

Ф. Г. Хайрутдинов, Р. З. Гильманов, В. Г. Никитин,  
В. В. Головин, Е. А. Николаев, Н. А. Залялов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИТРОФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ

*Ключевые слова:* фенилгидроксиламин, окисление, ацилирование, бензофуороксан, циклизация.

*Рассмотрены результаты исследований по изучению свойств 2,4,6-тринитрофенилгидроксиламина: отношение к кислотам, щелочам и ацилирующим агентам. Показано, что он обладает кислотными свойствами, образуя быстрогорящие соли. Взаимодействие тринитрофенилгидроксиламина с пикрилхлоридом завершается образованием динитробензофуороксана.*

*Keywords:* phenylhydroxylamine, oxidation, acylation, benzofuroxanes, cyclization.

*The results of studies on the properties of 2,4,6-trinitrophenylhydroxylamine: relation to acids, alkalis and acylating agents. It is shown that it has acidic properties fast burning forming salts. Interaction with trinitrophenylhydroxylamine with pikrilchlorid culminates in the formation dinitrobenzofuroxan.*

Ароматические производные гидроксиламина широко используются как исходные продукты для получения соответствующих нитро- и нитрозосоединений [1,2], которые применяются в качестве биологически активных веществ, химических средств защиты растений и энергонасыщенных материалов [3,4]. Однако нитро- и, в частности, тринитрофенилпроизводные гидроксиламина изучены слабо. Лишь в последние годы «родоначальник» этого ряда – 2,4,6-тринитро-фенилгидроксиламин (ТНФГ) стал доступным соединением благодаря работам кафедры ХТОСА КНИТУ [5]. Синтез 2,4,6-тринитро-фенилгидроксиламина (ТНФГ) впервые осуществлен Михаэлем и Броуном взаимодействием тринитрофенетола с гидроксиламином [1]. Шарнин с сотрудниками разработали способ получения ТНФГ исходя из пикрилхлорида и гидроксиламина. Ими же показано [5], что при обработке концентрированной азотной кислотой ТНФГ окисляется до тринитронитрозобензола.

Нами изучено отношение ТНФГ к концентрированной серной кислоте. Опыт показал, что при комнатной температуре ТНФГ не подвергается изменениям при выдержках до 6 часов. Нагревание же растворов ТНФГ в серной кислоте при 90-95°C приводит к изменениям окраски смеси: светло желтый раствор сначала приобретает зеленый цвет, переходящий затем в красно-коричневый. Более подробное изучение этой реакции показало, что зеленый цвет раствора соответствует образованию тринитронитрозобензола: после остановки реакции охлаждением и выливанием смеси в воду он выделяется в смеси с 2,4,6-тринитроанилином в виде зеленых кристаллов с 60% выходом. После 25минутного нагревания раствора ТНФГ в серной кислоте при 90-95°C образуется сложная смесь, не содержащая тринитронитрозобензола. Из компонентов смеси удалось идентифицировать лишь 2,4,6-тринитроанилин, 4,6-динитробензофуороксан и следы исходного продукта.

Соляная кислота при 20-25°C не взаимодействует с ТНФГ. Нагревание растворов его в соляной кислоте завершается образованием пикрамида и неидентифицированных смолообразных веществ. Аналогичная картина наблюдается и при взаимо-

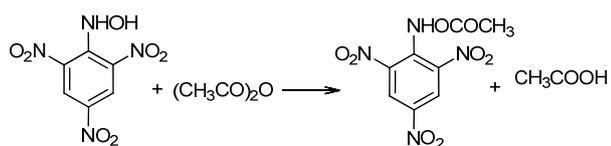
действии ТНФГ с уксусной кислотой. Результаты взаимодействия ТНФГ с кислотами свидетельствует о том, что в отличие от незамещенного фенилгидроксиламина, ТНФГ не образует соли с кислотами и для него не наблюдается характерная для фенилгидроксиламина реакция образования аминифенолов при действии соляной кислоты [6]. Примечательным является факт образования нитрозосоединения в среде серной кислоты, обладающей весьма низким окислительным потенциалом.

Как и следовало ожидать, при действии органических и неорганических оснований ТНФГ образует соли. Так, при смешении спиртовых растворов калиевой и натриевой щелочи с ТНФГ смесь приобретает темный цвет и из раствора выпадают кристаллы соответствующей соли. Пропусканием газообразного аммиака через спиртовой раствор ТНФГ синтезирована аммиачная соль. Полученные соли представляют собой черные мелкие кристаллы, нерастворимые в спирте, хорошо растворимые в воде. При нагревании в капилляре они разлагаются со взрывом.

Из солей ТНФГ с органическими основаниями нами синтезированы пиридиновые и анилиновые соли. Они характеризуются повышенной растворимостью в спирте, поэтому выделение их из реакционной смеси осуществляется высаживанием эфиром. Строение солей доказано ИК-спектроскопическим методом, состав – по данным элементного анализа. Выходы и характеристики полученных солей приведены в экспериментальной части. Легкость солеобразования в ТНФГ свидетельствует о достаточно «кислом» характере водорода, обусловленным влиянием нитрогрупп. Вместе с тем интересно проследить отношение ТНФГ к электрофильным реагентам, таким как ацетилхлорид, бензоилхлорид и пикрилхлорид. Потеря нуклеофильности атома азота и кислорода должна, по видимому, затруднять реакции такого рода.

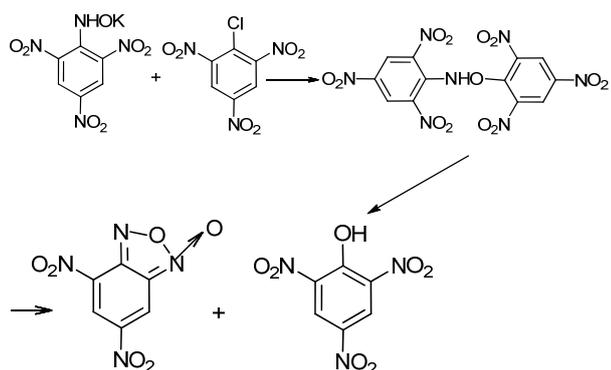
Опыт показал, что взаимодействие ацетилхлорида с калиевой солью ТНФГ в среде этанола в течение 10 часов при комнатной температуре завершается образованием О-ацетилтринитрофенилгидроксиламина. Это же соединение

образуется при нагревании ТНФГ с уксусным ангидридом при 60-65°C в течение часа.



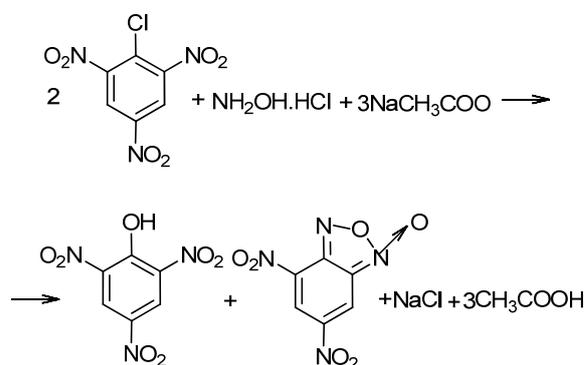
С такой же легкостью протекает взаимодействие калиевой соли ТНФГ с бензоилхлоридом. Продукты реакции, температуры плавления и условия их синтез приведены в экспериментальной части.

Неожиданные результаты получились при изучении взаимодействия калиевой соли ТНФГ с пикрилхлоридом. За десятичасовую выдержку при комнатной температуре, или при нагревании в течение одного часа в спиртовой среде, реакция завершается образованием 4,6-динитробензофуорксана (ДНБФ). Выход ДНБФ, на взятый для реакции пикрилхлорид, составляет 48-50% от теории. Изменение температуры, времени выдержки и соотношения реагентов не приводили к повышению выхода ДНБФ. Анализ водно-спиртового маточника показал, что наряду с ДНБФ в реакции образуется пикриновая кислота. Полученные результаты позволяют предположить следующую схему превращений.



Полученный результат представляет интерес как безазидный метод получения ДНБФ. С целью упрощения метода нами рассматривалась возможность прямого синтеза ДНБФ исходя из пикрилхлорида и гидроксиламина без выделения промежуточного ТНФГ. Опыты показали, что в зависимости от условий взаимодействия завершается образованием либо ТНФГ, либо ДНБФ. При создании в реакционной смеси постоянного избытка гидроксиламина, согласно методике [5], продуктом реакции является ТНФГ. В условиях, обеспечивающих избыток пикрилхлорида и в присутствии основного реагента, реакция между гидроксиламином и пикрилхлоридом завершается получением ДНБФ и пикриновой кислоты. По всей вероятности, образовавшийся в первоначальный момент ТНФГ в присутствии свободного основания гидроксиламина реагирует с пикрилхлоридом, реализуя приведенную выше схему. В качестве оснований были использованы КОН, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, триэтиламин в количествах, обеспечивающих превращение ТНФГ в

соль. В каждом из этих случаев результат реакции остается неизменным: с 45-49% выходом образуется ДНБФ. Суммарная схема превращения при использовании гидрохлорида гидроксиламина и ацетата натрия выражается следующим уравнением:



Оптимальным является мольное соотношение пикрилхлорида к основанию 1:1,5. В случае избытка гидроксиламина наблюдается образование солей ДНБФ. Следует отметить, что в синтезе ДНБФ нет необходимости в выделении ТНФГ. Кроме того при использовании в качестве исходных веществ калиевой соли ТНФГ и пикрилхлорида ДНБФ получается более высокой степени чистоты.

### Экспериментальная часть

**2,4,6-Тринитрофенилгидроксиламин.** К 4,2 г (0,06 моль) солянокислого гидроксиламина, растворенного в 18 мл метанола, приливали при охлаждении раствор 3,36 г (0,06 моль) едкого кали в 11 мл метанола. Перемешивали реакционную смесь 15 минут и выпавший при этом хлористый калий отфильтровывали. К полученному раствору свободного основания гидроксиламина при 20°C присыпали небольшими порциями 2,47 г (0,01 моль) пикрилхлорида. После окончания дозировки выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре 15 минут. Затем массу охлаждали до 10-12°C, выливали в 150 мл холодной воды и подкисляли соляной кислотой до 4-5единиц pH. Образовавшиеся кристаллы ТНФГ отфильтровали, выход 2,1 г (84% от теории), T<sub>пл</sub> 98-101°C (метанол-вода), лит. данные [1] 98-103°C.

**О-Ацетил-2,4,6-тринитрофенил-гидроксиламин.** 2,44 г (0,01 моль) 2,4,6-тринитрофенилгидроксиламина поместили в 25 мл уксусного ангидрида и постепенно нагрели до закипания полученной смеси. Затем выдержали при кипении 15 минут и охладив вылили в 50 мл холодной воды. По мере перемешивания выпадал в осадок ацетильное производное ТНФГ. Его выделили фильтрованием, промывали до нейтральных вод и высушили. Выход 2,63 г (92% от теории), T<sub>пл</sub> 122-123°C (этанол). Найдено %: С 33,67; N 19,55; Н 2,0. С<sub>8</sub>Н<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О<sub>6</sub>. Вычислено %: С 33,57; N 19,58; Н 2,1. ИК спектр, см<sup>-1</sup> (в вазелиновом масле): 1420, 1520, 1785, 3290.

**О-Бензоил-2,4,6-тринитрофенил-гидроксиламин.** 2,44 г (0,01 моль) 2,4,6-тринитрофенилгидроксиламина растворили в 40 мл 10% раствора едкого кали и добавляли в полученный

раствор 5 мл хлористого бензоила. Содержимое колбы встряхивают в течение 40 минут. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывали, промыли водой, высушили. Выход бензоильного производного составляет 2,78 г (80% от теории),  $T_{пл}$  147-149°C (этанол). Найдено %: С 43,61; N 16,01; H 2,32.  $C_{13}H_8N_4O_8$ . Вычислено %: С 43,83; N 16,09; H 2,30. ИК спектр,  $cm^{-1}$  (в вазелиновом масле): 1434, 1530, 1786, 3282.

#### 4,6-Динитробензофуроксан

А) Получали взаимодействием 4,95 г (0,02 моль) пикрилхлорида с 6,2 г (0,02 моль) калиевой соли 2,4,6-тринитрофенилгидроксиламина в 30 мл метанола при 45-50°C в течение 1,5 часов. Затем массу выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровали, промывали водой и высушили. Выход 4,4 г,  $T_{пл}$  173-174°C (этанол). Лит. данные [7] 174°C.

Б) В 30 мл метанола при 45-50°C растворяли 4,95 г (0,02 моль) пикрилхлорида и 1,4 г (0,02 моль) гидрохлорида гидроксиламина. Затем в полученный раствор при той же температуре присыпали небольшими порциями 4,1 г (0,03 моль) ацетата натрия трехводного. По окончании дозировки реакционную смесь перемешивали в течении часа при 45-50°C и после охлаждения до 10-15°C отделяли фильтрованием выпавший в осадок 4,6-динитро-

бензофуроксан, промывали водой, высушили. Выход сырца 2,19 г (49,4 %),  $T_{пл}$  165-166°C.; после очистки перекристаллизацией из смеси метанол- $CCl_4$   $T_{пл}$  173°C.

#### Литература

1. Е.Ю. Беляев, Б.В. Гидаспов. *Ароматические нитрозо-соединения*. Химия, Москва, 1989. С.92
2. Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов, Т.Б. Гильманова, Ф.Г. Хайрутдинов, *Вестник Казан.технол. ун-та*, **15**, 13, 59-60 (2012).
3. Ф.Г. Хайрутдинов, Р.З. Гильманов, В.Г. Никитин, Е.А. Николаев, *Вестник Казан.технол. ун-та*, **15**, 12, 32-33 (2012).
4. К.И. Пашкевич, И.Е. Филатов, Г.Л. Русинов, Ю.М. Беликова, *X Всесоюзное совещание по химии нитросоединений*, Черноголовка, 15-16 декабря 1989. С.54.
5. Ф.Г. Хайрутдинов, В.В. Головин, Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов, *Всероссийская научно-техническая конференция «Успехи в специальной химии и химической технологии»*, Москва, 10-11 июня 2011. С.171-173.
6. В.Я. Самаренко, О.Б. Щенникова. *Химическая технология лекарственных субстанций*. СПФХА, Санкт-Петербург, 2010, С.196-197.
7. Л.И. Хмельницкий, С.С. Новиков, Т.И. Годовикова. *Химия фуроксанов. Строение и синтез*. Наука, Москва, 1981. С.278.

© **Ф. Г. Хайрутдинов** - канд. хим. наук, доцент каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ; **Р. З. Гильманов** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ, [xtoca@kstu.ru](mailto:xtoca@kstu.ru); **В. Г. Никитин** - д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **В. В. Головин** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры; **Е. А. Николаев** – асп. той же кафедры; **Н. А. Залялов** – студент той же кафедры.