

Л. В. Спатлова, А. Н. Хузиахметова, Л. М. Юсупова,
З. Н. Бикмухаметова

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ 5,7-ДИХЛОРО-4,6-ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

Ключевые слова: динитробензофуоксан, трихлоронитробензол, трихлороанилин, биологически активные соединения.

Приведены результаты способа получения 2,4,6-трихлоронитробензола- исходного сырья для синтеза 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуоксана. Установлено влияние концентрации азотной кислоты на выход и качество 2,4,6-трихлоронитробензола. Выявлены оптимальные параметры.

Keywords: dinitrobenzofuroksan, trichloronitrobenzene, trichloraniline, biological activity.

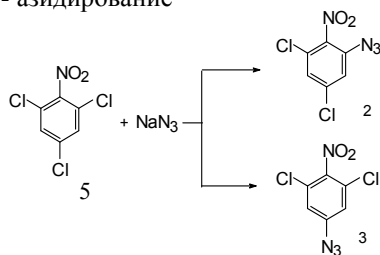
Results of a way of receiving 2,4,6- trichloronitrobenzene - initial raw materials for synthesis of 5,7-dichloro-4,6-dinitrobenzofuroksana are given. Influence of concentration of nitric acid on an exit and quality of 2,4,6-trichloronitrobenzene is established. Optimum parameters are revealed.

В литературе показано, что ряд производных бензофуоксана обладают биологической активностью. Известна их антибактериальная и антигрибковая активность. Некоторые бензофуоксаны запатентованы как алгициды и инсектициды. Имеются сообщения о применении бензофуоксановых соединений в качестве сосудорасширяющих препаратов [3,4,5]. Это данные позволяют рассматривать их как один из перспективных классов соединений, для синтеза биологически активных веществ [6,7].

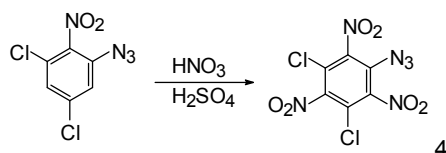
Авторами [1] был получен активный субстрат - 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуоксан. Высокая реакционная способность данного соединения [2] в реакции нуклеофильного замещения позволяет надеяться на успешный синтез целого ряда новых биологически активных 5,7-бифункциональных производных 4,6-динитробензофуоксана.

Синтез 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуоксана осуществляется исходя из 2, 4, 6-трихлоронитробензола в три стадии:

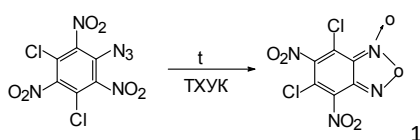
- азидирование



- нитрование

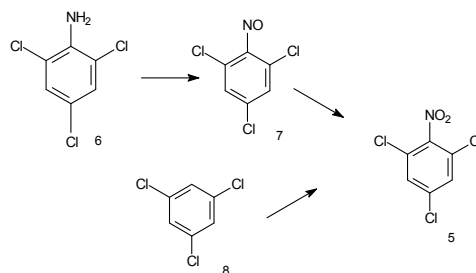


- термоциклизация

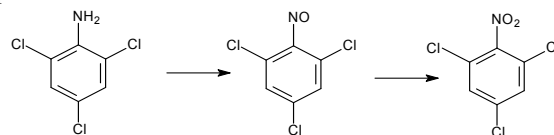


Для получения 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофуоксана (1) основным продуктом является 2,4,6-трихлоронитробензол (5), поэтому к нему предъявляются особые требования: он должен быть химически чистым - без примесей. Целью работы является усовершенствование способа получения - 2,4,6-трихлоронитробензола - исходного сырья в синтезе 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуоксана.

В работе нами был рассмотрен путь синтеза 2,4,6-трихлоронитробензола (5) из 2,4,6-трихлороанилина (6) и 2,4,6-трихлорбензола (8) по схеме:



Первый путь синтеза 2,4,6-трихлоронитробензола состоит из стадии окисления 2,4,6-трихлороанилина до 2,4,6-трихлорнитрозобензола с дальнейшим его окислением до 2,4,6-трихлоронитробензола по схеме:



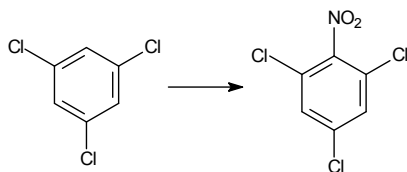
Окисление до 2,4,6-трихлорнитрозобензола из 2,4,6-трихлороанилина проводили 30%-ной перекисью водорода, при температуре 35-40⁰С в течение 10 часов. Выход 2,4,6-трихлорнитрозобензола составил 89%, $T_{пл}$ 137-140⁰С; ИК-спектр, см^{-1} : 1640 (бензольное кольцо), 730(C-Cl), 1568(-N=O), 640($\text{C}_{арен}\text{-H}$); на хроматограмме 2 пика: продукт реакции - 2,4,6-трихлоронитрозобензол и исходное сырье - 2,4,6-трихлороанилин. По элементному анализу найдено: C=34,67%, H=0,5 %, N=0,8%. Анализ ДСК показал $T_{пл}$ =136,94-139,25⁰С, вершина пика имеет «размытый» характер; убыль массы по ТГА составил 18,03% при 91,01⁰С по причине разложения примеси - 2,4,6-трихлороанилина.

Для очистки 2,4,6-трихлоронитрозобензола была проведена двойная кристаллизация соединения. В качестве растворителя был применен ИПС. После очистки $T_{пл}$ составила 141-142 $^{\circ}$ C, ИК-спектр, $см^{-1}$: 1635(бензольное кольцо), 732,74(C-Cl), 1570(-N=O), 640($C_{арен}$ -H); на хроматограмме 1 пик. По элементному анализу найдено: C=34,2%, H=0,94%, N=0,48%. Анализ ДСК (ТГА, ДТА) показал $T_{пл}$ =140,96-141,97 $^{\circ}$ C, острая вершина пика; убыль массы при 91,99 $^{\circ}$ C на 7,15%.

Далее 2,4,6-трихлоронитрозобензол окислили до 2,4,6-трихлоронитробензола азотной кислотой (94%) при температуре 60-65 $^{\circ}$ C в течение 2 часов. Получили продукт коричневого цвета. Выход составил 85%. $T_{пл}$ ТХНБ=67-69 $^{\circ}$ C; ИК-спектр, $см^{-1}$: 1640(бензольное кольцо), 730(C-Cl), 660,53($C_{арен}$ -H), 1538(NO $_2$); на хроматограмме 2 пика, что свидетельствует о наличии примеси. По элементному анализу вычислено: C=31,78%, H=0,88%, N=6,18%; найдено: C=31,69%, H=0,65%, N=6,17%. Анализ ДТА указал на $T_{пл}$ =67,4-70,34 $^{\circ}$ C (острая вершина пика), при 124,83 $^{\circ}$ C-ном нагревании наблюдается 52,82%-ная убыль массы. Это говорит о термической неустойчивости ТХНБ.

Таким образом 2,4,6-трихлоронитробензол из 2,4,6-трихлороанилина получается с побочными продуктами.

Второй путь синтеза заключается в получении 2,4,6-трихлоронитробензола из 2,4,6-трихлоробензола по схеме:



2,4,6-Трихлоробензол нитровали в концентрированной азотной кислоте при температуре 60-65 $^{\circ}$ C, в течение 30 минут. Получили рассыпчатый порошок бело-кремового цвета. Исследование полученного продукта показало, что образование побочных продуктов не наблюдается. В качестве примеси методом ТСХ был идентифицирован недонитрованный исходный 2,4,6-трихлоробензол. Выход 2,4,6-трихлоронитробензола составил 56%. $T_{пл}$ =73-75 $^{\circ}$ C; ИК-спектр, $см^{-1}$: 1620 (бензольное кольцо), 729,44(C-Cl), 630($C_{арен}$ -H), характерным является появление пика нитрогруппы, который отсутствует в ИК-спектре 2,4,6-трихлоробензола - 1531(NO $_2$); на хроматограмме 2 пика, один из которых определили как недонитрованный 2,4,6-трихлоробензол. По элементному анализу вычислено: C=31,78%, H=0,88%, N=6,18%; найдено: C=31,78%, H=1%, N=6,13%. Анализ ДСК-ТГА— $T_{пл}$ =73,03-75,93 $^{\circ}$ C, «размытая» вершина пика, убыль массы составила 48,48% при нагревании в 128,82 $^{\circ}$ C.

После оптимизации реакции нитрования был получен 2,4,6-трихлоронитробензол: $T_{пл}$ = 69,5-70,5 $^{\circ}$ C; ИК-спектр, $см^{-1}$: 1635 (бензольное кольцо), 733,71(C-Cl), 640($C_{арен}$ -H), 1530(NO $_2$); на хроматограмме 1 пик. Выход 91%. Элементный анализ показал содержание C=31,77%, H=0,89%, N=6,2%. Анализ ДСК-ТГА выявил $T_{пл}$ =69,81-69,96 $^{\circ}$ C, острая

вершина пика, убыль массы на 48,17% при 128,53 $^{\circ}$ C-ном нагревании.

Таким образом, сравнивая 2 пути синтеза 2,4,6-трихлоронитробензола с использованием в качестве исходного продукта 2,4,6-трихлороанилина ведет к образованию примесей и побочных продуктов в ходе реакций. Данные побочные продукты и примеси неизбежно приводят к изменению свойств и к низкому выходу конечного целевого продукта- 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуросана, чего не наблюдается при использовании 2,4,6-трихлоробензола - как исходного соединения. Кроме того синтез 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуросана из 2,4,6-трихлоробензола на одну стадию короче, что тоже является немаловажным в химической промышленности.

Экспериментальная часть

Синтез 2,4,6-трихлоронитрозобензола

В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, последовательно приливали 100 мл уксусной кислоты, 30 мл 30%-ной перекиси водорода, 5 мл серной кислоты при температуре 20 $^{\circ}$ C. Затем присыпали 10 г (0,05M) ТХА. Реакционную массу при перемешивании нагревали до 35-40 $^{\circ}$ C и при этой температуре выдерживали в течении 10 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой.

Синтез 2,4,6-трихлоронитробензола

В реакционную колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром заливали 7 мл концентрированную азотную кислоту (94%), при охлаждении и перемешивании добавляли 7 г (0,03M) трихлоронитрозобензола с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25-30 $^{\circ}$ C. После окончания дозировки температуру реакционной массы поднимали до 60-70 $^{\circ}$ C и при этой температуре выдерживали 2 часа. Продукт реакции выделяли высаживанием в воду. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции.

Синтез 2,4,6-трихлоронитробензола из 2,4,6-трихлоробензола

В реакционную колбу заливали 8 мл концентрированной азотной кислоты, при охлаждении и перемешивании добавляли 5г 2,4,6-трихлоробензола (0,03M). После окончания дозировки температуру реакционной массы поднимали до 60-65 $^{\circ}$ C и при этой температуре выдерживали 30 минут. Продукт реакции выделяли высаживаем в толченый лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Получили рассыпчатый порошок бело-кремового цвета.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре UR-20 (Германия) в интервале 400 – 4000 $см^{-1}$ при комнатной температуре. Кристаллические образцы исследовались в виде таблетки с порошком KBr. Жидкостную хроматографию проводили на хроматографе с насосом высокого давления High pressure pump 5001 (HPP 5001) (Чехия). Рабочее давление насоса составило 8,5 МПа, температу-

ра термостата +20⁰С, ультрафиолетовый детектор в 254 нм длины волны, тип колонки – сепарон GXC, 7мкм., наполнитель – силикагель; подвижная фаза – ИПС. Для элементного анализа применялся прибор элементный анализатор EuroVector EA3000 (Италия). Температура сжигания 1100⁰С, газ-носитель – гелий. Анализ ДСК (ТГА-ДТА) проводили на системе термического анализа METTLER TOLEDO (Швейцария) в интервале температур от 25 до 150⁰С в атмосфере воздуха, скорость протекавшего воздуха через прибор составил 15 см³/мин. Скорость нагрева – 10⁰/мин. Температуру плавления продуктов реакций отмеряли на сернокислотном блоке. Полноту протекания реакций контролировали методом

ТСХ на пластинках Sorbfil (Россия) в среде гексан-хлороформ (8:2).

Литература

1. Л.В. Спатлова, Л.М. Юсупова Вестник КГТУ, №19, 49 (2011).
2. Л.В. Спатлова, Л.М. Юсупова Вестник КГТУ, №19, 29 (2011).
3. Tappi G., Forni P.V. Chem.Abstr., **45**, 9804f(1951).
4. Tappi G., Forni P.V. Chem.Abstr., **44**, 9103i(1950).
5. Tappi G., Forni P.V. Chem.Abstr., **45**, 9804c(1951).
6. Салахова А.С. Дисс. кан. хим. наук, Казань, КГТУ, 1999. с.126.
7. Л.М. Юсупова, Л.В. Спатлова Вестник КГТУ, №3, Т17, 29 (2014).

© Л. В. Спатлова – канд. хим. наук, доц. каф. оборудование химических заводов КНИТУ, lidanet@inbox.ru; А. Н. Хузиахметова – асп. каф. химии и технологии органических соединений азота КНИТУ; Л. М. Юсупова – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; З. Н. Бикмухаметова – студ. той же кафедры.

© L. V. Spatlova - associate professor of the department of the equipment of the chemical plants KNRTU, lidanet@inbox.ru; A. N. Huziakhmetova - the graduate student of the department of the chemistry and the technology of the organic compounds of nitrogen KNRTU; L. M. Yusupova - Prof., Kazan National Research Technological University; Z. N. Bikmukhametova - student of the department of the equipment of the chemical plants KNRTU.