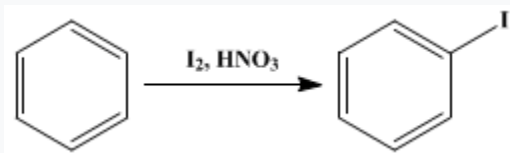


Ιωδοβενζόλιο



Submitted by F. B. Dains and R. Q. Brewster.
Checked by Henry Gilman and J. Robinson.

Σε μια τρίλαιμη φιάλη του 1 λίτρου, εφοδιασμένη με μηχανικό αναδευτήρα, ψυκτήρα και χωνί προσθήκης, τοποθετούνται 127 g (0,5 moles) ιωδίου και 151 mL βενζολίου. Το μείγμα θερμαίνεται στους περίπου 50°C σε υδατόλουτρο και προστίθενται αργά 95 mL νιτρικού οξέος (sp. gr. 1,50) διαμέσου του χωνίου προσθήκης. Ο χρόνος που απαιτείται για την προσθήκη θα πρέπει να είναι περίπου μία ώρα και ένα τέταρτο. Λαμβάνει χώρα άφθονη έκλυση οξειδίων του αζώτου και τα αέρια μεταφέρονται από το άνω άκρο του ψυκτήρα και απορροφώνται μέσω παγίδας αερίου. Η αντίδραση προχωρά ομαλά (Σημείωση 1) και η θερμοκρασία αυξάνεται αργά χωρίς την εφαρμογή θερμότητας μέχρι το μείγμα να βράσει απαλά. Όταν προστεθεί όλο το νιτρικό οξύ, το διάλυμα βράζει για περίπου δεκαπέντε λεπτά. Εάν εξακολουθεί να υπάρχει ιώδιο, θα πρέπει να προστεθεί αργά περισσότερο νιτρικό οξύ στο ζεστό διάλυμα μέχρι να εξαφανιστεί το μωβ χρώμα του ιωδίου και το διάλυμα να γίνει καφέ-κόκκινο.



Το κατώτερο κοκκινωπό ελαιώδες στρώμα διαχωρίζεται, αναμειγνύεται με ίσο όγκο διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 10% και αποστάζεται με υδρατμούς μέχρι να μην περνάει άλλο λάδι. Προς το τέλος της απόσταξης, ένα κίτρινο στερεό αρχίζει να συλλέγεται στον υποδοχέα. Αυτό αποτελείται από νιτροενώσεις, οι οποίες απομακρύνονται με έντονη ανάδευση του ελαίου για περίπου τρεις ώρες με 20 mL

πυκνού υδροχλωρικού οξέος, 300 mL νερού και 200 g ρινισμάτων σιδήρου σε μια φιάλη 2 λίτρων εφοδιασμένη με ψυκτήρα.

Το μείγμα αφήνεται να ψυχθεί και στη συνέχεια διηθείται. Το διήθημα γίνεται σαφώς όξινο με υδροχλωρικό οξύ και αποστάζεται ξανά με υδρατμούς. Το έλαιο που λαμβάνεται έτσι διαχωρίζεται και αποστάζεται υπό κανονική πίεση με τη χρήση κλασματικής στήλης (Σημείωση 2). Το κλάσμα που βράζει στους 180–190° επαναποστάζεται και η καθαρή ένωση συλλέγεται στους 184–186°. Η απόδοση είναι 86–87 τοις εκατό της θεωρητικής (Σημείωση 3).



2. Σημειώσεις

1. Η αντίδραση προχωρά ομαλά χωρίς ανάδευση. Ωστόσο, ο χρόνος προσθήκης μειώνεται κάπως με την ανάδευση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνηθισμένα ελαστικά πώματα. Αν και επηρεάζονται κάπως, αυτό δεν είναι αρκετά σοβαρό για να δικαιολογήσει κάποια ειδική συσκευή. Σε πολύ μεγάλες ποσότητες μπορεί να είναι επιθυμητή η χρήση πωμάτων κατασκευασμένων από αμιαντοχάρτο και υδρύαλο. Ελαστικά πώματα έχουν χρησιμοποιηθεί σε μια ποσότητα πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτήν που περιγράφεται.
2. Ένας καλός διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω μιας τροποποιημένης φιάλης Claisen των 500 cc χωρίς τη χρήση μειωμένης πίεσης.
3. Το ιωδοβενζόλιο που παρασκευάζεται με αυτή τη διαδικασία μπορεί να περιέχει ίχνη νιτροενώσεων. Η δοκιμή για αυτές είναι η αναγωγή ενός δείγματος με χλωριούχο κασσίτερο και υδροχλωρικό οξύ και η επεξεργασία του προκύπτοντος όξινου διαλύματος εν ψυχρώ με ένα διάλυμα νιτρώδους νατρίου. Εάν κατά το βράσιμο του διαλύματος διαπιστωθεί φαινολική οσμή, εξακολουθούν να υπάρχουν

νιτροενώσεις. Μια πιο λεπτή δοκιμή μπορεί να γίνει προσθέτοντας το αναχθέν διάλυμα, μετά από επεξεργασία με νιτρώδες νάτριο, σε ένα αλκαλικό διάλυμα β-ναφθόλης. Μια αζωχρωστική ουσία σχηματίζεται εάν αρχικά υπήρχαν νιτροενώσεις.

3. Συζήτηση

Η διαδικασία που περιγράφεται είναι ουσιαστικά αυτή των Datta και Chatterjee.¹ Οξειδωτικά μέσα εκτός από το νιτρικό οξύ μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή ιωδοβενζολίου από βενζόλιο και ιώδιο, αλλά κανένα από αυτά δεν φαίνεται να είναι τόσο αποτελεσματικό και τόσο βολικό όσο το νιτρικό οξύ. Αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι το ιωδικό οξύ,² το ατμίζον θειικό οξύ,³ το οξειδίο του υδραργύρου,⁴ και ο χλωριούχος σίδηρος.⁵ Μπορεί επίσης να παρασκευαστεί με την αντίδραση διαζώτωσης από ανιλίνη.⁶

Βιβλιογραφία

1. Datta and Chatterjee, J. Am. Chem. Soc. **39**, 437 (1917).
2. Kekulé, Ann. **137**, 162 (1866); Klages and Liecke, J. prakt. Chem. (2) **61**, 311 (1900).
3. Rupp, Ber. **29**, 1629 (1896); Neumann, Ann. **241**, 84 (1887).
4. Weselsky, Ann. **174**, 99 (1874).
5. Meyer, Ann. **231**, 195 (1885); J. prakt. Chem. (2) **34**, 504 (1886).
6. Griess, Jahresber. 477 (1866); Org. Syn. **19**, 55.