазотированием антралиловой кислоты, при получении раствора хлорида диазония поддерживали температуру реакционной смеси в диапазоне 0-5 °С для предотвращения возможного разложения соли и образования фенола. При этом возможные побочные реакции образования триазена и азосочетания были подавлены за счет введения в реакционную смесь более чем трехкратного избытка соляной кислоты.

При прибавлении к раствору соли диазония раствора KI осадок не образовывался, что говорит о нормальном протекании реакции. Но уже при начале нагревания реакционной смеси было отмечено образование осадка о-иодбензойной кислоты и выделение азота.

Очистку о-иодбензойной кислоты проводили, переосаждая полученное вещество водой из спирта. При этом экспериментально было установлено, что для полного растворения 1 г продукта требуется 1,5 мл 96%-го этанола, а для полного осаждения соответствующего количества о-иодбензойной кислоты необходимо прилить к полученному раствору 2 мл воды.

Выход составил 6 г – 0,024 моль (100 % от методического и 70 % от теоретического). Совпадение т.пл. (160 °С) полученной о-иодбензойной кислоты с литературными данными [20] говорит о ее чистоте.

При получении хлорангидрида о-иодбензойной кислоты разогревание и частичное плавление реакционной смеси при механическом смешивании кислоты и PCl_5 говорит, вероятно, о том, что реакция начинается уже при комнатной температуре. В ходе же нагревания реакционной смеси на водяной бане стенки колбы постепенно покрывались темным налетом. Оставшийся в колбе Кляйзена после очистки хлорангидрида перегонкой в вакууме твердый осадок черного цвета представлял собой, по-видимому, продукты термической деструкции неустойчивого при высоких температурах хлорангидрида. Очевидно, слабая красно-фиолетовая окраска продукта также объясняется выделением иода при частичном разложении хлорангидрида.

Синтез хлорангидрида проводили два раза. В первый раз было получено малое количество продукта, так как при перегонке под вакуумом большая часть вещества осмолилась (очевидно, был неисправен прибор - об этом говорило высокое значение давления – 30 мм рт. ст.). Во второй раз перегонка в вакууме проводилась при 14 мм рт. ст. При этом было получено необходимое для проведения следующей стадии количество хлорангидрида.

Полученный хлорангидрид имел широкий интервал температуры плавления, что характерно, согласно литературным данным [26], для этого вещества. Масса полученного хлорангидрида о-иодбензойной кислоты - 5,9 г – 0,0022 моль (выход 93% от методического и 85 % от теоретического).

На заключительной стадии синтеза реакция, как это и было указано в использованной методике, прошла не до конца. Об этом говорит красное окрашивание ацетона при кипячении продукта реакции за счет непрореагировавшего 4-амино-2',4'-динитродифениламина и невысокий (50% от теоретического) выход продукта. Однако, узкий интервал температуры плавления (238-241°C) говорит о чистоте продукта, хотя для веществ с такой молярной массой (504 г/моль) характерен широкий интервал температур плавления. Для подтверждения строения полученного вещества были сняты ИК- и ЯМР(^1H)-спектры.

Характеристические полосы поглощения ИК-спектра, подтверждающие наличие соответствующих функциональных групп, приведены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики ИК-спектра полученного соединения.

№	ω , см^{-1}	Соответствующая функциональная группа
1	750	NO_2
2	770	$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$
3	833	NO_2
4	854	NO_2
5	1330	NO_2 (ν_s)
6	1520	NO_2 (ν_{as})
7	1552	Бензольное кольцо
8	1600	Бензольное кольцо
9	1630	Бензольное кольцо
10	1665	$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ (полоса "Амид I")
11	3360	$-\text{NH}-$

В ИК-спектре не была обнаружена полоса, соответствующая иоду ($600-500 \text{ см}^{-1}$), так как она находится вне диапазона, в котором снимался спектр ($700-3800 \text{ см}^{-1}$).

Для отнесения полос полученного спектра ЯМР (^1H) с использованием пакета программного обеспечения «ACD Labs» были рассчитаны значения химических сдвигов, которые должны иметь ядра водорода, имеющиеся в этом соединении. Полученные результаты были сравнены с экспериментально наблюдаемыми значениями (табл. 2).

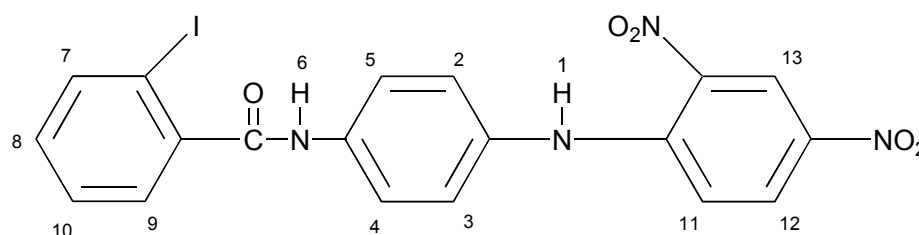


Табл. 2. Экспериментальные и расчетные значения химических сдвигов протонов (в миллионных долях по δ -шкале)

№ ядра ^1H	Химический сдвиг (расчетное значение)	Абсолютная погрешность расчета	Химический сдвиг (экспериментальное значение)
1	7,14	3,61	10,1
2	7,24	0,39	7,30
3	7,24	0,39	7,30
4	7,43	0,11	7,46
5	7,43	0,11	7,46
6	10,9	2,2	10,5
7	7,81	0,29	7,82
8	7,12	0,15	7,13
9	7,43	0,35	7,22
10	7,53	0,42	7,48
11	7,35	0,23	7,32
12	8,24	0,02	8,16
13	9,00	0,12	8,90

3. Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие вещества: антралиловая кислота марки х.ч., PCl_5 марки х.ч., 2,4-динитрофторбензол марки х.ч., п-фенилендиамин марки х.ч., 96%-ный гидролизный этанол, бензол марки х.ч., ацетон марки х.ч., KI марки ч.д.а., NaNO_2 марки ч.д.а., фиксанал HCl (ч.д.а.), Na_2SO_3 марки ч.д.а., $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а., Na_2CO_3 марки х.ч.

Спектры ЯМР (^1H) регистрировали на спектрометре "Bruker AM-360" (растворитель- $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$). ИК-спектр регистрировали с использованием спектрометра UR-20 в вазелиновом масле.

Стадия I

Получение 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина

5,4 г (0,05 моль) п-фенилендиамина было растворено в 50 мл горячего спирта, раствор фильтровали и помещали в трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой. Колба была помещена на кипящую водяную баню.

9,3 г (0,05 моль) 2,4-динитрофторбензола было растворено в 50 мл горячего спирта и по каплям прибавлено при интенсивном перемешивании к раствору п-фенилендиамина. При этом сразу же начал выпадать осадок бордового цвета. Время прибавления 20 минут. Затем в реакционную смесь был введен по каплям горячий раствор 4,1 г $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Далее перемешивание продолжали еще 40 минут, выключали обогрев и давали реакционной массе остыть до комнатной температуры (оставляли на ночь). Полученный осадок цвета "гнилой вишни" отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали в стакане 10 мл горячего спирта, затем 15 мл горячей воды и уже на фильтре 4 мл холодного спирта.

Полученный сырой продукт был далее растворен в 100 мл горячего ацетона. К полученному раствору было затем прилито при интенсивном перемешивании 80 мл воды. После приливания первой порции воды (40 мл) было отмечено начало образования кристаллической фазы 4-амино-

2',4'-динитро-амино-дифениламина. При последующем приливании воды количество осадка увеличивалось. После прибавления 75 мл воды опалесценция прекратилась, что говорит о полном осаждении продукта.

Полученный 4-амино-2',4'-динитро-дифениламин был высушен на воздухе в течение 3 суток при комнатной температуре. Далее вещество взвесили и определили его температуру плавления. Выход составил 13,6 г – 0,0496 моль (100,1% от методического и 99,3% от теоретического). Т. пл. 187 °С. Литературные данные – 187 °С [12].

Стадия II

Получение о-йодбензойной кислоты

В стакан емкостью 100 мл вносили 4,8 г (0,035 моль) антралиловой кислоты и 14 мл концентрированной HCl (36 %). Затем добавляли 6 г толченого льда и 6 мл воды, помещали в баню со льдом и солью и при перемешивании термометром, на шарик которого надета каучуковая муфта, охлаждали до 0 °С (синтез вели в вытяжном шкафу). После этого осторожно по каплям приливали раствор 2,5 г (0,036 моль) NaNO₂ в 4,5 мл воды, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5 °С и не выделялись оксиды азота.

К полученному раствору хлорида диазония добавляли 0,2 г талька [Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀], фильтровали на воронке Бюхнера (приемник охлаждали водой до 0 °С) и медленно при перемешивании приливали по каплям раствор 7,2 KI (0,043 моль) в 9 мл воды.

Затем нагревали реакционную смесь в течение 2 часов на кипящей водяной бане и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали осадок на воронке Бюхнера, промывали его на фильтре 20 мл воды, 5 мл свежеприготовленного 50%-го раствора NaHSO₃, снова водой (25 мл).

В результате реакции было получено кристаллическое вещество желто-коричневого цвета, которое было затем переосаждено водой из спирта. При этом в пересчете на 1 г кислоты для растворения

потребовалось 1,5 мл 96%-го спирта, а для полного осаждения – 2 мл воды.

Далее вещество высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 2 суток. Выход составил 6 г – 0,024 моль (100 % от методического и 70 % от теоретического). Т. пл. 160 °С. Литературные данные – 160 °С [20].

Стадия III

Получение хлорангидрида о-иодбензойной кислоты

6 г (0,024 моль) о-йодбензойной кислоты и 5,6 г (0,026 моль) мелкорастертого пятихлористого фосфора помещали в круглодонную колбу емкостью 50 мл, встряхиванием перемешивали содержимое. При этом реакционная смесь заметно разогревалась (до ~ 50-60 °С) и начинала плавиться. Далее ее грели на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Колба была закрыта обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. По окончании реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Затем содержимое колбы при помощи маленьких (~2 мл) количеств бензола переносили в колбу Кляйзена и смесь разгоняли в вакууме. При этом было получено 3 фракции. Первая кипела при комнатной температуре (p=20 мм рт. ст.) и была идентифицирована как бензол. Вторая имела т.кип. 31 °С/16 мм рт.ст. (POCl₃). Третья фракция имела т.кип. 134 °С/ 14 мм рт.ст. и была окрашена в слабый красно-фиолетовый цвет. В колбе Кляйзена осталось твердое вещество черного цвета. Масса полученного хлорангидрида о-иодбензойной кислоты - 5,9 г – 0,0022 моль (выход 93% от методического и 85 % от теоретического). Т. пл. 33-36 °С. Литературные данные – т.пл. 33-45 °С., т.кип. 134 °С/ 14 мм рт. ст [26].

Стадия IV

Получение N-2,4-динитрофенил-N'-о-иодбензоил-п-фенилендиамина

2,3 г (0,0084 моль) 4-амино-2', 4'-динитродифениламина, синтезированного на стадии I, поместили в трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, погруженную в охлаждающую баню (лед в воде), прибавили 9 мл ацетона.

Суспензию интенсивно перемешивали и прибавляли по каплям отфильтрованный раствор 2,5 г (0,0094 моль) хлорангидрида о-иодбензойной кислоты в 5 мл бензола. В процессе прибавления раствора хлорангидрида следили за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20 °С.

Далее перемешивание продолжали еще 20 минут, прибавляли по каплям 10%-ный раствор Na_2CO_3 до слабощелочной реакции $\text{pH} \sim 8-9$ (10 мл раствора). Перемешивание продолжали еще в течение 15 минут.

Осадок желто-коричневого цвета отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали в стакане 30 мл горячего спирта, 30 мл горячей воды и кипятили в течение 5 минут в ацетоне (50 мл) в колбе емкостью 100 мл, закрытой обратным холодильником. При этом ацетон окрасился в светлый бордовый цвет (остатки непрореагировавшего продукта первой стадии), а осадок изменил свой цвет от желто-коричневого до желто-оранжевого.

Далее осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера и высушен на воздухе при комнатной температуре в течение 2 суток.

Выход N-2,4-динитрофенил-N'-о-иодбензоил-п-фенилендиамина составил 2,1 г – 0,0042 моль (96% от методического и 50% от теоретического). Т. пл. 238-241 °С. Полученное соединение представляло собой кристаллическое вещество темно-желтого цвета. ИК- и ПМР-спектры приведены в приложении 1.

5. Выводы

1. Собраны литературные данные по методам синтеза амидов карбоновых кислот и исходных веществ для синтеза N-о-иодбензоил-N'-2,4-динитрофенил-п-фенилендиамин.
2. Синтезирован 4-амино-2', 4'-динитро-дифениламин с выходом, близком к теоретическому.
3. Получена о-иодбензойная кислота и ее хлорангидрид с высоким выходом.
4. Из хлорангида о-иодбензойной кислоты и 4-амино-2',4'-динитро-дифениламина синтезирован N-о-иодбензоил-N'-2,4-динитрофенил-п-фенилендиамин с выходом 50% от теоретического.
5. Строение N-о-иодбензоил-N'-2,4-динитрофенил-п-фенилендиамин подтверждено ИК- и ЯМР (^1H)-спектрами.

6. Список литературы

1. Фрейманис Я. Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда. Рига: Знание, 1985. 191с.
2. Химия. Большой энциклопедический словарь/ Гл. ред. Кнунянц И. Л. Изд. 2-е. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. 792 с.
3. Lee I., Shim C. S., Chung S. Y., Kim H. Y., Lee H. W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1988. Pt. 2. N 11. P. 1919-1923. РЖХим. 1989. 12Б4044.
4. Grimmel H. W., Guenther A., Morgan J. F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. N 4. P 539-542.
5. Večeřa M. // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1957. Vol 22. P. 1584-1594.
6. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 9. С. 1968-1972.
7. Vincent A. C. // J. Chem. And Eng. Data. 1982. Vol. 27. N 4. P. 479-481. РЖХим. 1983. 4Ж161.
8. Buehler C. A., Hisey A., Wood J. H. // J. Am. Chem. Soc. 1930. Vol. 52. N 11. P 1939-1944.
9. Kawashiro O. // J. pharm. Soc. Japan. 1955. Vol. 75. N 5. P. 97-101.
10. Nietzki R., Ernst O. // Chem. Ber. 1890. Bd 23. N 6. S. 1852-1856.
11. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 2. 888 с.
12. Симонов И. Н. // ЖОХ. 1940. Т. 10. С. 1220-1224. Beilst. Bd 13. E3. S. 116.
13. Ashutosh S. // Analyst. 1988. Vol. 113. N 2. P. 259-262. РЖХим. 1988. 15Е167.
14. Griess P. // Chem. Ber. 1871. Bd 4. N 9. S. 521-522.
15. Richter V. V. // Chem. Ber. 1871. Bd. 4. N 9. S. 553-555.
16. Wachter W. // Chem. Ber. 1893. Bd 26. S. 1744-1751.
17. Толстая Т. П., Егорова Л. Д., Лисичкина И. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 12. С. 2781-2787.
18. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1977. 320 с.
19. Kekulé A. // Chem. Ber. 1904. Bd 7. S. 1006-1007.
20. Mascarelli A., Longo M. // Gazzetta Chim. Ital. 1941. Vol. 71. P. 397-401. Beilst. Bd 9. E3. S. 1432.

21. Rule H. G., Barnett A. J. G. // J. Chem. Soc. 1932. Vol. 15. N 11. P. 2728-2732.
22. Stanko V. I., Iroshnikova N. G., Volkov A. F., Klimova A. I. // Int. J. Appl. Radiat. And Isotop. 1984. Vol. 35. N 12. P. 1129-1132. РЖХим. 1985. 12Б4525.
23. Lock G. // Chem. Ber. 1930. Bd 63. N 4. S. 855-867.
24. Srivastava T. N., Pande M. N. // Synth. And React. Inorg. And Metal-org. Chem. 1983. Vol. 13. N 8. P. 1003-1013. РЖХим. 1984. 15Ж313.
25. Cohen J., Raper W. // J. Chem. Soc. Vol. 85. P. 1272. Beilst. Bd 9. S. 364.
26. Raiford C. L., Lankelma H. P. // J. Am. Chem. Soc. 1925. Vol 47. P. 1111-1123.
27. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органичесокм практикуме. М.: Химия, 1974. С.199.

Приложение 1