

Ароматические производные гидрок-силамина 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 гидроксилана изучены слабо. Лишь в последние годы «родоначальник» этого ряда – 2,4,6-тринитро-фенилгидроксилан (ТНФГ) стал доступным соединением благодаря работам кафедры ХТОСА КНИТУ [5]. Синтез 2,4,6-тринитро-фенилгидроксилана (ТНФГ) впервые осуществлен Михаэлем и Броуном взаимодействием тринитрофенетолла с гидроксиланом [1]. Шарнин с сотрудниками разработали способ получения ТНФГ исходя из пикрилхлорида и гидроксилана. Ими же показано [5], что при обработке концентрированной азотной кислотой ТНФГ окисляется до тринитронитрозобензола. Нами изучено отношение ТНФГ к концентрированной серной кислоте. Опыты показали, 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-динитробензофуроксан 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 взаимодействии ТНФГ с уксусной кислотой. Результаты взаимодействия ТНФГ с кислотами свидетельствуют о том, что в отличие от незамещенного фенилгидроксилана, ТНФГ не образует соли с кислотами и для него не наблюдается характерная для фенилгидроксилана 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. Опыты показали, что взаимодействие ацетилхлорида с калиевой солью ТНФГ в среде этанола в течение 10 часов при комнатной температуре завершается образованием О-ацетил-тринитрофенилгидроксиламина. 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-динитробензофуросана (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 взаимодействие 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, NaHCO₃, CH₃COONa, 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 гидроксилamina и ацетата натрия выражается следующим уравнением: Оптимальным является мольное соотношение пикрилхлорида к основанию 1:1,5. В случае избытка гидроксилamina 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-

Тринитрофенилгидроксилamin. К 4,2 г (0,06 моль) солянокислого гидроксилamina, растворённого 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 гидроксилamina 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 4-5 единиц pH.

Образовавшиеся кристаллы ТНФГ отфильтровывали, выход 2,1 г (84% от теории), Тпл 98-101°C (метанол-вода), лит. данные [1] 98-103°C. О-Ацетил-2,4,6-тринитрофенил-гидроксилamin. 2,44 г (0,01 моль) 2,4,6-тринитрофенилгидроксилamina 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), Тпл 122-123°C (этанол). Найдено %: С 33,67; N 19,55; H 2,0. C₈H₆N₄O₆. Вычислено %: С 33,57; N 19,58; H 2,1. ИК спектр, см⁻¹ (в вазелиновом масле): 1420, 1520, 1785, 3290. О-Бензоил-2,4,6-тринитрофенил-гидроксилamin. 2,44 г (0,01 моль) 2,4,6-тринитрофенилгидроксилamina растворили в 40 мл 10% раствора едкого калий 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), Тпл 147-149°C (этанол). Найдено %: С 43,61; N 16,01; H 2,32. C₁₃H₈N₄O₈. Вычислено %: С 43,83; N 16,09; H 2,30. ИК спектр, см⁻¹ (в вазелиновом масле): 1434, 1530, 1786, 3282. 4,6-Динитробензофуросан А) Получали взаимодействием 4,95 г (0,02 моль) пикрилхлорида с 6,2 г (0,02 моль) калиевой соли 2,4,6-тринитрофенилгидроксилamina в 30 мл метанола при 45-50°C в течение 1,5 часов. Затем массу выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушили. Выход 4,4 г, Тпл 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 %), Тпл. 165-166°C.; после очистки перекристаллизацией из смеси метанол-CCl₄ Тпл 173°C.