

**Московский Государственный Университет  
имени М.В. Ломоносова**

---

**Химический Факультет  
Кафедра органической химии  
Лаборатория органического синтеза**



***Синтез 4-нитро-4'-метилдифенила.***

Курсовая работа  
студента 30X группы  
XXXXXXXXX X.X.

научный руководитель работы:

к.х.н. XXXXXXXXX X.X.

асп. XXXXXXXXX X.X.

стаж. XXXXXXXXX X.X.

преподаватель:

к.х.н. XXXXXXXXX X.X.

**Москва 2001**

## Содержание

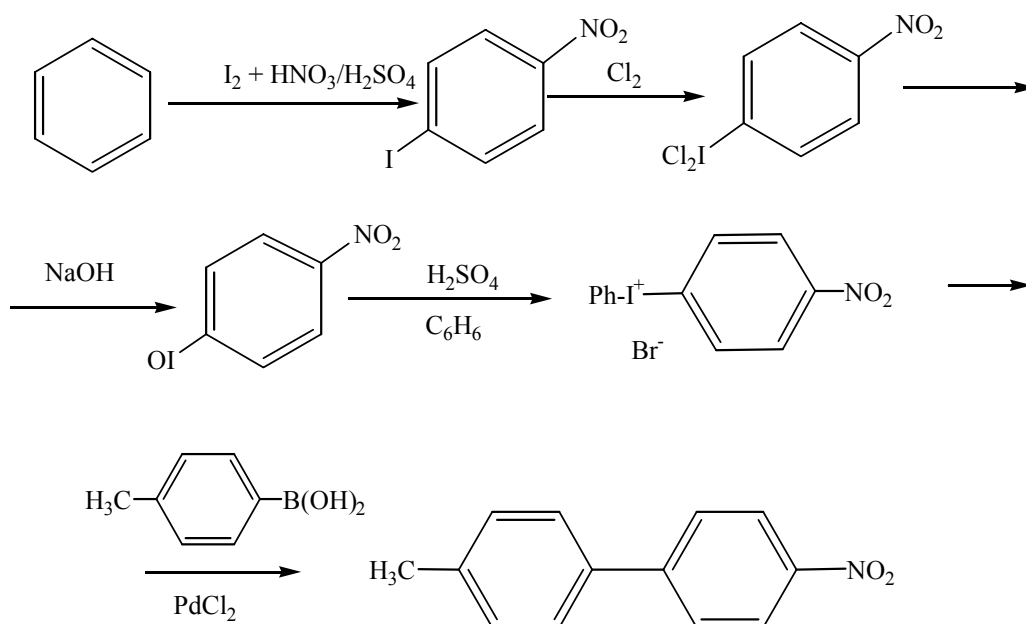
1. Введение	3
2. Литературный обзор	4
2.1. 4-нитроидбензол	4
2.2. 4-нитро(дихлороиодо)бензол	5
2.3. 4-нитроидозобензол	6
2.3. 4-нитродифенилиодоний бромид	7
2.4. 4-нитро-4'-метилдифенил	7
3. Экспериментальная часть	9
4. Спектральные характеристики полученных соединений	11
5. Выводы	12
6. Список литературы	13

## 1. Введение

Первый пример синтеза трехкоординированного иода, содержащего, по крайней мере одну связь иод-углерод, был впервые описан немецким химиком Вильгеродтом в 1886 году [1]. К 1914 году, когда он опубликовал монографию [2] было известно уже около 500 таких соединений. Соединения поливалентного иода можно разделить на несколько групп. К первой относятся соединения, соединенные с одним углеродным лигандом ( $RIX_2$ ,  $RIX_4$ ). Их используют для селективного окисления различных органических субстратов. Вторая группа соединений поливалентного иода включает иодониевые соли  $R_2I^+ X^-$ , которые содержат 2 углеродных лиганда [3], [4]. Иодониевые соли не проявляют окислительных свойств, и используются для трансформации одного углеродсодержащего лиганда в нуклеофильный субстрат.

Интерес к соединениям иода (III) вызван схожестью свойств соединений  $I(III)$  и  $Hg(II)$ ,  $Tl(III)$ ,  $Pb(IV)$ , но отсутствием токсичности, присущей тяжелым металлам [5].

В данной работе был осуществлён синтез 4-нитро-4'-метилдифенила по следующей схеме:

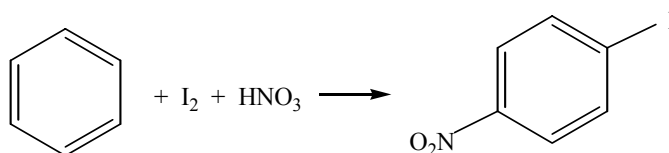


## 2. Обзор литературы

### 2.1. 4-нитроидбензол

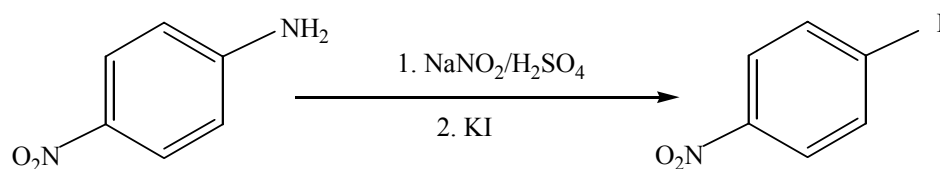
4-нитроидбензол представляет собой желтоватый порошок с  $T_{пл}=171^{\circ}\text{C}$ .

*Получение из бензола, иода и азотной кислоты [6].*



К смеси, состоящей из бензола, иода, уксусной кислоты и тетрахлорида углерода, при нагревании и перемешивании добавляют смесь, состоящую из концентрированных азотной и серной кислот. Реакционную смесь разбавляют водой, выпавший осадок фильтруют, промывают сульфитом натрия, водой, сушат на воздухе. Выход 46%.

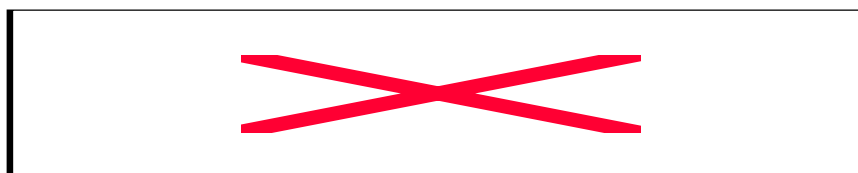
*Получение из 4-нитроанилина [7]*



К смеси концентрированной серной кислоты и 4-нитроанилина при перемешивании и охлаждении ( $0^{\circ}\text{C}$ ) прикапывают раствор нитрита натрия в воде. Раствор фильтруют, фильтрат обрабатывают раствором иодида калия в

воде. Выпавший осадок фильтруют, промывают раствором тиосульфата натрия, водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 64%.

### *Синтез из анилина.*



Параиоданилин можно получить двухстадийным синтезом [8]: к анилину, гидрокарбонату натрия и воде, охлажденной до 12-15°C прибавляют при перемешивании истолченный в порошок иод. Образующийся темный осадок фильтруют, сушат и нагревают с гексаном на водяной бане при 80°C с обратным холодильником в течение 15 минут, затем горячий раствор сливают с осадка в стакан, охлажденный смесью соли и льда. Выпавший бесцветный осадок фильтруют, промывают сульфитом натрия, водой, сушат на воздухе. Выход 75-84%.

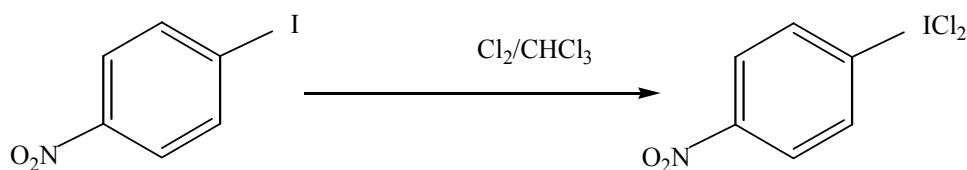
Полученный 4-иоданилин может быть окислен до соответствующего нитропроизводного кислотой Каро ( $H_2SO_5$ ) по методике, аналогичной [9]:

К 4-иоданилину при перемешивании добавляют охлажденную до 0°C надсерную кислоту, после чего перемешивают смесь 2 часа, добавляют персульфат калия, и продолжают перемешивание. Через 2 часа разбавляют реакционную смесь водой и отфильтровывают. После к водной суспензии полученного нитрозопроизводного добавляют дихромат калия, охлаждают до 0°C, и медленно, при перемешивании добавляют концентрированную серную кислоту до тех пор, пока температура не поднялась до 35°C. После этого выдерживают смесь при 50°C в течение 20 минут, добавляют лед и отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают нитроидбензол водой и сушат на воздухе. Выход 55-66%.

## 2.2. 4-нитро(дихлороиодо)бензол

4-нитро(дихлороиодо)бензол представляет собой желто-зеленое кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при 175-176°C.

Наиболее простым методом синтеза арилиодозодихлоридов является обработка арилиодидов элементарным хлором [1],[2],[5],[10]:



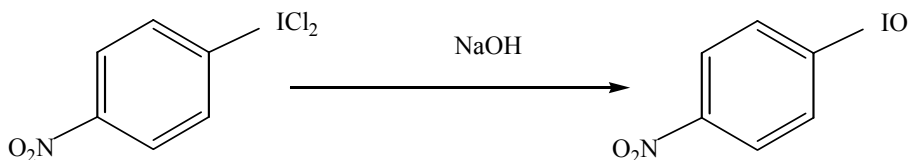
Реакцию обычно проводят, пропуская сухой газообразный хлор, получаемый действием различных окислителей ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ [11],  $\text{KMnO}_4$ [],  $\text{KClO}_3$ [10]) на концентрированную соляную кислоту, через раствор иодпроизводного в среде инертного растворителя ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). По мере протекания реакции арилиодозохлорид, обладающий, как правило, низкой растворимостью, выпадает в осадок. Реакция образования дихлороиодосоединений обратимая, ее сдвигу вправо способствует низкая температура(0-5°C).

В 30-х годах было найдено, что для получения иодозохлоридов можно применять хлористый сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , что позволяет устранить неудобства, возникающие при работе с элементарным хлором.

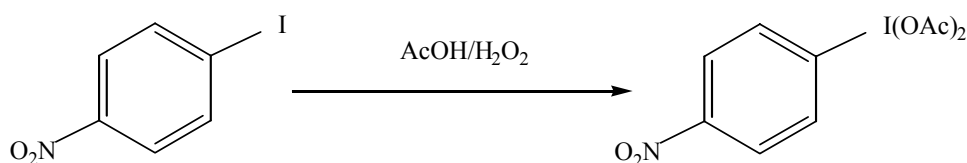
## 2.3. 4-нитроиодозобензол

4-нитроиодозобензол – оранжевое кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при 70°C.

Арилиодозодихлориды под действием щелочных агентов (карбонатов или гидроксидов щелочных металлов) гладко гидролизуются до соответствующих иодозилпроизводных согласно схеме:



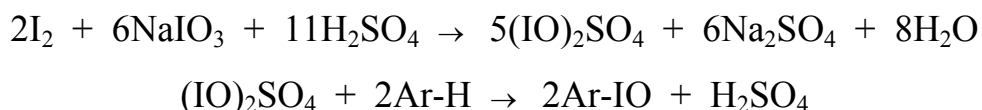
Другой разновидностью данного метода является щелочной гидролиз арилиодозоацетатов, получаемых по схеме:



Кроме того, существует несколько способов, позволяющих получить иодозосоединения непосредственно из арилиодидов. Все эти методы основаны на окислении арилиодидов различными окислителями.

В качестве окислителей используют дымящую азотную кислоту, перманганат калия разбавленной серной кислоте, озон, надуксусную кислоту, персульфат калия [12]. Окислительные методы не нашли широкого применения в практике, поскольку большинство функциональных групп чувствительно к действию этих реагентов и выходы иодозосоединений не превышают суммарных выходов на основе комбинации синтеза и гидролиза иодозилхлоридов.

Иодозосоединения можно приготовить непосредственно из ароматических углеводородов при действии иодилсульфата, получаемого при реакции иода, иодата и серной кислоты [13]:

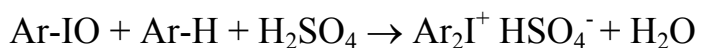


Эта реакция не нашла широкого практического применения, вероятно, из-за трудностей, связанных с приготовлением и использованием иодилсульфата.

#### 2.4. 4-нитро-дифенилиодоний бромид

4-нитро-дифенилиодоний бромид – кристаллическое соединение коричневого цвета с  $T_{пл} = 149^{\circ}\text{C}$ .

Большинство диарилиодониевых солей получают по реакции :



Методика получения иодониевых солей с использованием вышеописанных соединений состоит в следующем [14]: к суспензии бензола и концентрированной серной кислоты при  $-20^{\circ}\text{C}$  и перемешивании добавляют порошок 4-нитроидозобензола. После исчезновения окислительной способности смесь выливают в лед, фильтруют, дважды встряхивают с активированным углем и обрабатывают водным раствором бромида натрия. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и эфиром. Сушат на воздухе. Выход 41%.

#### 2.5. 4-нитро-4'-метилдифенил

Наиболее приемлемым способом получения замещенных биариллов является катализируемая благородными металлами реакция кросс-сочетания. Катализируемая палладием реакция кросс-сочетания между борорганическими соединениями и органическими галогенидами/трифторацетатами или иодониевыми солями является прекрасным методом для создания связи С-С. Наибольшее распространение в



качестве борорганических соединений, используемых в данного рода реакциях, получили борные кислоты. Реакции кросс-сочетания обладают рядом преимуществ, такими как нечувствительность к присутствию воды, толерантность по отношению к широкому кругу функциональных групп и регио- и стерео-специфичность. Кроме того, неорганические продукты не токсичны и легко отделяются.

В данной работе изучалось кросс-сочетание пара-толилборной кислоты и 4-нитродифенилиодоний бромида при катализе солями двухвалентного палладия.

Данную реакцию кросс-сочетания проводят с использованием оснований, в качестве которых применяют [15]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOEt}$ ,  $t\text{-BuOK}$ . Чем более стерически усложнены субстраты, тем больший выход дают более сильные основания.

Реакция кросс-сочетания может быть проведена при комнатной температуре, но она протекает очень медленно, поэтому обычно реакцию смесь нагревают до  $60^\circ\text{-}110^\circ\text{C}$ , особенно если используют стерически затруднённые субстраты.

Катализатор используется в виде  $\text{PdCl}_2$  (0,01M раствор). Достоинством методики [15] является применение катализатора, свободного от фосфониевых лигандов.

В реакции кросс-сочетания возможно использование субстратов как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными группами.

#### Другие методы получения

4-нитро-4'-метилдифенил был выделен из смеси продуктов при взаимодействии 4-метилдифенила с концентрированной азотной кислотой [16], по реакции Гомберга.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. 4-нитроидбензол

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 8,9 мл (0,1 моль, 7,8 г) бензола, 12,7 г (0,05 моль) растертого в порошок иода, 6 мл четыреххлористого углерода и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Затем к этой смеси при нагревании (110°C) в силиконовой бане добавляли в течение часа по каплям смесь, состоящую из 11,7 мл азотной кислоты ( $d=1,14$ ) и 34,5 мл серной кислоты ( $d=1,84$ ). Перемешивание смесь 1 час, после чего реакцию смесь разбавили водой. Выпавший желтый осадок отфильтровали, промыли раствором сульфита натрия, водой, высушили на воздухе и перекристаллизовали из бензола.  $T_{пл}=170^{\circ}\text{C}$ . Выход составил 8,82 г (0,0354 моль) (35%)

Лит. данные:  $T_{пл}=171^{\circ}\text{C}$  [6].

#### 3.2. 4-нитро-(дихлоридо)бензол

В колбе растворили 8,82 г (0,0354 моль) паранитроидбензола в 200 мл хлороформа. Охладили колбу льдом и при перемешивании пропускали сухой газообразный хлор (14,5 г  $\text{KMnO}_4$ , 61 мл  $\text{HCl}$  ( $\omega=36\%$ )) в течение часа. Выпавший желто-зеленый осадок отфильтровали, промыли хлороформом и высушили на воздухе.  $T_{пл}=174^{\circ}\text{C}$  (с разложением). Выход 9,57 г (0,030 моль) (84%).

Лит. данные:  $T_{пл}=175-176^{\circ}\text{C}$  (с разложением) [10].

### 3.3. 4-нитроидозобензол

В ступку, охлаждаемую в бане со льдом, поместили 9,57 г (0,030 моль) 4-нитро-(дихлороидо)бензола, 8,7 г безводного карбоната натрия (0,082 моль) и 20 г мелконаколотого льда. Смесь растирали, пока лед не растаял, после чего добавили 25 мл 5н раствора NaOH и оставили на ночь. Образовавшееся оранжевое вещество отфильтровали, промыли водой, хлороформом и высушили на воздухе.  $T_{пл}=70^{\circ}\text{C}$  (с разложением). Выход 6,97 г (0,0263 моль) (88%).

Лит. данные:  $T_{пл}=78^{\circ}\text{C}$  (с разложением) [8].

### 3.4. 4-нитро-дифенилиодоний бромид.

К 37 мл концентрированной серной кислоты и 4,4 мл бензола при температуре  $-30^{\circ}\text{C}$  при перемешивании добавили 6,97 г (0,0263 моль) порошка 4-нитроидозобензола в течение 20 минут. Реакционная смесь выдерживалась 1 час. После этого исчезла окислительная способность (проба с KI). Затем содержимое колбы вылили в 250 г льда, отфильтровали осадок, раствор дважды встряхнули с активированным углем и обработали раствором 4,87 г бромида натрия в 24,5 мл воды. Осадок промыли водой, эфиром, высушили на воздухе.  $T_{пл}=150^{\circ}\text{C}$ . Выход 4,27 г (0,0105 моль) (10%).

Лит. данные:  $T_{пл}=149^{\circ}\text{C}$  [14].

### 3.5. 4-нитро-4'-метилдифенил.

К сухой смеси паратолилборной кислоты (0,14 г, 0,0011 моль) карбоната калия (0,28 г, 0,0022 моль), 4-нитро-дифенилиодоний бромида (0,38 г, 0,001 моль) в атмосфере аргона прибавили при перемешивании

водный раствор дихлорида палладия (2 мл,  $\omega$  (PdCl<sub>2</sub>)=1%) и постепенно нагревали от комнатной температуры до 80°C до исчезновения толилборной кислоты (6 часов). Затем смесь экстрагировали эфиром (2x20 мл), высушили над сульфатом натрия, отфильтровали и отогнали эфир. T<sub>пл</sub>=140°C [6]. Выход 0,15 г (0,0007 моль) (75%).

Лит. данные: T<sub>пл</sub>=140°C [17].

#### 4. Спектральные характеристики веществ

В органической химии важным является не только синтез того или иного соединения, но и доказательство его структуры. Помимо описанных в литературе констант – температур плавления и кипения, показателя преломления (для жидкостей), методами определения структурных формул (или наличия определенных функциональных групп) являются ИК-спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Ниже приведены ИК спектры всех полученных соединений, а также ПМР спектр конечного продукта.

Вещество	Полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Группа
4-нитроидбензол	830-860	1,4-дизамещение
	1330-1350 1500-1530	Нитро-группа
4-нитро(дихлороидо)бензол	840-860	1,4-дизамещение
	1340-1360 1510-1530	Нитро-группа
4-нитроидозобензол	840-860	1,4-дизамещение
	1340-1360 1520-1530	Нитро-группа
4-нитродифенилиодоний бромид	840-860	1,4-дизамещение
		Нитро-группа
4-нитро-4'-метилдифенил	840-860	1,4-дизамещение
	1340-1360 1510-1530	Нитро-группа

Данные  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра 4-нитро-4'-метилдифенила (растворитель  $\text{CDCl}_3$ , TMS).

Пик, м.д.	Мультиплетность	Количество протонов	Группа
2,44	Синглет	3	$\text{CH}_3$
7,25-8,26	Мультиплет	8	Ar

## 5. Выводы

1. В результате курсовой работы был осуществлен пятистадийный синтез 4-нитро-4'-метилдифенила.с доказательством структуры методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.
2. Структуры всех полученных соединений были доказаны методом молекулярной ИК-спектроскопии. Структура конечного продукта доказана методом ЯМР спектроскопии.

## 5. Список литературы

1. Willgerodt C. // J. Prakt. Chem. 1886. Vol. 33. P. 154.
2. Willgerodt C. Die Organischen Verbindungen mit Mehrerwertigem Iod. Enke, Stuttgart, 1914.
3. Varvoglis A. // Chem. Soc. Revs. 1981. Vol. 10. P. 337.
4. Varvoglis A. // Synthesis. 1984. P. 709.
5. Stang P., Zhdankin V. // Chem. Rev. 1996, Vol. 96, P. 1123.
6. Меркушев Е.Б. Препаративные синтезы иодароматических соединений. Томск. 1985.
7. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Химия. 1974. с. 201.
8. Синтезы Органических Препаратов. II, с. 271.
9. Organic Synthesis. III, P. 334.
10. Krassowska-Swiebocka B., Prokopienko G. // Synlett. 1999. Vol. 9. P. 1410.
11. Sharefkin J.G., Saltzman H. // Anal. Chem. 1960. Vol. 32. P. 996.
12. Banks D.F. // Chem. Rev. 1966. Vol. 66. P. 243.
13. Masson I., Hanby W.E. // J. Chem. Soc. 1968. P. 1699
14. Beringer F.M., Falk R.A. // JACS. 1959. Vol. 81. P. 342.
15. Suzuki A. // J. Organometal. Chem. 1999. V. 576. P. 147.
16. Grieve P., Hey A. // J. Chem. Soc. 1932. P. 1888.
17. Beilsteins handbuch der organischen chemie. 1949. Vol. 5(3), P. 1804